



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
CAMPUS GUANAJUATO

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS PARA OXIDACIÓN DE
COMPUESTOS TÓXICOS EN AGUAS RESIDUALES”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NANOMATERIALES**

**QUE PRESENTA:
GORETTI LÓPEZ DE LARA NÚÑEZ
CON NUA:138254**

**DIRECTORAS:
DRA. BEATRIZ RUIZ CAMACHO
DRA. CLAUDIA MARTÍNEZ GOMEZ**

Guanajuato, Gto.

Agosto 2024



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
CAMPUS GUANAJUATO

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS PARA OXIDACIÓN DE
COMPUESTOS TÓXICOS EN AGUAS RESIDUALES”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NANOMATERIALES**

**QUE PRESENTA:
GORETTI LÓPEZ DE LARA NÚÑEZ
CON NUA:138254**

**DIRECTORAS:
DRA. BEATRIZ RUIZ CAMACHO
DRA. CLAUDIA MARTÍNEZ GOMEZ**

SINODALES TITULARES:

DRA. ROSALBA FUENTES RAMÍREZ (UG)

DRA. ESTHELA RAMOS RAMIREZ (UG)

DR. ALEJANDRO PEREZ LARIOS (U de G)

SINODAL SUPLENTE:

DRA. ADRIANA MEDINA RAMIREZ (UG)

Guanajuato, Gto.

Agosto 2024

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONACYT) por la beca otorgada, la cual hizo posible la realización de este proyecto, con el CVU: 1233345.

Agradezco sinceramente a la Universidad de Guanajuato, en especial a la División de Ciencias Naturales y Exactas, por brindarme la oportunidad de cursar la maestría y por las facilidades otorgadas para llevar a cabo las pruebas experimentales de esta tesis en sus instalaciones.

Asimismo, deseo extender mi gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, y al Laboratorio de Física Aplicada de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa Méndez (DAM JM), donde también se realizaron pruebas cruciales para el desarrollo de este proyecto.

A las directoras de tesis y a las sinodales, les agradezco profundamente por su invaluable apoyo, orientación y dedicación a lo largo de este proceso.

Finalmente, expreso mi más sincero agradecimiento a mi familia por su incondicional apoyo y comprensión durante todo este camino.

Gracias a todos por hacer posible la culminación de esta etapa de mi formación académica.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| Resumen..... | I |
| 1. Introducción..... | 1 |
| 2. Antecedentes | 5 |
| 2.1 Contaminación del agua por colorantes: impacto y alcance de su uso industrial. .. | 5 |
| 2.2 Azul de metileno..... | 5 |
| 2.3 Fotodegradación del azul de metileno..... | 9 |
| 2.4 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea..... | 11 |
| 2.5 Oxido de Titanio (TiO ₂) | 17 |
| 2.6 Materiales de carbono | 19 |
| 2.7 Antecedentes de Óxidos semiconductores soportados en carbono utilizados para fotocatalisis..... | 23 |
| 2.8 Técnicas de caracterización y seguimiento de la degradación fotocatalítica | 26 |
| 2.8.1 Análisis termogravimétrico (TGA)..... | 26 |
| 2.8.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) | 27 |
| 2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)..... | 28 |
| 2.8.3 Espectroscopia infrarroja (IR)..... | 30 |
| 2.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 31 |
| 2.8.5 Fisorción de nitrógeno..... | 33 |
| 2.9 Técnicas para la evaluación fotoelectrocatalítica..... | 37 |
| 2.9.1 Voltametría Cíclica..... | 37 |
| 2.9.2 Voltametría Lineal | 40 |
| 2.9.2.1 Reacción de evolución de oxígeno (REO)..... | 41 |
| 2.9.2.2 Reacción de evolución de Hidrógeno (REH) | 42 |
| 2.9.3 Impedancia (EIS) | 44 |
| 3. Justificación..... | 47 |
| 4. Hipótesis..... | 47 |
| 5. Objetivo general | 47 |
| 6. Objetivos específicos | 47 |
| 7. Metodología experimental..... | 48 |
| 7.1 Síntesis de los materiales | 48 |
| 7.2 Fotodegradación de azul de metileno (AM)..... | 49 |
| 7.3 Caracterización fisicoquímica | 50 |
| 7.4 Evaluación Electroquímica..... | 51 |
| 8. Resultados de caracterización fisicoquímica y fotodegradación | 53 |

| | |
|---|----|
| 9. Resultados de propiedades electrocatalíticas | 69 |
| 10. Conclusiones..... | 90 |
| 11. Perspectivas de la investigación..... | 91 |
| 12. Calendario de actividades..... | 92 |
| 13. Referencias bibliográficas..... | 94 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Distribución del agua en el mundo [3]. | 2 |
| Figura 2. Estructura del Azul de Metileno. | 6 |
| Figura 3. Estado oxidado y reducido del Azul de Metileno [10]. | 6 |
| Figura 4. Probables pasos de reacción de la degradación fotocatalítica de azul de metileno [19], [20]. | 10 |
| Figura 5. Vía propuesta de degradación de MB durante el proceso fotocatalítico [21]. | 11 |
| Figura 6. Transferencia de carga a través de la interfaz de semiconductores. | 13 |
| Figura 7. Brechas de banda y posiciones de banda de diferentes semiconductores [24]. | 17 |
| Figura 8. Estructuras cristalinas de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c) [29]. | 18 |
| Figura 9. Materiales de carbono para fotocatalizadores [33]. | 20 |
| Figura 10. Estructura de los Nanotubos de Carbono de pared simple, en arco (a), zigzag (b) y espiral (c) [34]. | 20 |
| Figura 11. Estructura de Nanotubo de Carbono de pared múltiple [34]. | 21 |
| Figura 12. Alótopos de carbono: grafeno a fullereno, nanotubos y grafito [42]. | 22 |
| Figura 13. Diferentes tipos de interacciones involucradas en la adsorción de contaminantes sobre óxido metálico/óxido de grafeno [43]. | 23 |
| Figura 14. Avances en la investigación de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y la reducción de CO ₂ con material de carbono-TiO ₂ [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53]. | 25 |
| Figura 15. Descomposición por etapas de monohidrato de oxalato de calcio [55]. | 27 |
| Figura 16. Ley de Bragg. | 29 |
| Figura 17. Método de Laue. | 29 |
| Figura 18. Diagrama de un espectrofotómetro IR [57]. | 30 |
| Figura 19. Espectro de absorción IR [57]. | 31 |
| Figura 20. Componentes básicos de un SEM. | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 21. Etapas de la adsorción de nitrógeno en las partículas superficiales [68]. | 34 |
| Figura 23. Isotermas más encontrados por adsorción de nitrógeno [69]. | 34 |
| Figura 24. Tipos de ciclos de histéresis (Norma ISO 15901-2:2006) [68]. | 36 |
| Figura 25. Presentación esquemática de celda electroquímica [71]. | 37 |
| Figura 26. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos [73]. | 38 |
| Figura 26. Voltamperograma cíclico según normativa de la IUPAC [73]. | 39 |
| Figura 28. Onda de potencial para voltametría de barrido lineal y voltamograma correspondiente [75]. | 40 |
| Figura 29. Descripción de las reacciones electroquímicas en interfaces mediante el ángulo de desplazamiento de fase en sistemas lineales con respuesta de onda sinusoidal. | 45 |
| Figura 30. Representación vectorial de la impedancia como número complejo: X reactancia capacitiva, R resistencia, Z' componente real y Z'' parte imaginaria de la impedancia. | 46 |
| Figura 31. Preparación de los materiales TiO ₂ puro, TiO ₂ -Nanotubos de carbono y TiO ₂ -Oxido de grafeno por método sol-gel. | 48 |
| Figura 32. Sistemas de degradación fotocatalítica. | 50 |
| Figura 33. Preparación de tinta catalizadora. | 51 |
| Figura 34. Configuración del sistema electroquímico. | 51 |
| Figura 35. Condiciones experimentales de las pruebas electroquímicas. | 52 |
| Figura 36. Análisis termogravimétrico (TGA) de P25 y TiO ₂ puro. | 53 |
| Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de P25 y TiO ₂ puro. | 54 |
| Figura 38. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los materiales TiO ₂ -MWNTC 2% y TiO ₂ -MWNTC 2.5%. | 55 |
| Figura 39. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los materiales TiO ₂ -OG 2% y TiO ₂ -OG 2.5%. | 56 |
| Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de los materiales TiO ₂ y P25. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de los materiales TiO ₂ -MWNTC y TiO ₂ -OG con carga de 2, 2.5 Y 3 wt% del material de carbón | 57 |
| Figura 42. Patrón de difracción de rayos X de los materiales MWNTC y OG comerciales | 58 |
| Figura 43. Espectro FTIR de los materiales sintetizados | 60 |
| Figura 44. Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno para Materiales Basados en TiO ₂ Modificados con MWNTC y OG | 61 |
| Figura 45. Espectro de absorción de los materiales de TiO ₂ | 64 |
| Figura 46. Evaluación de la Degradación Fotocatalítica del Azul de Metileno: 3 Horas de Irradiación UV, Muestras Cada 10 Minutos. | 66 |
| Figura 47. EspectroS UV-vis de la degradación fotocatalítica del AM 10 ppm con P25, TiO ₂ y compositos de TiO ₂ con MWNTC y OG | 68 |
| Figura 48. Espectro UV-vis de adsorción del AM 10 ppm con TiO ₂ -MWNTC 2% y TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 68 |
| Figura 49. Voltamograma cíclico de materiales de referencia en H ₂ SO ₄ 1M con iluminación y en oscuridad a una velocidad de escaneo de 50 mV s ⁻¹ (V vs. RHE) | 70 |
| Figura 50. Voltamograma cíclico de compositos de TiO ₂ con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad en H ₂ SO ₄ 1M a una velocidad de escaneo de 50 mV s ⁻¹ (V vs. RHE). | 72 |
| Figura 51. Voltamograma de barrido lineal de materiales de referencia para la REO en H ₂ SO ₄ 1M con iluminación y en oscuridad a una velocidad de escaneo de 50 mV s ⁻¹ (V vs. RHE). | 73 |
| Figura 52. Voltamograma de barrido lineal de compositos de TiO ₂ con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en H ₂ SO ₄ 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE). | 74 |
| Figura 53. Voltamograma de barrido lineal de materiales en iluminación y oscuridad en H ₂ SO ₄ 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE) con los datos de densidad de corriente obtenidos a un potencial de 1.23 V para la REO. | 75 |
| Figura 54. Densidad de fotocorriente de materiales en condiciones de iluminación y oscuridad en H ₂ SO ₄ 1 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V | 77 |

| | |
|--|----|
| Figura 55. Espectro EIS de P25, TiO ₂ , MWNTC, OG y compositos de TiO ₂ con MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad en H ₂ SO ₄ 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE)..... | 80 |
| Figura 56. Voltamograma de barrido lineal de TiO ₂ , P25 y compositos de TiO ₂ con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en Na ₂ SO ₃ +NaHCO ₃ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE)..... | 81 |
| Figura 57. Densidad de fotocorriente de compositos en condiciones de iluminación y oscuridad en Na ₂ SO ₃ +NaHCO ₃ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V..... | 82 |
| Figura 58. Voltamograma de barrido lineal de TiO ₂ , P25 y compositos de TiO ₂ con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REH en Na ₂ SO ₃ +NaHCO ₃ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE)..... | 83 |
| Figura 59. Espectro EIS de P25, TiO ₂ y compositos de TiO ₂ con MWNTC y OG con iluminación en Na ₂ SO ₄ -NaHCO ₃ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE). | 85 |
| Figura 60. Voltamograma de barrido lineal de compositos de TiO ₂ con carga de 2% en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE)..... | 86 |
| Figura 61. Densidad de fotocorriente de P25, TiO ₂ y compositos de TiO ₂ con 2.5% en peso de MWNTC y OG en condiciones de iluminación y oscuridad en KOH 0.5 a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V. | 87 |
| Figura 62. Voltamograma de barrido lineal de TiO ₂ , P25 y compositos de TiO ₂ con carga de 2% en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REH en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs ⁻¹ (V vs. RHE) | 88 |

RESUMEN

La contaminación y la escasez del agua son dos problemas globales interconectados en la actualidad que tienen impactos significativos en la salud humana, el medio ambiente y el desarrollo económico. En este trabajo se investiga el uso de la fotocatalisis heterogénea como un método eficaz para la degradación de azul de metileno presente en aguas contaminadas. Específicamente, se centra en el desarrollo de composites de dióxido de titanio con materiales de carbono, como nanotubos de carbono (NTC) y óxido de grafeno (OG) como fotocatalizadores para degradación de azul de metileno. La metodología de investigación consiste en sintetizar, caracterizar y evaluar fotocatalizadores de TiO₂-Carbono, para evaluar su desempeño en la degradación de contaminantes como azul de metileno. Las investigaciones demuestran que el uso de composites de dióxido de titanio y carbono como fotocatalizadores heterogéneos puede mejorar significativamente la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua contaminada.

Además, se realizaron estudios electroquímicos, incluyendo voltametría cíclica y voltametría lineal para evaluar las reacciones de evolución de oxígeno (REO) y de hidrógeno (REH), las cuales son cruciales para determinar la eficiencia de los fotocatalizadores en la producción de oxígeno e hidrógeno. Se realizó así mismo, impedancia electroquímica para evaluar la resistencia de transferencia de carga de los materiales. Estos estudios se llevaron a cabo utilizando electrolitos a tres pH diferentes para entender mejor la estabilidad y eficiencia de los fotocatalizadores en diversas condiciones.

Además, el estudio ofrece una comprensión más profunda de los factores que impactan en la actividad fotocatalítica y se mejora el diseño de fotocatalizadores para satisfacer necesidades específicas de aplicación. Los hallazgos muestran que los composites de TiO₂-Carbono no solo incrementan la actividad fotocatalítica sino también exhiben mejoras en la conductividad y estabilidad electroquímica, lo que es crucial para aplicaciones de tratamiento de agua a gran escala. Este estudio ofrece una comprensión más profunda de los factores que impactan la actividad fotocatalítica y mejora el diseño de fotocatalizadores para satisfacer necesidades específicas de aplicación. Los resultados tienen implicaciones para el desarrollo de tecnologías avanzadas de tratamiento de agua que sean respetuosas con el medio ambiente, rentables y escalables.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es uno de los problemas ambientales más críticos de nuestro tiempo. La presencia de compuestos tóxicos en aguas residuales, como el azul de metileno, representa una amenaza significativa para la salud humana y los ecosistemas acuáticos, por lo que la búsqueda de soluciones efectivas y sostenibles para la remediación de estas aguas es una prioridad global. En este contexto, los materiales nanoestructurados han emergido como una prometedora herramienta para la degradación de contaminantes debido a sus propiedades únicas y su elevada superficie específica.

La contaminación del agua es la incorporación de materiales extraños tales como microorganismos, productos químicos, desechos industriales y de otro tipo que afectan la calidad del agua [1]. El problema del saneamiento deficiente es responsable de enfermedades y pérdida de vidas en una escala alarmante anualmente. Esta situación afecta a millones de personas en todo el mundo, teniendo consecuencias devastadoras para la salud pública. Además, la generación de estos residuos va en aumento, y estas sustancias tóxicas de las áreas rurales, las granjas y fabricas se mezclan fácilmente con el agua y causan la contaminación del agua [2].

La cantidad total de agua disponible anualmente en el mundo se estima alrededor de 1 386 billones de hectómetros cúbicos (hm^3). Sin embargo, en su mayoría, aproximadamente el 97.5%, es agua salada y solo el 2.5%, equivalente a 35 billones de hm^3 , corresponden a agua dulce. Es importante destacar que, de esta cantidad de agua dulce, el 70% se encuentra en forma de glaciares y no está disponible para el consumo humano, solo una pequeña fracción se encuentra en fuentes accesibles como lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos poco profundos. Además, gran parte de esta agua utilizable se encuentra alejada de las zonas pobladas, lo que dificulta o incluso hace imposible su aprovechamiento efectivo. Se estima que solamente el 0.77% del total de agua dulce se encuentra accesible para el ser humano (Figura 1). Esta cifra representa una proporción muy reducida en comparación con la cantidad total de agua disponible en el mundo. Estas cifras nos revelan la escasez y la limitada disponibilidad de agua dulce que enfrenta la humanidad. Es importante tener en cuenta esta realidad al abordar los desafíos relacionados con el suministro de agua potable y el manejo sostenible de este recurso vital. La gestión adecuada de las fuentes de agua dulce, la protección de los ecosistemas acuáticos y la adopción de prácticas de conservación se vuelven cada vez más críticas para

garantizar un suministro adecuado y equitativo de agua para las necesidades humanas y la preservación de los ecosistemas acuáticos. [3].

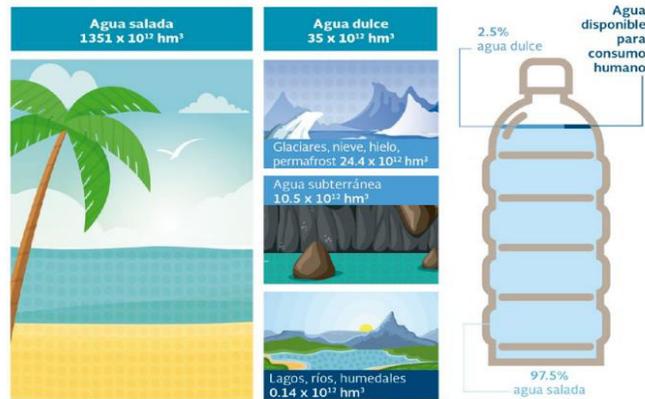


Figura 1. Distribución del agua en el mundo [3].

Según la actualización de 2021, se estima que, en el año 2020, alrededor del 26% de la población mundial, lo que equivale a 2 mil millones de personas, no tenía acceso a "agua potable gestionada de forma segura". Esto significa que carecían de agua en sus hogares que estuviera disponible y libre de riesgos para su consumo. Además, se encontró que el 46% de la población mundial, es decir, 3,600 millones de personas, carecían de "saneamiento gestionado de forma segura", lo cual se refiere a la falta de acceso a instalaciones sanitarias como inodoros o letrinas que permitan el tratamiento o la eliminación adecuada de los excrementos. Otro dato alarmante es que el 29% de la población mundial, alrededor de 2,300 millones de personas, no contaba con instalaciones en sus hogares para lavarse las manos con agua y jabón, lo cual es fundamental para una adecuada higiene. Estas cifras destacan la necesidad urgente de abordar la falta de acceso a servicios básicos de agua potable, saneamiento e higiene en todo el mundo [4].

La contaminación del agua se ha convertido en un problema global hoy en día, lo que ha hecho necesario crear una fuente para cuantificar y evaluar este problema, ya que ha sido causa de enfermedades y ha provocado la muerte de aproximadamente 14,000 personas por día. La calidad del agua se ve influenciada por muchos factores como la precipitación, el clima, la vegetación, la geología, escurrimientos y predominantemente causada por actividades humanas [5], siendo los desechos provenientes de la agricultura, la industria y los hogares los principales causantes de la contaminación en los ecosistemas acuáticos. El vertido de aguas residuales sin tratar en cuerpos de agua es particularmente perjudicial, ya que provoca una reducción inmediata y significativa de los niveles de oxígeno

disuelto, causando ríos altamente contaminados que suelen tener un olor desagradable y carecen de vida vegetal y animal [6].

El crecimiento poblacional y el desarrollo urbano enfrentan este problema, según el Banco Mundial, más de 300 millones de habitantes en América Latina generan 225.000 toneladas de residuos sólidos todos los días. Sin embargo, menos de 5% de las aguas residuales reciben tratamiento [7]. La industria es uno de los mayores contaminantes de los recursos hídricos, ya que vierte cada año aproximadamente 300 y 500 millones de toneladas de metales pesados, disolventes, lodos tóxicos y otros residuos que convierten el agua en no potable y al mismo tiempo contaminan y destruyen la vida acuática, que supone fuente de alimento para gran parte de la población y además, existe el peligro de que el agua contaminada se vaya a la cadena trófica a través de su uso en agricultura o por captación directa de las plantas o la vida animal [8]. Los efluentes textiles contienen una gran variedad de colorantes y sustancias químicas que plantean desafíos ambientales para un tratamiento efectivo [9].

La implementación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021 es crucial en el contexto de esta investigación. Dicha normativa regula los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, en cuerpos receptores nacionales. Esta norma tiene como objetivo proteger la calidad del agua y los ecosistemas acuáticos al establecer límites claros para contaminantes como sólidos suspendidos, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), grasas y aceites, así como metales pesados y otros compuestos químicos peligrosos. Además, la NOM-001-SEMARNAT-2021 incluye parámetros específicos para diferentes tipos de cuerpos receptores, como ríos, lagos y mares, y establece procedimientos detallados de muestreo y análisis para asegurar el cumplimiento de estos límites. Las entidades responsables de las descargas de aguas residuales deben implementar tecnologías de tratamiento adecuadas para cumplir con los estándares establecidos. El cumplimiento de esta norma es esencial para garantizar la protección del medio ambiente y la salud pública, y el incumplimiento puede resultar en sanciones legales y medidas correctivas por parte de las autoridades ambientales [10].

Por lo mencionado anteriormente, se aborda como caso de estudio la contaminación del agua por azul de metileno y se evalúa a la fotocatalisis heterogénea como un método eficaz para la descontaminación del agua utilizando nanomateriales de TiO_2 con MWNTC y OG.

La estructura de este trabajo se organiza en varias secciones. Primero se proporciona una revisión del estado del arte sobre la contaminación del agua y las tecnologías de

remediación disponibles, principalmente la fotocatalisis heterogénea, con un enfoque en los materiales nanoestructurados. La segunda sección detalla la metodología empleada para la síntesis y caracterización de los compositos. En la tercera sección se presentan los resultados obtenidos y su discusión, enfocándose en la eficacia de los compositos como catalizadores y su comportamiento electroquímico. Finalmente, se concluye con las principales aportaciones de esta investigación y su potencial aplicación en la descontaminación de aguas residuales.

Este estudio aspira no solo a contribuir al conocimiento científico sobre la síntesis y aplicación de materiales nanoestructurados, sino también a ofrecer soluciones prácticas y eficientes para la mitigación de la contaminación del agua, promoviendo así un entorno más limpio y seguro.

2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua por colorantes: impacto y alcance de su uso industrial.

Los colorantes son sustancias químicas aromáticas orgánicas que poseen capacidad para absorber la luz y otorgar color a la región visible del espectro. A nivel mundial, existen más de 100,000 colorantes comerciales, con una producción anual estimada entre 7×10^8 y 7×10^9 kg. Estos colorantes se aplican en diferentes sustratos con el fin de brindarles un color duradero y resistente a la decoloración causada por factores como el agua, la luz, los agentes oxidantes, el sudor y el ataque microbiano. Debido a estas características, se utilizan en diversas industrias, como la textil, alimentaria, del caucho, gráfica, cosmética, médica, plástica, del hormigón y papel, para una variedad de propósitos. Lamentablemente, estas industrias generan grandes volúmenes de aguas residuales que contienen colorantes cancerígenos y tóxicos, lo que resulta en la contaminación del agua y su inadecuación para el consumo humano. Entre todas estas industrias, la industria textil es la que más utiliza colorantes, siendo uno de los colorantes más ampliamente utilizados en la industria textil el azul de metileno (AM), que se emplea comúnmente para teñir materiales como seda, lana, algodón y papel [11].

2.2 Azul de metileno

El azul de metileno es un compuesto químico, una sal de cloruro orgánico y un colorante básico sintético. Fue creado por la industria textil a finales del siglo XIX, y adoptado por la comunidad científica debido a su gran potencial como herramienta para realizar procesos médicos y microbianos. Su forma molecular es $C_{16}H_{18}ClN_3S$ con una estructura como se muestra en la figura 2, la forma y color en condiciones normales son cristales verdes oscuro o polvo de cloroformo-éter etílico, sus soluciones son de color azul oscuro y tiene un ligero olor. Su punto de fusión al descomponerse está entre 100-110 °C. Además, se disuelve en agua a concentraciones de 0.14 M o 43,600 mg/L a 25°C, es soluble en etanol y cloroformo, ligeramente soluble en piridina e insoluble en éter etílico. Tiene una presión de vapor de 7×10^{-7} mm Hg a una temperatura de 25°C [12]. Además, el azul de metileno es un colorante de la clase de polimetinos, que contiene una unidad amino autocroma y tiene una carga positiva. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), su nombre químico es cloruro de 3,7-bis(dimetilamino) fenotiazina cloruro de tetrametilitionina, y su índice de color (CI) es 52015 [11].

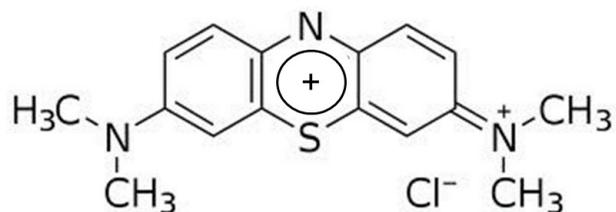


Figura 2. Estructura del Azul de Metileno.

El azul de metileno muestra un color azul intenso cuando está en su estado oxidado, mientras que, en su forma reducida, conocida como leucoMB, es incoloro (Figura 3). El color del AM está determinado por sus grupos cromóforos y auxocromos. El sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central es el grupo cromóforo del azul de metileno, mientras que los grupos auxocromos son aquellos que contienen átomos de nitrógeno con pares de electrones solitarios en el anillo de benceno [11].

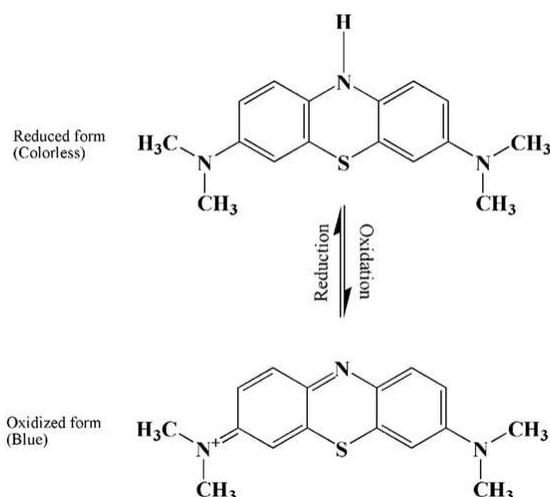


Figura 3. Estado oxidado y reducido del Azul de Metileno [11].

Este colorante es muy utilizado en la industria textil debido a su alta solubilidad, brillo y resistencia, sin embargo, su presencia prolongada puede causar diversos efectos nocivos en humanos y algunos animales. Esta preocupación ambiental se debe a la composición química de los átomos que lo constituyen, ya que le confiere propiedades para que sea extremadamente resistente a la biodegradación y al tratamiento habitual del agua. Desafortunadamente, estas técnicas comúnmente utilizadas conducen a una mayor posibilidad de conversión de estos colorantes en compuestos más tóxicos. La presencia de concentraciones intermedias de colorantes en el agua favorece los desequilibrios de sólidos en suspensión, carga iónica, toxicidad, concentración de oxígeno disuelto y color del agua,

además hay estudios que señalan que pueden causar actividad mutagénica en especies ubicadas en ríos cercanos a áreas industriales textiles[13].

Este colorante conlleva varios riesgos para la salud humana, tales como dificultad respiratoria, trastornos abdominales, ceguera y problemas digestivos y mentales. Además, puede provocar náuseas, diarrea, vómitos, cianosis, shock, gastritis, ictericia, metahemoglobinemia, necrosis tisular y aumentar la frecuencia cardíaca, lo que lleva a la muerte prematura de células en los tejidos e irritaciones en la piel y los ojos. Se ha observado que la dosis sin efectos adversos observados para el azul de metileno en ratas es de 25 mg kg^{-1} , en el medio ambiente supone una amenaza significativa tanto estética como toxicológica. Además, reduce la penetración de la luz y se convierte en una fuente tóxica en las cadenas alimentarias para los organismos, incluso en concentraciones muy bajas, genera subproductos altamente coloreados. Debido a su alto coeficiente de absorción molar ($\sim 8.4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 664 nm), reduce la transparencia de la luz solar, disminuye la solubilidad del oxígeno, afecta la actividad fotosintética de los organismos acuáticos y reduce la diversidad y estética de la comunidad biológica [11].

Es de vital importancia llevar a cabo el tratamiento de las aguas residuales que contienen azul de metileno antes de su liberación en el medio ambiente, debido a los efectos perjudiciales que este tiene sobre la calidad del agua y la percepción de esta. Se han propuesto diversos métodos para eliminar tanto el azul de metileno como otros tintes textiles presentes en las aguas residuales industriales. Estos métodos incluyen la adsorción/biosorción, la fitorremediación, la coagulación, la electrocoagulación, la destilación por membrana al vacío, la extracción líquido-líquido, la ultrafiltración, la nanofiltración, el tratamiento con microondas, la biodegradación, los sistemas híbridos, entre otros (Tabla 1). Debido a la estabilidad térmica, la resistencia a la luz y la falta de biodegradabilidad resulta difícil descomponer el azul de metileno en moléculas inorgánicas más pequeñas utilizando métodos convencionales. Cada uno de estos métodos de tratamiento presenta sus propias ventajas y limitaciones en términos de costo, factibilidad, eficiencia e impacto ambiental. Con el fin de tratar contaminantes orgánicos tóxicos como el azul de metileno, se han desarrollado procesos de oxidación avanzada (POA) que involucran reacciones redox intensas con radicales específicos generados durante este proceso, evitando así la generación de sustancias nocivas adicionales [11], por lo que se ha observado un creciente interés en la aplicación de la fotocatalisis multicomponente utilizando nanopartículas semiconductoras para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Esta técnica ha ganado popularidad debido a su rentabilidad, su

amigabilidad con el medio ambiente y su simplicidad. La utilización de catalizadores de menor costo y la posibilidad de aprovechar fuentes de energía renovable hacen que esta tecnología sea aún más atractiva en comparación con otras alternativas [14].

Tabla 1. Técnicas de Descontaminación de Aguas Residuales: Ventajas y Desventajas [7], [15], [16]

| Método de descontaminación | Ventajas | Desventajas |
|--|---|---|
| Adsorción/Biosorción | Alta eficacia, bajo costo. | Necesidad de regeneración de adsorbentes. |
| Fitorremediación | Bajo costo, respetuoso con el medio ambiente. | Dependencia de factores climáticos. |
| Coagulación | Eficaz para remover sólidos suspendidos. | Requiere productos químicos adicionales. |
| Electrocoagulación | Puede remover una amplia gama de contaminantes. | Consumo energético considerable. |
| Destilación por membrana al vacío | Alta pureza de agua recuperada. | Consumo de energía considerable. |
| Extracción líquido-líquido | Selectividad en la recuperación de compuestos. | Generación de residuos líquidos. |
| Ultrafiltración | Eliminación eficaz de partículas y microorganismos. | Costo inicial elevado. |
| Nanofiltración | Retención eficiente de solutos de tamaño molecular. | Requiere mantenimiento especializado. |
| Tratamiento con microondas | Rápido y eficiente en la degradación de contaminantes. | Alto costo de implementación. |
| Biodegradación | Proceso natural y respetuoso con el medio ambiente. | Dependencia de condiciones específicas. |
| Procesos de Oxidación Avanzada | Alta eficiencia en la eliminación de contaminantes orgánicos. | Requiere control y monitoreo precisos. |

2.3 Fotodegradación del azul de metileno

El azul de metileno es un colorante orgánico estable cuando se expone a la luz visible. Sin embargo, debido a su estabilidad, la degradación eficiente del colorante no puede lograrse únicamente mediante fotólisis o catálisis. Se ha observado que después de 10 horas de irradiación, la fotólisis elimina aproximadamente el 7,9% del azul de metileno [17], y en presencia de un catalizador sin irradiación de luz, solo se degrada un 10% del azul de metileno después de 24 horas [18]. Además, se ha notado que no hay una descomposición significativa sin un catalizador bajo luz visible [19]. De manera similar, no se ha observado degradación en condiciones ácidas o neutras en la oscuridad o bajo la irradiación de luz solar sin el uso de un catalizador. Sin embargo, en un medio básico, la fotólisis ocurre rápidamente debido a la formación de iones hidroxilo, que desempeñan un papel clave en la degradación del colorante [20].

La fotodegradación del azul de metileno sigue un proceso que involucra varios pasos: (i) desmetilación, (ii) ruptura del anillo aromático central del azul de metileno, seguida de los anillos aromáticos laterales, (iii) conversión de los fragmentos resultantes en especies intermedias como $R-NH^3+$, fenol, anilina y especies aldehídicas/carboxilato, y (iv) transformación de estos productos intermedios en productos finales como CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} y NH_4^+ [21]. La mayoría de los intermedios de reacción se generan a partir de la ruptura del anillo aromático del azul de metileno. Los fragmentos de colorante se degradan en otros intermedios reactivos, incluyendo aldehídos, especies carboxílicas, fenoles y aminas, que finalmente se convierten en agua, dióxido de carbono (CO_2), iones amonio y iones sulfato [11].

El radical hidroxilo ($\bullet OH$) se reconoce como la especie activa más importante en la apertura del anillo y la degradación completa del azul de metileno. El $\bullet OH$ ataca al grupo funcional $C - S^+ = C$, que es el paso inicial en la degradación del azul de metileno. Para preservar la conjugación del doble enlace perdido durante la transformación de $C - S^+ = C$ a $C - S(=O) - C$, se produce la apertura del anillo aromático central que contiene los heteroátomos S y N. El catión H^+ generado por los huecos juega un papel crucial en la formación de enlaces CH y NH. La fragmentación de una molécula compleja en moléculas intermedias más pequeñas y altamente oxidadas es el principal mecanismo de degradación del colorante. Los huecos en la banda de valencia (VB) también pueden atacar directamente al azul de metileno, degradándolo, debido a su alto potencial de oxidación, lo que permite la oxidación directa del colorante a intermedios reactivos seguida de su degradación. Como resultado de la degradación del azul de metileno, se produce la

formación de CO_2 , una sustancia inofensiva, y los heteroátomos de N y S se convierten en iones inorgánicos, como iones nitrato, amonio y sulfato, respectivamente [11].

En el estudio de Mondal et al. [22], se propone que los radicales activos, como $\text{OH}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$, primero degradan el enlace $\text{N} - \text{CH}_3$ y luego oxidan el grupo $-\text{CH}_3$ a HCHO o HCOOH . Posteriormente, los radicales activos rompen los enlaces $\text{C} - \text{S}$ y $\text{C} - \text{N}$ en la molécula de tionina, generando subproductos orgánicos más pequeños y relativamente inestables. Estas reacciones continúan hasta que el azul de metileno se degrade por completo en moléculas inorgánicas más pequeñas, como CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} , y NO_3^- (Figura 4).

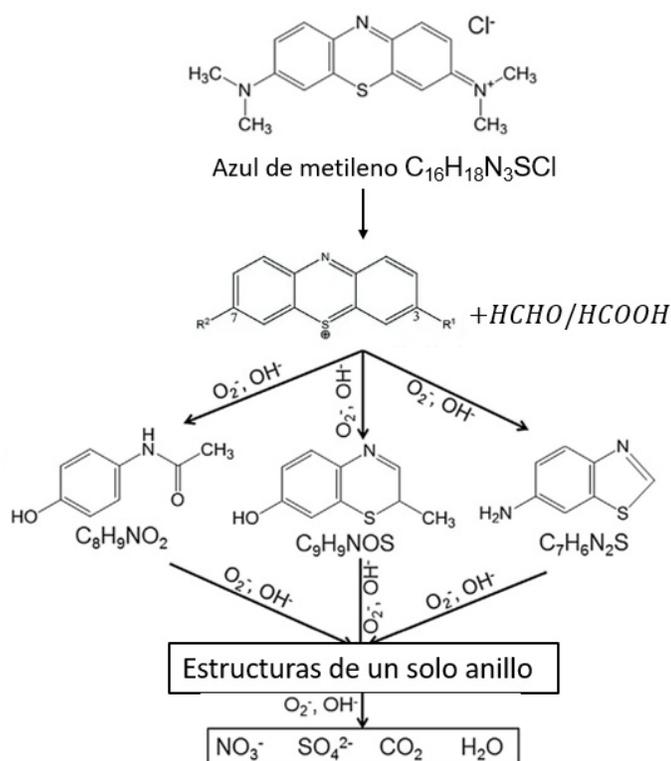


Figura 4. Probables pasos de reacción de la degradación fotocatalítica de azul de metileno [22], [23].

Los investigadores concluyen que la mayoría de los iones Cl^- se disocian durante la disolución del azul de metileno y existen como especies independientes. El enlace $\text{N} - \text{CH}_3$, con una energía de enlace más baja de 70.8 kcal/mol, se rompe primero, y luego el grupo $-\text{CH}_3$ se oxida a HCOOH o HCHO . Posteriormente, los enlaces $\text{N} - \text{CH}_3$ y $\text{C} - \text{N}$ se rompen después de la oxidación de $\text{Cl} - \text{S}$ a $\text{S} = \text{O}$, y el enlace $\text{S} - \text{C}$ en la estructura restante se divide, generando fenol y ácido anilina-2-sulfónico. Estos intermediarios orgánicos en solución continúan oxidándose hasta que finalmente se transforman en CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-}

y NO^3 . Otro estudio [24] señala que los radicales $\cdot\text{OH}$ y H_2O_2 pueden reaccionar con el grupo catiónico de azufre y el anillo heteroaromático del azul de metileno, lo que induce la apertura del anillo aromático central y produce sulfóxidos y productos intermedios hidroxilados. Estos grupos sulfóxidos pueden oxidarse aún más a sulfonas, lo que provoca la disociación de los dos anillos. Finalmente, estos compuestos aromáticos se descomponen y forman compuestos volátiles de bajo peso molecular, como los iones CO_2 , H_2O , NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} (Figura 5). Además, se propone que el enlace terminal $\text{N} - \text{CH}_3$ del azul de metileno es el primero en romperse, y el $-\text{CH}_3$ se oxida a HCOOH o HCHO . Los enlaces $\text{C} - \text{N}$ y $\text{C} - \text{S}$ restantes se rompen sucesivamente para formar estructuras de anillo único, y finalmente se oxidan a iones como NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O y CO_2 [18].

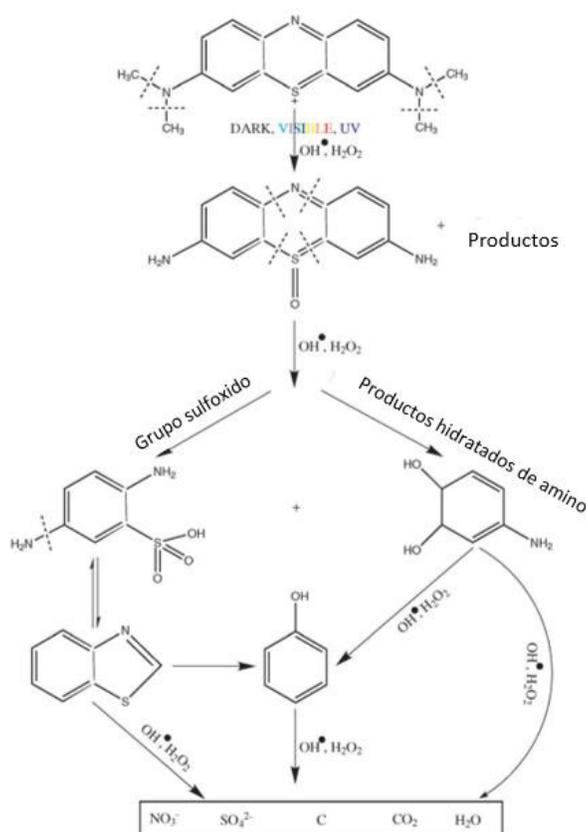


Figura 5. Vía propuesta de degradación de MB durante el proceso fotocatalítico [24]

2.4 Fundamentos de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis es la aceleración de las fotorreacciones en presencia de un catalizador, en las que la luz es absorbida por un sustrato. En la catálisis fotogenerada, la actividad fotocatalítica (PCA) depende de la capacidad del catalizador para generar pares electrón-

hueco, que generan radicales libres (radicales hidroxilos: $\bullet\text{OH}$) capaces de sufrir reacciones secundarias [25].

Un catalizador o sustrato es un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción [26]. Los materiales fotocatalíticos son aquellos que pueden convertir los fotones incidentes en energía consumible o almacenable mediante la generación de pares de electrones/huecos a nivel fotocatalítico. Desde un punto de vista general, un fotocatalizador es un catalizador que exhibe propiedades catalíticas al absorber fotones bajo irradiación de luz [16]. Idealmente, un fotocatalizador debe poseer las siguientes propiedades: fotoactividad, inercia biológica y química, estabilidad frente a la fotocorrosión, idoneidad para el aprovechamiento de la energía de luz visible o UV cercana, bajo costo y ausencia de toxicidad.

Las reacciones fotocatalíticas involucran dos o más etapas: las fuentes de luz y los materiales semiconductores se utilizan para iniciar las fotorreacciones. Como método para controlar los contaminantes en el agua y el aire, la fotocatalisis heterogénea que utiliza semiconductores como la titania es más eficaz que los métodos convencionales. El catalizador no cambia durante el proceso y no se requiere usar productos químicos, lo que permite un ahorro considerable y una operación más simple de los equipos involucrados. Además, el proceso funciona a concentraciones muy bajas porque los contaminantes son fuertemente atraídos por la superficie del catalizador. Estas ventajas significan que el proceso da como resultado un ahorro considerable en el costo de producción de agua y mantiene limpio el medio ambiente [27]. Las ventajas de los procesos de oxidación avanzada (POA) son:

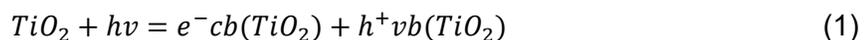
- Gran potencial de mineralización de contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono y iones (cloruro, nitrato).
- Reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos, lo cual es de interés si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente dañinos.
- Descompone los reactivos utilizados como agentes oxidantes en productos inocuos.

La fotocatalisis heterogénea mediada por semiconductores se considera una alternativa para la eliminación de contaminantes orgánicos y patógenos en aguas residuales debido a su potencial para ser utilizada bajo irradiación solar sin producir subproductos nocivos. En las últimas décadas, se han preparado con éxito una variedad de fotocatalizadores basados en semiconductores, como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS y sus derivados [28].

El desarrollo de óxidos metálicos a nanoescala ha aumentado considerablemente la actividad catalítica debido a la gran superficie específica disponible para la reacción de las

partículas más pequeñas. Además, la estrategia para alterar la brecha de banda del catalizador es un enfoque importante ya que determina la porción del espectro solar que absorbe el catalizador y, en consecuencia, la cantidad de energía que se convierte en especies reactivas. Se ha demostrado que los fotocatalizadores que tienen una alta actividad utilizando longitudes de onda de luz en el espectro visible ($380 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$) (la energía solar máxima es de alrededor de 460 nm). Las reacciones fotocatalíticas heterogéneas se llevan a cabo en un reactor de tipo suspensión donde las partículas de catalizador se suspenden en el agua contaminada o en un reactor de tipo inmovilizado donde las partículas de catalizador se inmovilizan sobre la superficie de varios sustratos inertes de varios tipos y configuraciones y el proceso se puede explicar sobre la base del siguiente mecanismo [29].

Con respecto a un óxido semiconductor como el TiO_2 , las reacciones fotocatalíticas se inician por la absorción de iluminación con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor. Esto produce pares electrón-hueco (e^-/h^+) como en la Ecuación (1), Figura 5:



donde cb es la banda de conducción y vb es la banda de valencia. Así, como resultado de la irradiación, la partícula de TiO_2 puede comportarse como donante o aceptor de electrones para las moléculas en contacto con el semiconductor. El electrón y el hueco pueden recombinarse, liberando la energía luminosa absorbida en forma de calor, sin que se produzca ninguna reacción química. Por otro lado, pueden participar en reacciones redox con especies adsorbidas ya que el hueco de la banda de valencia es fuertemente oxidante mientras que el electrón de la banda de conducción es fuertemente reductor. En la superficie del semiconductor, el electrón excitado y el hueco pueden participar en reacciones redox con agua, iones de hidróxido (OH^-), compuestos orgánicos u oxígeno que conducen a la mineralización del contaminante.

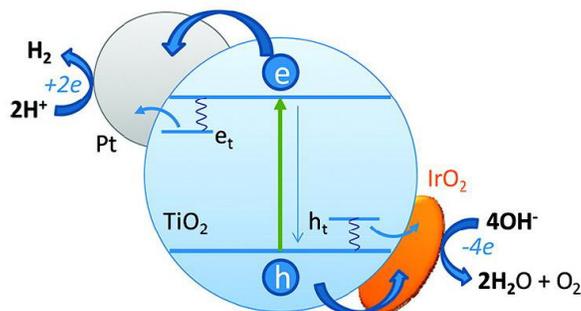


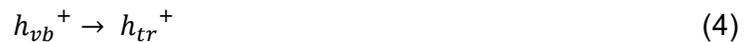
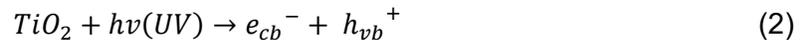
Figura 6. Transferencia de carga a través de la interfaz de semiconductores.

Los radicales $\bullet\text{OH}$ pueden atacar rápidamente a los contaminantes en la superficie del semiconductor y, como tales, son los radicales más importantes que se forman en la fotocatalisis de TiO_2 . Una reacción importante del electrón de la banda de conducción es la reducción del oxígeno adsorbido a radicales de oxígeno y esto evita que el electrón se recombine con el hueco y da como resultado una acumulación de radicales de oxígeno que también pueden participar en la degradación de los contaminantes en solución [27].

El proceso fotocatalítico heterogéneo involucra cinco pasos clave esenciales en la superficie de TiO_2 , separados e incluye [29]:

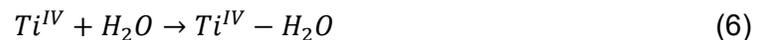
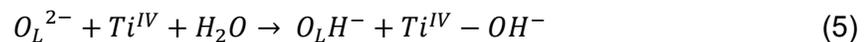
Fotoexcitación

Tras la irradiación de TiO_2 con energía de luz ultravioleta equivalente o superior a su energía de banda prohibida, el electrón se excita desde la banda de valencia (vb) a la banda de conducción (cb). La longitud de onda de la energía de la luz ultravioleta normalmente corresponde a $\lambda < 387$ nm. La fotoexcitación deja un hueco positivo en la banda de valencia y por lo tanto crea el par electrón-hueco.



Difusión

En este paso, las moléculas de agua (H_2O), el contaminante (R) y el oxígeno reticular (O_L^{2-}) se difunden a la interfaz de la superficie de TiO_2 y forman enlaces espaciales con el sólido de TiO_2 .



Captura

Las moléculas de agua y los iones hidroxilo (OH^-) están disponibles como donantes de electrones, reaccionan con los huecos fotogenerados para formar radicales hidroxilo altamente reactivos y oxidantes ($\bullet\text{OH}$). Por el contrario, las moléculas de oxígeno (O_2) son un aceptor de electrones eficiente. A través de la reducción de O_2 con electrones fotogenerados, se producen aniones radicales superóxido reactivos ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Esta reacción proporcionaría una vía adicional capaz de mineralizar totalmente las moléculas contaminantes.



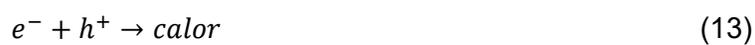


Oxidación

Los radicales $\bullet OH$ resultantes en el sistema de reacción pueden iniciar reacciones de radicales y posteriormente oxidar los contaminantes. Otros radicales como los radicales hidropéroxilo ($HO_2\bullet$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) también se generan y participan en las reacciones para degradar los contaminantes [29].

Recombinación

En competencia con la transferencia de carga a los contaminantes difundidos, existe la posibilidad de que ocurran tanto la recombinación del par electrón-hueco como la recombinación del portador atrapado. Esta recombinación puede ocurrir en el volumen del TiO_2 o en la superficie del TiO_2 y liberar la energía de entrada en forma de calor.



Hay varios parámetros que pueden cambiar la velocidad de la reacción de oxidación y la eficiencia de los procesos fotocatalíticos.

➤ *Efecto del pH*

El grado de ionización, aglomeración, potencial de oxidación de la banda de capacidad fotocatalítica y la absorción de contaminantes se ven afectados por el pH de la solución. Uno de los parámetros importantes en el proceso fotocatalítico es la carga superficial, la cual es influenciada por el pH. El punto en el que las cargas superficiales se neutralizan por completo se conoce como punto de carga cero (PZC). En el PZC, la atracción entre los contaminantes del agua y las partículas fotocatalíticas es mínima debido a la ausencia de fuerza electrostática. A valores de pH inferiores al PZC, la superficie del fotocatalizador adquiere una carga positiva y se atrae electrostáticamente hacia las cargas negativas, y viceversa.

➤ *Efecto de la temperatura*

La gran parte de las reacciones fotocatalíticas tienen lugar a temperatura ambiente. No obstante, cuando las temperaturas descienden por debajo de $0\text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de

desorción del producto final disminuye, lo que implica un incremento en la energía de activación requerida. Por otro lado, al elevar la temperatura de reacción por encima de los 80 °C, la adsorción del reactivo se convierte en un factor restrictivo.

➤ *Presencia de oxidantes*

Los oxidantes como H₂O₂, KBrO₃ y HNO₃ son agentes externos que se agregan a la reacción como aceptores de electrones irreversibles para ayudar a generar intermediarios de radicales libres para eliminar los contaminantes. Por lo tanto, los oxidantes son secuestradores de electrones de la banda de valencia y aumentan la eficiencia del proceso fotocatalítico al: (1) reducir el tiempo de recombinación del par electrón/hueco, (2) aumentar la producción de •OH para destruir los contaminantes y (3) producir especies oxidantes para aumentar las tasas de oxidación.

➤ *Concentración del contaminante*

La reacción de degradación de muchos contaminantes sigue una cinética de pseudo primer orden, que se puede corregir en forma de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood para reacciones sólido-líquido.

$$\ln(C_0/C) = k_r K t = k_r t \quad (14)$$

donde, k_r es la constante de reacción de primer orden, t es el tiempo requerido para reducir la concentración desde la concentración inicial (C_0) a la concentración final (C), K es la constante de equilibrio para la adsorción del contaminante al catalizador superficie, y k_r es la velocidad límite de la reacción.

Para los compuestos de color, la cantidad de degradación aumenta con el aumento de la concentración de color (ya que hay más moléculas disponibles para la degradación), pero esta cantidad comienza a disminuir después de alcanzar una cierta concentración crítica. Esta reducción se puede atribuir a la reducción en la cantidad de radiación ultravioleta que llega a la superficie del fotocatalizador.

➤ *Carga del catalizador*

Al aumentar la cantidad de catalizador lógicamente se aumentarán los sitios activos en la solución, lo que resultará en una mayor adsorción de fotones y una mayor producción de radicales hidroxilo y agujeros positivos irradiados. Sin embargo, un aumento excesivo de cantidad de catalizador puede reducir la cantidad de actividad fotocatalítica. Una de las razones importantes de esta disminución de la actividad es el aumento de la turbidez de la

solución y la dispersión de la luz, lo que reduce el número de fotones absorbidos por el fotocatalizador.

➤ *Intensidad de luz y longitud de onda*

Para que la luz active una especie fotocatalítica, su energía debe ser al menos igual a la energía de la banda prohibida del fotocatalizador. La creación de portadores de carga ayuda a generar radicales libres para destruir los contaminantes. Por lo tanto, la cantidad de degradación se ve afectada por la intensidad de la luz, y la distribución de la luz en el reactor fotocatalítico determina la eficiencia de la conversión de contaminantes y la cantidad de degradación [16].

2.5 Oxido de Titanio (TiO₂)

Los semiconductores son los materiales elegidos para los fotocatalizadores, especialmente óxidos y sulfuros metálicos, porque los fotocatalizadores están directamente relacionados con sus estructuras de bandas electrónicas. Para ser efectivos en la parte visible del espectro solar, los fotocatalizadores deben tener una banda prohibida entre 3 y 1,5 eV (Figura 7). Para generar radicales •OH el potencial de oxidación de la banda de valencia debe ser superior a 2,31 V/ENH (potencial del par OH•/H⁺, H₂O), y/o la banda de conducción debe ser inferior a 0,92 V/ENH (potencial de reducción de oxígeno en O₂•⁻) [16].

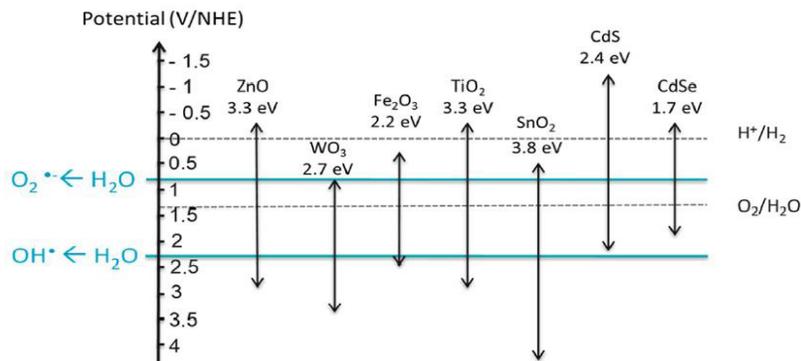


Figura 7. Brechas de banda y posiciones de banda de diferentes semiconductores [16].

El dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como óxido de titanio (IV) o titania, es una forma natural del óxido de titanio. En la naturaleza, el TiO₂ existe en tres formas cristalinas diferentes que son rutilo (tetragonal, $\alpha = 4.5845 \text{ \AA}$, $c = 2.9533 \text{ \AA}$, grupo espacial P42/mmm), anatasa (tetragonal, $\alpha = 3.7842 \text{ \AA}$, $c = 9.5146 \text{ \AA}$, grupo espacial I41/amd) y brookita (ortorrómbica, grupo espacial Pcab) [30] (Figura 8). Entre estas estructuras cristalinas, únicamente la anatasa y el rutilo son fotocatalíticamente activas [31]. Las fases anatasa y

rutilo del TiO_2 tienen diferentes anchos de banda prohibida, siendo de 3,2 eV y 3,02 eV, respectivamente. Esto implica que tanto la luz visible como la luz ultravioleta con longitudes de onda iguales o inferiores a 420 nm y 385 nm, respectivamente, pueden activar ambas fases del TiO_2 [32]. La fase anatasa del TiO_2 es la más efectiva en términos de actividad fotocatalítica. Sin embargo, solo puede ser excitada por longitudes de onda inferiores a 387 nm, lo cual corresponde a radiación ultravioleta (UV). Es importante destacar que la radiación UV constituye solo alrededor del 5% de la radiación solar total que llega a la Tierra, en contraste con el 47% que representa la luz visible. La transformación de la fase anatasa comienza alrededor de los 450°C, mientras que la fase rutilo inicia su transición a los 850°C, lo que convierte a la transición de fases en un factor crucial. Las limitaciones de temperatura asociadas con las fases cristalinas, como el rutilo o la anatasa, pueden influir en la manipulación de materiales y las condiciones operativas necesarias para obtener y estabilizar dichas fases [33].

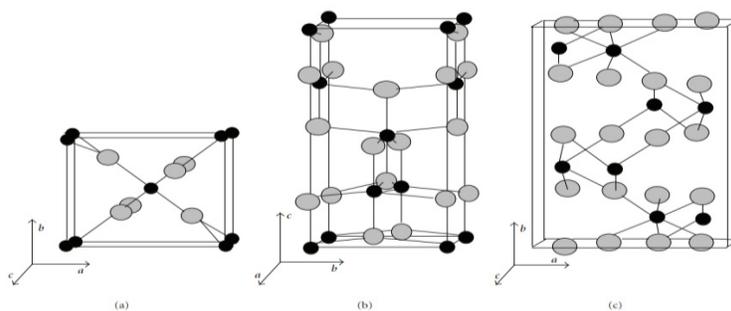
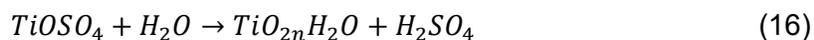
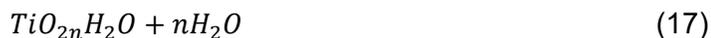


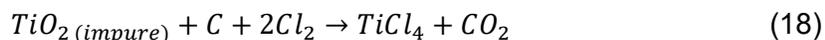
Figura 8. Estructuras cristalinas de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c) [31].

El TiO_2 generalmente se extrae de minerales como la ilmenita, la leucanita o la arena de playa de rutilo, y se produce comercialmente a través de la ruta del sulfato: la escoria molida o la ilmenita se digiere con ácido sulfúrico fuerte para producir oxisulfato de titanio y sulfato de hierro. Luego, el oxisulfato de titanio se somete a hidrólisis térmica selectiva para producir TiO_2 hidratado. Este se lava y se calcina para producir TiO_2 (ecuaciones 30-32) y ruta de cloro: el rutilo se convierte en tetracloruro de titanio mediante cloración en presencia de coque de petróleo. Luego, el tetracloruro de titanio se condensa en un líquido y se hace reaccionar con oxígeno caliente para formar TiO_2 (ecuaciones 18–19) [31].



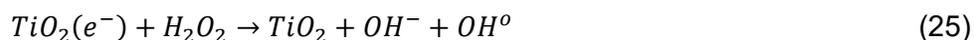
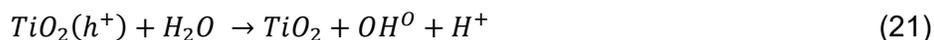
Calor





Los cálculos teóricos de la estructura de las bandas electrónicas muestran que el TiO_2 en la fase anatasa es un semiconductor indirecto con un valor de energía de banda prohibida de 3.18 - 2.20 eV, mientras que en la fase rutilo es un semiconductor directo con un valor de banda prohibida de 3.0 eV. A diferencia de otros semiconductores de banda ancha, el TiO_2 es muy estable en el estado foto-excitado (generación de par electrón-hueco). Sin embargo, por ser un semiconductor de banda prohibida indirecta, la fase anatasa tiene una mayor actividad fotocatalítica y absorbe radiación de longitud de onda mayor [30].

La reacción del catalizador TiO_2 , en medio acuoso, irradiado con una fuente de luz UV se explica con las fórmulas (20), (21), (22) (23), (24) y (25):



donde la reacción (20) representa la superficie del material irradiado por una fuente de luz y la formación de los pares e^-/h^+ sin cambio en el material; y las siguientes reacciones representan la interacción de las especies formadas con especies circundantes, llevando a la formación de radicales [30].

2.6 Materiales de carbono

Los materiales de carbono, como el grafeno, los nanotubos de carbono, el carbón activado, los fullerenos y otros nanomateriales de carbono novedosos (Figura 9), tienen estructuras y propiedades únicas que pueden mejorar los fotocatalizadores de TiO_2 . En general, la mejora fotocatalítica de los fotocatalizadores de TiO_2 /materiales de carbono se atribuye a su supresión de la recombinación de los pares de huecos-electrones fotogenerados, a la longitud de onda de excitación extendida y al aumento del reactivo adsorbido en la superficie [34].

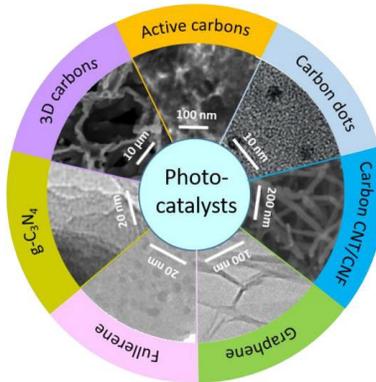


Figura 9. Materiales de carbono para fotocatalizadores [35].

Nanotubos de Carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono (CNT) son materiales notables y se consideran representativos de la nanotecnología. Tienen propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas únicas, con amplias aplicaciones potenciales en las industrias electrónica, informática, aeroespacial y otras. Un nanotubo de carbono (CNT) es una matriz hexagonal de átomos de carbono enrollados en un cilindro largo, delgado y hueco y son conocidos por su tamaño, forma y notables propiedades físicas. Se pueden manipular química y físicamente para aplicaciones en ciencias de materiales[36].

Se observan dos tipos de nanotubos de carbono: nanotubos de pared simple (SWNT) y nanotubos de pared múltiple (MWNT).

Los SWNT tienen un diámetro cercano a 1 nanómetro y la longitud del tubo puede variar millones de veces. Se pueden formar de tres formas distintas: en arco, en zigzag y en espiral, a partir de una lámina de grafeno en un cilindro sin costuras (figura 10). Cada forma tiene un efecto específico sobre las propiedades eléctricas del nanotubo.

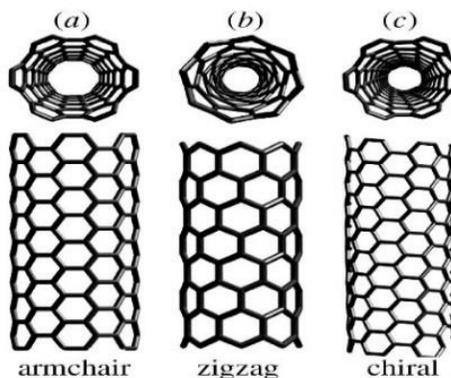


Figura 10. Estructura de los Nanotubos de Carbono de pared simple, en arco (a), zigzag (b) y espiral (c) [36].

MWNT: El descubrimiento del C_{60} motivó a los investigadores a buscar otros compuestos de carbono que contuvieran grafenos curvos. Esto condujo al descubrimiento de nanotubos de paredes múltiples hechos de cilindros concéntricos de láminas de grafeno enrolladas, cubiertas con semifullerenos. La longitud de un tubo es de unos pocos μm , el diámetro era de 10 a 20 nm (Figura 11). A medida que aumenta el tamaño, estas estructuras exhiben propiedades entre los fullerenos y el grafito.

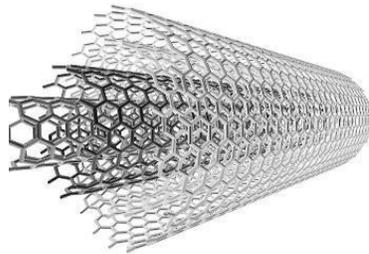


Figura 11. Estructura de Nanotubo de Carbono de pared múltiple [36].

Los nanotubos de carbono tienen una mayor resistencia a la tracción que el acero y el Kevlar, no solo son fuertes, sino también son elásticos. Los enlaces sp_2 entre los átomos de carbono conducen a la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono y pueden soportar altas corrientes eléctricas debido a la fuerte naturaleza de los enlaces, además, los nanotubos de carbono pueden soportar altas temperaturas, y son muy buenos conductores térmicos [36][37][38][39][40].

Grafeno y Oxido de Grafeno

El grafeno es un material bidimensional (2D) que ha despertado gran interés debido a sus propiedades únicas [41]. Tiene una gran superficie específica teórica de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, alta movilidad intrínseca de $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, alto módulo de Young de $\sim 1.0 \text{ TPa}$, tiene una conductividad térmica de $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, y su transmitancia óptica es de $\sim 97,7 \%$, tiene buena conductividad eléctrica [42], bajo costo de producción, y alta capacidad de adsorción para moléculas orgánicas e inorgánicas. Debido a estas propiedades, el grafeno 2D exhibe aplicaciones prometedoras en campos ópticos, electrónicos, biológicos y catalíticos que otros alótropos de carbono (es decir, fullerenos 0D, nanotubos 1D y grafito 3D).

El grafeno tiene una estructura reticular hexagonal plana (Figura 12). Hasta ahora, el grafeno es el nanomaterial más delgado y resistente, con un espesor de lámina de $0,34 \text{ nm}$ [43]. Cada átomo de carbono del grafeno está unido a tres átomos de carbono adyacentes

por enlaces σ . Lo más probable es que los electrones p restantes formen enlaces π con los átomos circundantes debido a que no logran formar un enlace, y la dirección del enlace es perpendicular al plano del grafeno. La estructura del grafeno es muy estable y la longitud del enlace C-C es de solo 0,142 nm. La conexión entre cada átomo de carbono en el grafeno es muy fuerte. Por lo tanto, no hay reordenamiento ni dislocación entre los átomos de carbono, manteniendo una estructura consistentemente estable [44].

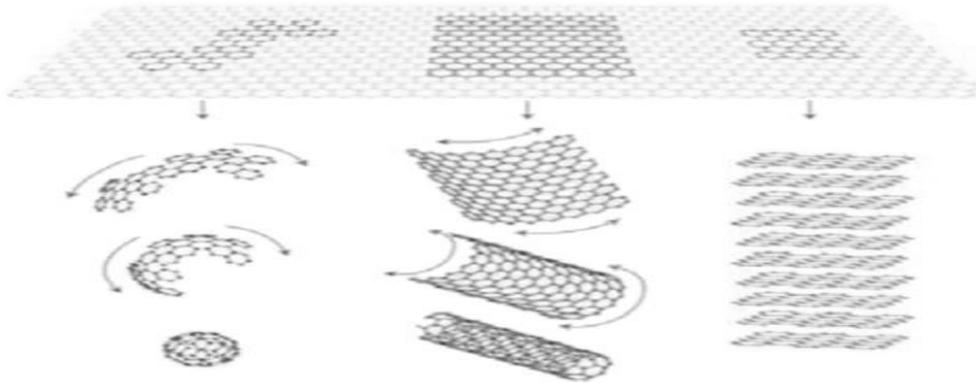


Figura 12. Alótropos de carbono: grafeno a fullereno, nanotubos y grafito [44].

La incorporación de nanopartículas de óxido metálico en el grafeno limita su reapilamiento y agregación, mejorando el área superficial del compuesto. Simultáneamente, el crecimiento in situ de las nanopartículas de óxido metálico en el grafeno reduce la aglomeración entre las partículas como el grafeno. Las hojas actúan como bloques de construcción para el crecimiento de nanopartículas y las mantienen en forma dispersa. Además, los grupos funcionales y los sitios defectuosos del grafeno sirven como sitios de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. La combinación de grafeno con óxidos metálicos prolonga la vida útil del material adsorbente al actuar como material de soporte para inhibe la lixiviación de partículas finas de óxidos metálicos en el agua tratada. Los modos de interacción del compuesto de grafeno/óxido de metal con diferentes tipos de contaminantes se muestran en la figura 13 [45].

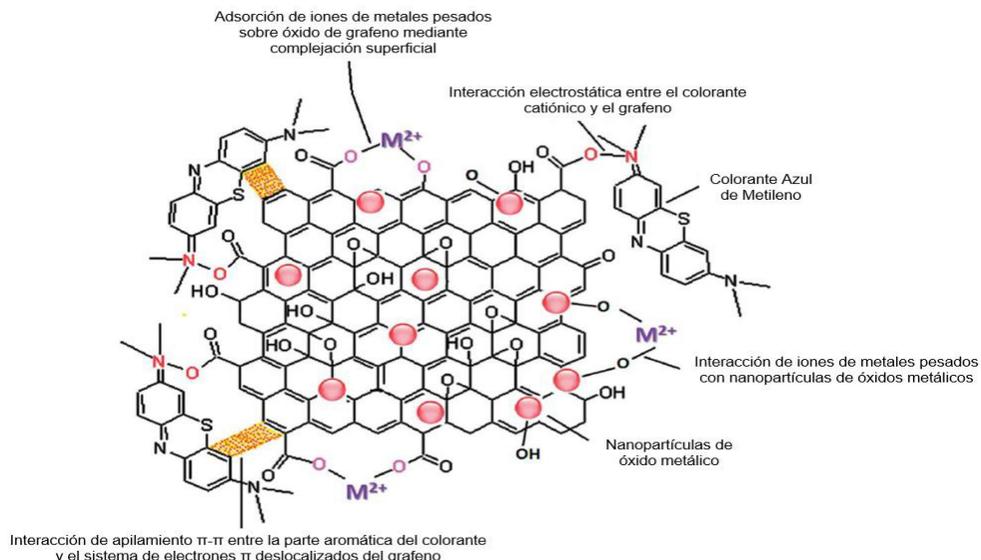


Figura 13. Diferentes tipos de interacciones involucradas en la adsorción de contaminantes sobre óxido metálico/óxido de grafeno [45].

2.7 Antecedentes de Óxidos semiconductores soportados en carbono utilizados para fotocatalisis

Hoy en día, muchos semiconductores se utilizan como fotocatalizadores debido a su estrecha banda prohibida entre las bandas de valencia y conducción y necesitan absorber energía igual o superior a esta energía [46]. Muchos semiconductores tienen energías de banda prohibida suficientes para catálisis eficaz de muchas reacciones químicas y esto incluye materiales como TiO_2 , WO_3 y ZnO . Aunque es bien sabido que los óxidos metálicos suelen ser catalizadores menos activos que los metales nobles en la mayoría de las aplicaciones, los óxidos metálicos son más adecuados ya que son más resistentes al envenenamiento y la desactivación. Además, la combinación de dos o más catalizadores de óxidos metálicos podría mejorar o potenciar la actividad catalítica. El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado debido a su fotoestabilidad y bajo costo, combinado con su inercia biológica y química y su resistencia a la corrosión química. Por otro lado, los semiconductores de sulfuro de metal binario como CdS y PbS se consideran insuficientemente estables para la catálisis y son tóxicos. El ZnO también es inestable en soluciones acuosas iluminadas. Sin embargo, estos pueden combinarse con otros semiconductores, incluido el TiO_2 , para lograr una mayor eficiencia o estabilidad fotocatalítica [47].

Habitualmente, los soportes semiconductores se clasifican por su naturaleza química y pueden ser soportes orgánicos o inorgánicos. Desempeñan un papel importante en la inmovilización del catalizador activo, aumentan el área superficial del material catalítico, disminuyen la sinterización y mejoran la hidrofobicidad, la estabilidad térmica, hidrolítica y química del material catalítico [27].

La revolución del TiO_2 comenzó cuando Fujishima y Honda [48]. descubrieron la posibilidad de dividir el agua mediante una celda fotoquímica con un cátodo inerte y un ánodo de TiO_2 de rutilo en 1972. Este evento marcó el comienzo de una nueva era en la fotocatalisis heterogénea [29].

En 1993, el equipo de Uchida [49], en Japón, informó por primera vez del uso de carbón activado como cocatalizador de TiO_2 para la degradación fotocatalítica de propionamida, creando un precedente para la aplicación de entrecruzamiento funcional de TiO_2 y materiales de carbono Después de combinarse con carbón activado, la tasa de adsorción de propionamida en el catalizador de TiO_2 mejoró significativamente y la eficiencia de mineralización aumentó más de 3 veces en comparación antes de la modificación. En 2000, Yamashita et al., [47], cargaron con éxito nano- TiO_2 en fibras de carbón activado mediante el método de haz de racimo de ionización (ICB) y lograron una mayor plasticidad del material sobre la base de mejorar la degradación fotocatalítica del propanol. Después de eso, los investigadores comenzaron a probar otros materiales de carbono como cocatalizadores. En 2005, Wang et al., [50] exploró la degradación fotocatalítica del fenol mediante el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple como soportes de TiO_2 y descubrió que la mejora de la interfaz entre MWCNT y TiO_2 desempeñaba un papel vital en la mejora de la eficiencia fotocatalítica. En 2008, los resultados de la investigación de Williams et al., [51] mostraron que las excelentes propiedades de transporte de electrones del grafeno pueden mejorar en gran medida la eficiencia cuántica del fotocatalizador. En 2014, Pan et al., [52] confirmaron que el efecto de conversión ascendente de los puntos cuánticos de carbono puede ampliar efectivamente el rango de absorción de luz de TiO_2 y mejorar la capacidad de degradación fotocatalítica bajo luz visible. En 2016, Reli et al., [53] combinó C_3N_4 con TiO_2 . Al tiempo que mejora la eficiencia de adsorción, forma una heterounión fotocatalítica, que inhibe eficazmente la recombinación de portadores fotogenerados y mejora la capacidad de reducción de CO_2 . En los últimos años, ha habido más investigaciones sobre el uso de materiales de carbono funcionalizados con TiO_2 para la degradación y reducción fotocatalítica. Con el fin de obtener una mayor eficiencia fotocatalítica, la modificación de materiales basados en carbono y la aplicación de múltiples

catalizadores se han convertido en el foco de investigación [54]. En la figura 14 se resume el progreso de la investigación sobre la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y la reducción de CO₂ con material de carbono-TiO₂.

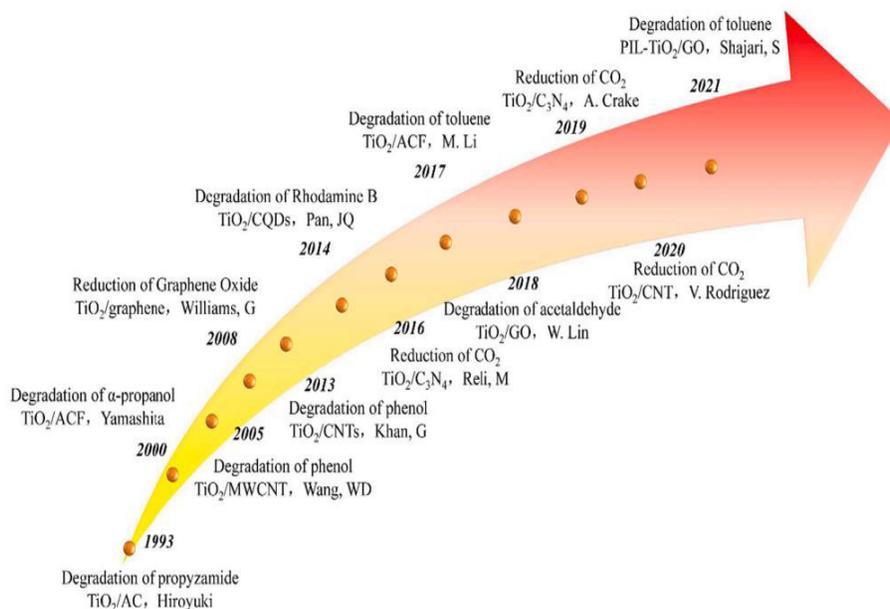


Figura 14. Avances en la investigación de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y la reducción de CO₂ con material de carbono-TiO₂ [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55].

El objetivo de la modificación del material de carbono es mejorar la capacidad de adsorción y enriquecimiento de los contaminantes objetivo, así como aumentar la sinergia entre el material de carbono y el TiO₂. En la actualidad, la investigación sobre la modificación de materiales de carbono incluye principalmente los siguientes aspectos: construcción de una estructura de porosa funcionalizada jerárquicamente, regulación de la hidrofobicidad y mejora de la capacidad de transporte de electrones.

Muchos resultados de investigación sobre la reticulación funcional de materiales de carbono y TiO₂ indican que la proporción de adición de materiales de carbono tiene una influencia crucial en la eficiencia fotocatalítica. En general, dentro de un cierto rango, la eficiencia fotocatalítica aumentará a medida que aumente la proporción de materiales de carbono, y cuando la proporción de materiales de carbono sea demasiado alta, el efecto de promoción de la fotocatalisis disminuirá o incluso se convertirá en un efecto inhibitorio. Por lo tanto, al sintetizar materiales de carbono y nanocompuestos de TiO₂, existe una proporción óptima de materiales de carbono. Se ha encontrado que el rango de la relación

de material de carbono correspondiente al mejor efecto fotocatalítico generalmente no excede el 30%. Para el grafeno, la proporción óptima se concentra en 0,5% a 1%. La proporción óptima de nanotubos de carbono es de aproximadamente 0~5%; el rango de adición de carbón activado es de aproximadamente 9%~25%; los puntos cuánticos de carbono corresponden al 1~3%. El carbón activado se ve afectado por el efecto de preparación, la estructura de los poros y el grado de grafitización varían ampliamente, y el rango de relación de dopaje correspondiente también es relativamente amplio [56].

2.8 Técnicas de caracterización y seguimiento de la degradación fotocatalítica

2.8.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante esta técnica se mide el peso, o más precisamente, la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. La muestra normalmente se somete a un aumento constante de temperatura (medición dinámica) o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica). Sin embargo, también puede estar sujeta a programas de temperatura no lineales como los empleados en la TGA controlada por muestra. Además, la atmósfera que se utiliza en el experimento es crucial y puede ser reactiva, oxidante o inerte. Así mismo, se pueden hacer cambios en la atmósfera durante la medición.

Los resultados de una medición TGA normalmente se presentan como una curva de TGA, en la que se muestra la masa o el porcentaje de masa frente a la temperatura y/o el tiempo. Una representación alternativa y complementaria consiste en utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o al tiempo. Esto demuestra la velocidad de cambio de masa y es conocida como curva termogravimétrica diferencial o DTG. Diferentes efectos pueden originar que la muestra pierda, o incluso gane masa, generando así los pasos en la curva TGA. Estos incluyen:

- Evaporación de componentes volátiles, proceso de secado y adsorción/desorción de gases, humedad y otras sustancias volátiles, como la pérdida de agua de cristalización (Figura 15).
- Oxidación de metales en presencia del oxígeno del aire.
- Descomposición oxidativa de compuestos orgánicos en atmósfera de aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en atmósfera inerte con formación de productos gaseosos. Con compuestos orgánicos, este proceso se conoce como pirólisis o carbonización.
- Reacciones químicas heterogéneas que involucran la interacción de materiales con la atmósfera circundante, por ejemplo, reacciones de reducción con un gas de purga

que contiene hidrógeno. Además, reacciones en las que se desprende un producto, por ejemplo, reacciones de descarboxilación o condensación.

- Materiales ferromagnéticos que experimentan cambios en sus propiedades magnéticas con la temperatura (transición de Curie). Si la muestra se mide en un campo magnético no homogéneo, el cambio en la atracción magnética en la transición genera una señal TGA. El campo magnético se produce colocando un imán permanente muy cerca del armario del horno o de la muestra.
- Captación o pérdida de agua en un experimento con control de humedad [57], [58].

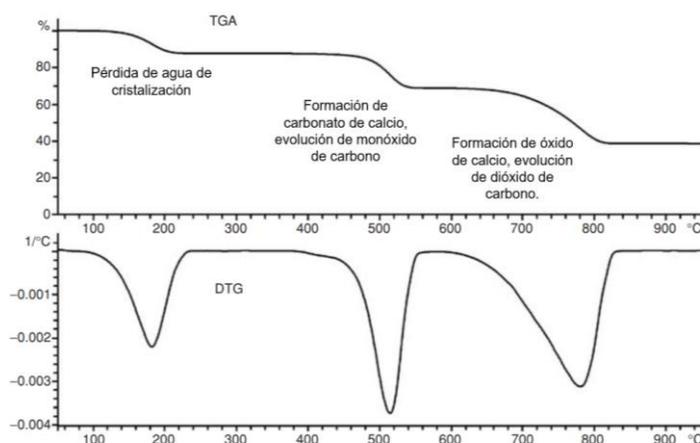


Figura 15. Descomposición por etapas de monohidrato de oxalato de calcio [57].

2.8.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

Es una técnica analítica que examina compuestos al evaluar cómo las moléculas absorben la luz, al impulsar un electrón desde su estado fundamental a uno excitado electrónicamente. El intervalo de energía en el espectro electromagnético correspondiente a la región UV-Vis abarca desde 1.5 hasta 6.2 eV, lo cual se correlaciona con un espectro de longitudes de onda que va desde 800 hasta 180 nm. No obstante, no todos los compuestos resultan idóneos para el análisis mediante espectroscopía UV-VIS, dado que solo ciertas sustancias cuentan con la aptitud de absorber radiación dentro del intervalo (180-800 nm). A fin de que una sustancia pueda manifestar absorción en esta porción del espectro, se requiere que presente grupos cromóforos en su estructura molecular. Estos grupos cromóforos constan de átomos que incluyen insaturaciones, como enlaces dobles o triples, y ostentan la responsabilidad de las transiciones electrónicas cuyas energías coinciden con la región ultravioleta y/o visible del espectro electromagnético. En su mayoría,

este tipo de espectroscopía se aprovecha para el análisis cuantitativo de compuestos aromáticos, carboxílicos, poliinsaturados y iones complejos [59].

En ciertos límites, la cantidad de luz absorbida guarda una relación proporcional con la concentración del analito de estudio y con la distancia que la luz recorre al atravesar la muestra durante la irradiación. A esta relación se le conoce como la ley de Beer, y normalmente se representa como:

$$A = \varepsilon * b * c \quad (26)$$

Donde A indica la absorbancia, ε es el coeficiente molar de absorción (dependiente de la longitud de onda) en $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$, b es la longitud del trayecto en cm y c es la concentración del absorbente en $mol \cdot L^{-1}$. Diversos factores pueden influir en esta relación lineal, tales como las características del espectrofotómetro, la fotodegradación de las moléculas, la presencia de interferencias dispersantes o absorbentes en la muestra, los compuestos fluorescentes en la muestra, las interacciones entre el analito y el solvente, y el pH [60].

El análisis de la pendiente en la curva de absorción muestra una disminución exponencial; se ha propuesto que examinar esta disminución es el método más adecuado para determinar la posición de la energía de la banda prohibida (E_g). De manera similar, la parte lineal en el espectro de reflectancia difusa se emplea para estimar la E_g . Para un análisis preciso de la E_g , es necesario corregir el espectro de reflectancia mediante la ecuación de Kubelka-Munk, que es una cantidad proporcional al coeficiente de extinción (α):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (27)$$

Por último, el valor de la energía de la banda prohibida se obtiene a través de un gráfico de $[F(R) \cdot h\nu]^{1/2}$ vs energía, también conocido como el gráfico de Tauc [61].

2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos x, es una técnica de caracterización que se emplea para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace [62].

Los métodos basados en la difracción de rayos X son útiles para el estudio de la estructura interna de moléculas cristalinas, ofreciendo resultados sobre la composición estructural. Una vez que se ha establecido el orden interno del medio cristalino, la difracción de rayos X se emplea para definir la geometría de la celda unidad. Esta fase proporciona dimensiones de la celda, el tipo de retículo, el sistema cristalino y los posibles grupos

espaciales. En un cristal sencillo, los átomos se encuentran regularmente dispuestos en una estructura cúbica, separados a una distancia d . Un haz de rayos X incide sobre el cristal con un ángulo θ con respecto a la superficie; los rayos incidentes se reflejan en dos planos atómicos adyacentes. La interferencia constructiva de estos dos rayos ocurre si la longitud adicional que recorre el rayo incidente es mayor que la trayectoria del rayo reflejado en un múltiplo entero de la longitud de onda. La interferencia constructiva se manifiesta cuando:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (28)$$

Donde n puede ser cualquier entero. Esta ecuación es conocida como la condición de Bragg. Con la longitud de onda del rayo X conocida, se mide el ángulo θ en el cual la interferencia constructiva se presenta, lo que permite determinar la separación d (Figura 16).

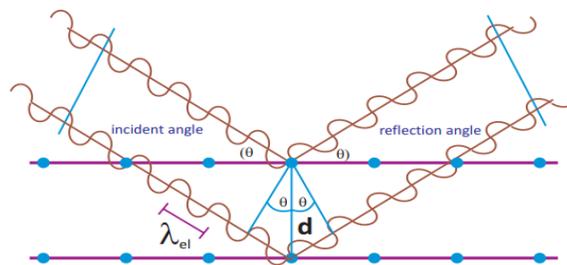


Figura 16. Ley de Bragg.

Cuando los rayos X inciden en un cristal, los rayos X desviados generan patrones intensos de Laue en una pantalla o película (Figura 17). Estas manchas son resultado de la interferencia constructiva de ondas emitidas por múltiples átomos distintos. Para obtener información sobre la estructura cristalina y la distancia entre sus planos, se requieren haces de rayos X monocromáticos. Cuando se emplean rayos X monocromáticos, para la mayoría de las orientaciones del cristal, la condición de Bragg no se satisface para ningún conjunto de planos, lo que impide la formación de manchas. Para superar este desafío, se rota gradualmente el cristal. Las manchas aparecen en la placa fotográfica cuando algún conjunto de planos satisface la condición de Bragg [63].

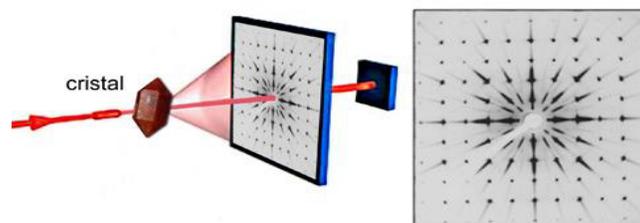


Figura 17. Método de Laue

Las posiciones e intensidades de estas manchas contienen información detallada sobre el cristal. Las posiciones de las manchas solo dependen de la estructura geométrica del cristal y la distancia entre sus planos. Las intensidades relativas de las manchas varían según la composición química del cristal, ya que los rayos X son reflejados por las nubes electrónicas de los átomos, y los átomos pesados, con más electrones, reflejan de manera más eficaz. Se pueden comparar las predicciones del patrón de difracción de cada estructura propuesta con el patrón obtenido experimentalmente [63].

2.8.3 Espectroscopia infrarroja (IR)

La radiación infrarroja posee una energía menor en comparación con la radiación ultravioleta y la visible, y no tiene la capacidad de inducir transiciones electrónicas en las moléculas. Sin embargo, es capaz de generar alteraciones en los estados de vibración y rotación de las moléculas. Una vibración es activa en IR cuando se induce un cambio en su momento dipolar. Las bandas de absorción infrarroja en términos de longitud de onda son distintivas de ciertos enlaces químicos, lo que conduce a que la espectroscopía infrarroja se use principalmente para la identificación de moléculas orgánicas y compuestos organometálicos. La notable selectividad de este método posibilita la detección precisa de un analito dentro de una matriz compleja. Este enfoque involucra el análisis de las [59] vibraciones y rotaciones moleculares, como estiramientos simétricos y asimétricos, tijereo, balanceo, movimiento arriba-abajo o zigzagueante [64].

Un espectroscopio infrarrojo comprende una fuente emisora que emite luz en la región infrarroja. Esta luz atraviesa la muestra, que, dependiendo de sus grupos funcionales, absorbe radiación de una longitud de onda específica, lo que provoca la vibración de sus enlaces químicos. Utilizando un dispositivo monocromador, se modifica la longitud de onda seleccionada, y luego, con un detector, se registra la intensidad de la luz que atraviesa la muestra (Figura 18) [59].

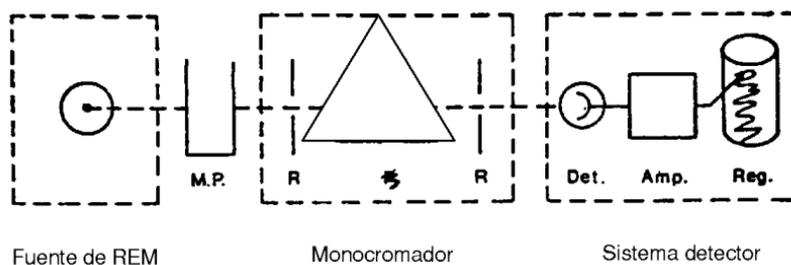


Figura 18. Diagrama de un espectrofotómetro IR [59]

(MP: muestra problema. R: rendijas. Det: detector. Amp: amplificador. Reg: registrador).

El registro resulta en un espectro que representa la cantidad de luz transmitida en el eje vertical en comparación con la longitud de onda de la radiación infrarroja en el eje horizontal (Figura 19). En este espectro infrarrojo, los picos de absorción se representan hacia abajo porque el eje vertical muestra la transmitancia porcentual de la radiación a través de la muestra, la cual disminuye debido a la absorción de la radiación. Dado que los enlaces en las moléculas orgánicas interactúan con la radiación infrarroja, el espectro infrarrojo proporciona información valiosa sobre la estructura molecular [59].

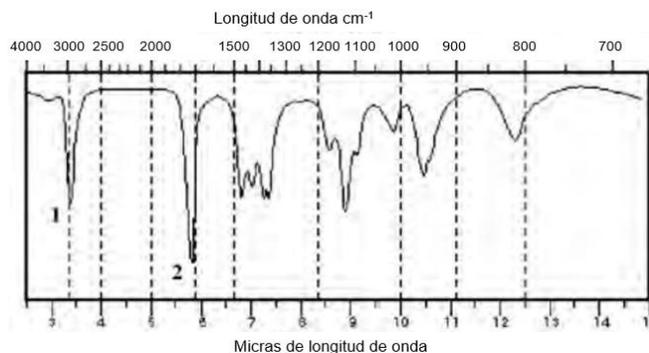


Figura 19. Espectro de absorción IR [59]

2.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido SEM es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional. Un equipo de SEM es capaz de tomar una "imagen" de la muestra, aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al impacto de un haz de electrones (electrones primarios), en vez de registrar fotones propiamente dichos (como en microscopía óptica). Al ser impactada por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. Por supuesto, para adquirir la "imagen" se hace mover el haz en el plano xy (con sistemas ópticos, antes de impactar la muestra) de forma que recorra el área deseada o planificada. Con SEM, los resultados de un análisis dan información topográfica, morfológica, composición química, cristalografía (estructura y orientación de grano) y dinámica de reacciones (experimentos in situ) [65].

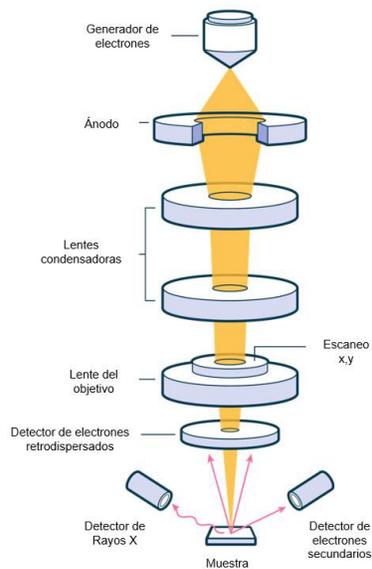


Figura 20. Componentes básicos de un SEM

El proceso comienza con el enfoque del haz de electrones utilizando las lentes condensadoras, y posteriormente, el haz ingresa a la lente del objetivo. El usuario ajusta el objetivo para dirigir con precisión el haz de electrones a una ubicación específica en la muestra, que luego se explora minuciosamente. Cuando los electrones primarios del haz interactúan con la muestra, emiten electrones secundarios dispersados. La cantidad de electrones secundarios emitidos varía según el ángulo de la superficie de la muestra. Esto significa que las áreas perpendiculares al haz emiten menos electrones secundarios, lo que se traduce en una apariencia más oscura en la imagen. Por otro lado, en las áreas de la muestra con irregularidades, se emiten más electrones secundarios, lo que resulta en una apariencia más brillante. Este fenómeno da como resultado imágenes con un efecto tridimensional bien definido. Además, se generan electrones retro-dispersados que se desplazan en la dirección opuesta al haz de electrones. La intensidad de estos electrones retro-dispersados aumenta a medida que aumenta el número atómico de la muestra, lo que proporciona información sobre la composición química de la superficie analizada [64].

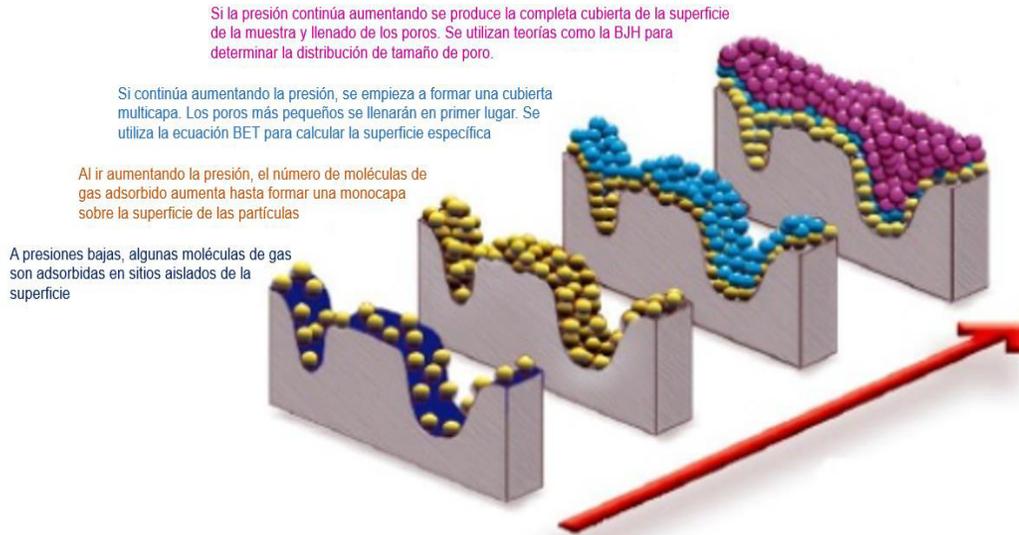
La técnica de microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDX) es ampliamente reconocida como el método principal para investigar residuos de disparo, pero también se utiliza en el análisis de diversas muestras que contienen trazas de materiales. En este procedimiento, los rayos X específicos de la muestra, que se emiten cuando la muestra es bombardeada con el haz de electrones del SEM, se capturan mediante un detector construido con silicio y litio en estado sólido. Posteriormente, estos rayos X son dirigidos hacia un amplificador de señal y

convertidores que envían los datos a un analizador. Este analizador registra la intensidad en función de la energía de emisión, generalmente expresada en KeV, lo que genera los espectros de EDX. Estos espectros proporcionan información detallada sobre la composición elemental de la muestra examinada. La razón subyacente es que cada elemento tiene una energía característica única, lo que facilita la identificación de los elementos presentes en la muestra bajo estudio [64].

2.8.5 Fisisorción de nitrógeno

La determinación del área superficial desempeña un papel crucial en la anticipación de la eficacia del catalizador. Esto se debe a que a medida que aumenta la cantidad de superficie accesible para la interacción con el fluido reactante, se mejora la conversión de los productos resultantes [66], no obstante, en la mayoría de los catalizadores, los poros juegan un papel fundamental en la contribución al área superficial específica. Estos poros deben permitir que los reactivos ingresen y los productos salgan libremente durante la reacción. Por lo tanto, propiedades como el área superficial específica y la distribución del tamaño de los poros revisten gran importancia, ya que los sitios activos pueden estar presentes o dispersos en la superficie, donde ocurre la degradación de los reactivos y se produce un mayor contacto con el catalizador.

El método más ampliamente utilizado para determinar el área superficial específica se conoce como el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este método se basa en la adsorción física de gases como el N_2 . La fisisorción de N_2 se asemeja a una condensación en la superficie adsorbente, donde se forman enlaces tipo Van Der Waals entre las moléculas del fluido y la superficie, así como entre las propias moléculas del fluido (energías débiles). Estas moléculas se apilan una sobre otra, y el número de capas sucesivas que se forman aumenta a medida que la presión parcial del adsorbato se incrementa hasta alcanzar su valor máximo (P_0). Cada molécula adsorbida ocupa una superficie, y la sustancia depositada en la interfaz se denomina adsorbato, que en este caso es la molécula de N_2 , con un área promedio de $\sigma_0 = 0.162nm^2$ o 16.2 \AA^2 (Figura 21).



*Figura 21. Etapas de la adsorción de nitrógeno en las partículas superficiales [67].
Con la flecha roja señalando el incremento de la presión.*

Al medir la cantidad de moléculas de N_2 adsorbidas en una monocapa físicamente adsorbida, es posible calcular el área superficial del sólido utilizando la ecuación de BET [68]:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (29)$$

Donde C representa la constante de BET, la cual guarda una relación con la energía de adsorción en la primera capa adsorbida. Por lo tanto, su valor actúa como un indicador del grado de las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. La forma de la isoterma está influenciada por la estructura porosa del material. Según las pautas de la IUPAC, existen seis tipos de isotermas, pero en la caracterización de catalizadores, solo cuatro de estas son relevantes (Figura 22).

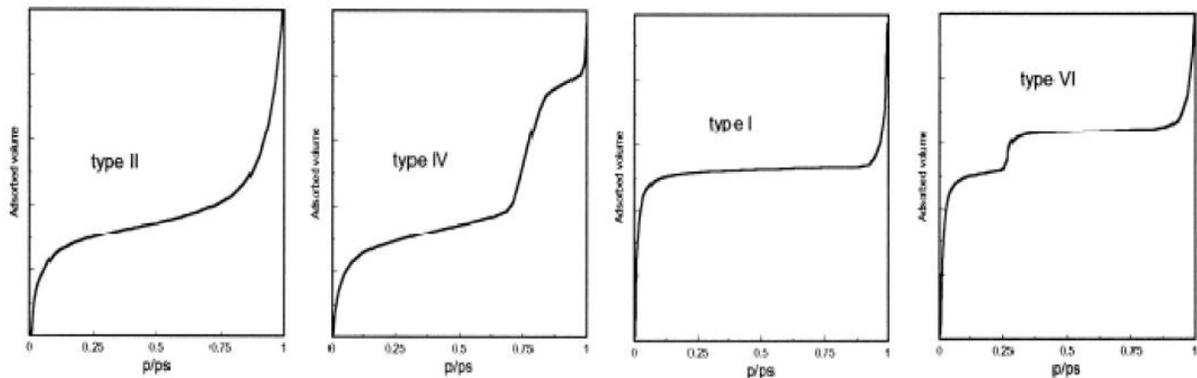


Figura 22. Isotermas más encontrados por adsorción de nitrógeno [69].

Los poros están clasificados de acuerdo con su tamaño:

1. Microporo (tamaño $< 2\text{nm}$)
2. Mesoporo ($2\text{ nm} < \text{tamaño} < 50\text{ nm}$)
3. Macroporos (tamaño $> 50\text{ nm}$)

Isoterma Tipo II: Característica de sólidos macroporosos o no porosos. En condiciones de baja presión, se forma una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que, en presiones elevadas, se da lugar a la adsorción multicapas, lo que resulta en un aumento del espesor del adsorbato hasta alcanzar el punto de condensación.

Isoterma Tipo IV: Típica de sólidos mesoporosos. A bajas presiones, el proceso es similar al observado en sólidos macroporosos. Sin embargo, a presiones altas, la adsorción en los mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que, en un punto determinado por las reglas tipo Kelvin, ocurre la condensación, lo que se traduce en un incremento del volumen adsorbido. Esta clase abarca la mayoría de los catalizadores y óxidos utilizados como soporte.

Isoterma Tipo I: Propia de sólidos microporosos. La adsorción se produce a bajas presiones relativas debido a la intensa interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para llenar completamente los poros, se requiere una presión más elevada, sin embargo, esto sucede sin condensación capilar en la región de baja presión (<0.3) [69]. Se caracteriza por un rápido aumento inicial en la región de bajas presiones, causado por la ocupación de microporos, seguido de una extensa y casi horizontal plataforma en el centro de la isoterma, que indica la falta de adsorción en múltiples capas en la superficie del sólido [67]

Isoterma Tipo VI: Característica de sólidos ultramicroporosos uniformes. La presión a la que ocurre la adsorción depende de la interacción entre la superficie y el adsorbato. Si el sólido es uniforme en términos de energía superficial, la adsorción se produce a una presión bien definida. Cuando la superficie presenta sitios de energía uniforme, se espera una isoterma escalonada, donde cada escalón corresponde a la adsorción de un conjunto de sitios [69].

La histéresis que se observa en la zona de múltiples capas en las curvas de adsorción física generalmente está relacionada con el fenómeno de la condensación capilar en la estructura de los mesoporos. Se han identificado cuatro categorías de patrones de histéresis (Figura 23) [67]:

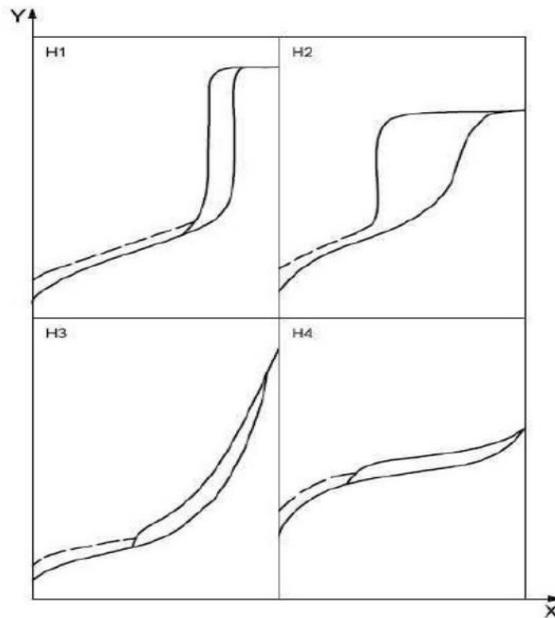


Figura 23. Tipos de ciclos de histéresis (Norma ISO 15901-2:2006) [67].

Tipo H1: Este tipo de histéresis se distingue por mostrar una curva de adsorción y una curva de desorción que son casi verticales y se ejecutan en paralelo. Se suele encontrar en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha, así como en conglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.

Tipo H2: Este patrón de histéresis, considerablemente más amplio que el anterior, se distingue por mostrar una curva de desorción mucho más vertical en comparación con la curva de adsorción. Se presenta en materiales que tienen una distribución de tamaños de poro y una morfología no muy definida, como en el caso del gel de sílice. En cualquier situación, esta forma de histéresis se relaciona con una distribución de tamaños de poro más amplia en comparación con la que se observa en el patrón de histéresis de tipo H1.

Tipo H3: A diferencia de los patrones H1 y H2, este ciclo se distingue por la ausencia de una meseta de adsorción límite en condiciones de presión relativa cercanas a la presión de saturación. Este comportamiento es típico en materiales que consisten en partículas laminares, como las arcillas, y presentan poros flexibles con una morfología similar a una rendija.

Tipo H4: Este patrón es típico en sólidos que incluyen poros extremadamente estrechos con forma de rendija, como los carbones activados. Similar al tipo previo, este ciclo no muestra una meseta de adsorción en condiciones de presión relativa cercanas a la presión de saturación.

2.9 Técnicas para la evaluación fotoelectrocatalítica

La evaluación fotoelectrocatalítica es un campo emergente en la investigación de tecnologías sostenibles, que combina principios de fotocatalisis y electrocatalisis para desarrollar procesos más eficientes en la conversión y almacenamiento de energía. Esta técnica permite la utilización de la energía solar para impulsar reacciones químicas, con aplicaciones potenciales en la degradación de contaminantes, producción de hidrógeno y síntesis de compuestos químicos de alto valor. En esta tesis, se explorarán algunas metodologías para la evaluación fotoelectrocatalítica, para optimizar la eficiencia y estabilidad de los sistemas fotoelectrocatalíticos. Además, se abordarán procesos clave como el water splitting y las reacciones de evolución de oxígeno (REO) y evolución de hidrógeno (REH), que son fundamentales para el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

2.9.1 Voltametría Cíclica

La voltamperometría cíclica es un método electroquímico dinámico que escanea el potencial aplicado a una celda electroquímica y registra la corriente resultante versus el potencial. Utiliza una celda de tres electrodos: un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo (Figura 24) [70].

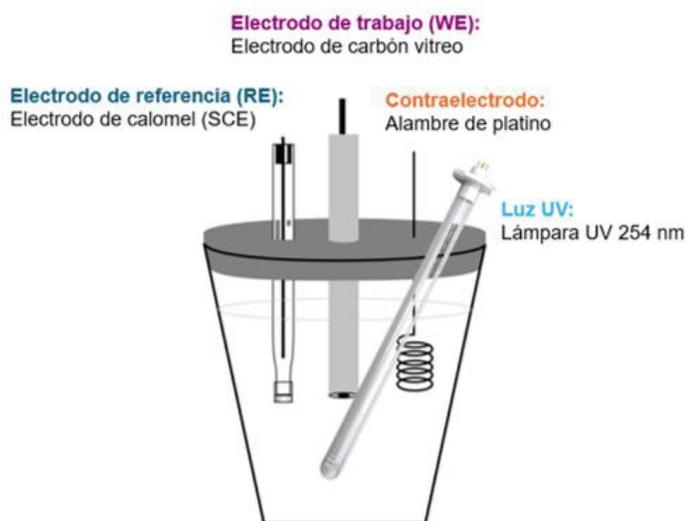


Figura 24. Presentación esquemática de celda electroquímica [71].

Electrodo de referencia: En este caso, se emplea un electrodo calomelano saturado. Este tipo de electrodo proporciona un potencial de referencia estable y reproducible, lo que es crucial para comparar y analizar los potenciales de los procesos redox en la solución bajo estudio.

Contraelectrodo: Se utiliza un alambre de platino como contraelectrodo. El platino es un material comúnmente elegido para este propósito debido a su alta conductividad eléctrica, inercia química y capacidad para soportar condiciones extremas. El contraelectrodo permite la transferencia de electrones necesaria para mantener el balance de carga durante el proceso electroquímico.

Electrodo de trabajo: Para este propósito se utiliza un electrodo de carbón vítreo. El carbón vítreo es un material que combina las propiedades conductoras del carbono con una alta estabilidad química y una amplia ventana de potencial. Esto lo hace adecuado para estudiar una variedad de sistemas electroquímicos, ya que no reacciona con muchas especies químicas y puede soportar condiciones tanto oxidantes como reductoras. El electrodo de carbón vítreo se caracteriza por su superficie uniforme y altamente reproducible, lo que permite una buena transferencia de electrones y una respuesta electroquímica estable. Además, su estructura porosa proporciona una gran área superficial, lo que aumenta la sensibilidad del método.

La voltametría cíclica consiste en escanear el potencial del electrodo de trabajo en una solución de especies electroactivas o en el sistema de interés. Es una técnica transitoria en la que el electrodo de trabajo permanece estacionario y el experimento se realiza en una solución sin agitación [72]. El potencial se escanea linealmente (o en forma de escalera) hacia adelante desde el potencial inicial (E_i) hasta el potencial de cambio (E_λ) y luego hacia atrás desde E_λ hasta E_f , lo que genera un ciclo de potencial triangular como se ilustra en la Figura 25 [73].

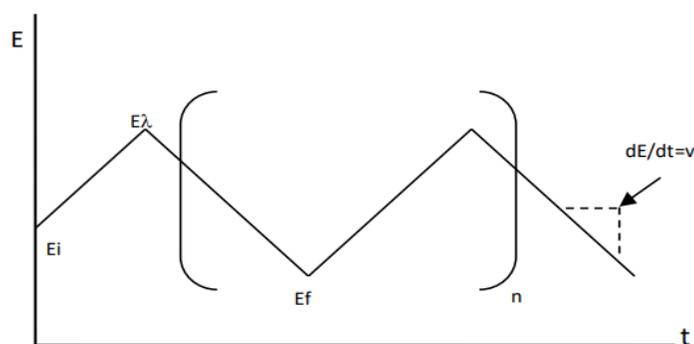


Figura 25. Programa de perturbación para voltamperometría de barrido triangular a n ciclos [73]

El ciclo suele repetirse varias veces, y los potenciales en los que se produce el cambio de dirección del barrido se conocen como potenciales de inversión (E_λ). El potencial inicial (E_i) y el potencial final (E_f) pueden ser iguales, lo que resulta en un programa triangular

simple. Los intervalos de potencial se eligen considerando los valores en los que se produce la oxidación o reducción controladas por difusión de uno o más analitos. La respuesta resultante se conoce como voltamperograma cíclico y se obtiene al representar la corriente medida frente al potencial correspondiente en una curva de tiempo $E = f(i)$. En la Figura 26 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se indican las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en este caso, una electrooxidación [73].

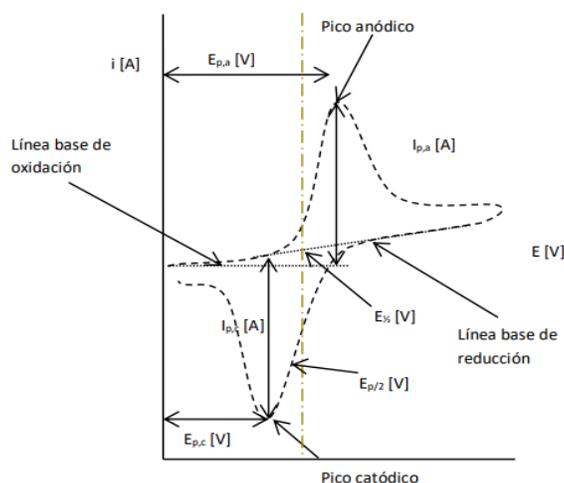


Figura 26. Voltamperograma cíclico según normativa de la IUPAC [73]

Esta técnica posibilita la electrólisis de una especie y la inversión del potencial para verificar la formación de su pareja redox, permitiendo así comprender los mecanismos de reacción involucrados. Al variar la velocidad de barrido, se puede investigar la cinética de las reacciones o detectar la aparición de especies intermedias en procesos redox. Cuando se analiza una muestra con dos o más analitos presentes, su comportamiento es específico, lo que significa que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito.

En la Figura 26 se detallan los parámetros de un voltamperograma cíclico, donde [73]:

$E_{p,c}$ = potencial de pico catódico

$E_{p,a}$ = potencial de pico anódico

$i_{p,c}$ = intensidad de corriente de pico catódico

$i_{p,a}$ = intensidad de corriente de pico anódico

La principal ventaja de la voltamperometría cíclica radica en que al barrer el potencial desde E_i hasta E_λ , se produce una cantidad considerable del producto cerca del electrodo, lo que permite un análisis detallado de la reacción electroquímica. Esta técnica proporciona información sobre la cinética de la reacción y la formación de especies intermedias.

Además, la capacidad de invertir el potencial durante el análisis proporciona datos valiosos sobre los mecanismos de reacción involucrados [70].

2.9.2 Voltametría Lineal

En la Voltametría Lineal (VL), un electrodo de trabajo se sumerge en una solución sin agitar que contiene un exceso de electrólito de soporte. Esta disposición se emplea para evitar que los reactantes y productos cargados migren, lo que permite que cualquier transferencia de especies electroactivas hacia y desde la superficie del electrodo se produzca únicamente por difusión. Además, en este método, el potencial del electrodo de trabajo se ajusta de manera lineal con respecto al tiempo, como se ilustra en el gráfico de la Figura 27 [74].

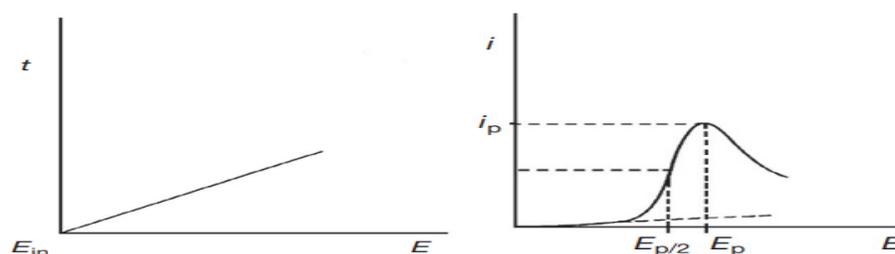


Figura 27. Onda de potencial para voltametría de barrido lineal y voltamograma correspondiente [75].

Inicia desde un nivel de potencial en el que no se desarrolla ninguna reacción en el electrodo y avanza hacia niveles donde se efectúa la reducción del analito (con valores más negativos) o la oxidación (con valores más positivos). El potencial aplicado en un momento específico puede expresarse como se indica en la Ec. (30):

$$E_t = E_{in} \pm vt \quad (30)$$

Donde E_t representa el potencial del electrodo en el momento preciso t , E_{in} denota el potencial inicial, y v indica la velocidad de barrido (o escaneo), que es la magnitud absoluta de la tasa constante de cambio de potencial, dE/dt . El signo de v varía según la dirección del escaneo del potencial (positivo para barridos anódicos y negativo para barridos catódicos).

Durante todo el experimento, se registra la corriente, y la curva resultante de corriente-potencial (voltamograma) que exhibe la forma típica representada en la gráfica derecha de la Figura 27, además de proporcionar los parámetros principales. Estos parámetros incluyen: i_p , que corresponde a la corriente pico, es decir, el valor máximo de corriente; E_p ,

que corresponde al potencial pico, es decir, el potencial asociado a i_p ; y $E_{p/2}$, que representa el potencial medio-pico, donde $i = i_{p/2}$.

La ubicación del pico en la escala de potencial (E_p), que está vinculada al potencial formal del proceso redox y su grado de reversibilidad (este último también influye en la forma del pico $E_p - E_{p/2}$), proporciona información sobre la naturaleza del analito involucrado. Por otro lado, la magnitud del pico (i_p) suministra datos acerca de la concentración del analito, la cantidad de electrones participantes en el proceso electroquímico y la posible existencia de reacciones químicas relacionadas. Cuando el potencial del electrodo se escanea en una región donde no hay transferencia de carga (desde el potencial inicial E_{in} hasta la porción ascendente de la respuesta en forma de pico), solo se registra una corriente capacitiva mínima debido a que el cambio de potencial induce a los iones y moléculas cercanas a la superficie del electrodo a alterar su orientación. De esta manera, la interfaz electrodo-solución se comporta como un capacitor. Al alcanzar el potencial correspondiente a la región donde tiene lugar la reacción electroquímica, se detecta una corriente farádica, la cual aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo; posteriormente, la corriente farádica disminuye gradualmente [76].

La forma del pico mencionada se origina debido a la competencia entre la tasa de transferencia electrónica en aumento a medida que el potencial se vuelve más propicio para su ocurrencia y el incremento en el grosor de la capa de difusión, generado por el agotamiento gradual del despolarizador a medida que se aleja de la superficie del electrodo. Esta tasa creciente de transferencia electrónica domina en la parte ascendente del pico, mientras que el agotamiento del despolarizador prevalece en la parte descendente. Por lo tanto, la corriente pico se registra en un potencial donde estos efectos contrarios se equilibran, es decir, cuando la concentración del analito en la superficie del electrodo aún no ha alcanzado cero.

2.9.2.1 Reacción de evolución de oxígeno (REO)

La reacción de evolución de oxígeno (REO) es un proceso de semirreacción crucial que influye en la eficacia de la división del agua impulsada por electricidad, una técnica de alta demanda, debido a su reacción de transferencia de cuatro electrones que progresa lentamente [77]. En la reacción el oxígeno molecular se genera mediante una serie de procesos que involucran la transferencia simultánea de protones y electrones. La naturaleza de la reacción está fuertemente influenciada por el pH, y bajo condiciones ácidas y neutras, dos moléculas de agua (H_2O) se oxidan para producir cuatro protones (H^+) y una molécula

de oxígeno (O₂), mientras que, en entornos básicos, los grupos hidroxilo (OH⁻) se oxidan y se convierten en H₂O y O₂. Los potenciales de semicelda de equilibrio (E°_a) a 1 atm y 25 °C para la REO se presentan de la siguiente manera:



Se necesita una corriente externa para generar una diferencia de potencial de 1.23 V en relación con el electrodo normal de hidrógeno (ENH) y así impulsar la reacción de evolución de oxígeno (REO) a pH=0. Esto implica teóricamente un cambio en el potencial de reacción de aproximadamente ~59 mV por unidad de pH, según la ecuación de Nernst. No obstante, para evitar que el pH afecte al potencial aplicado y mantener el voltaje de trabajo cerca de 1.23 V para la REO, es común utilizar el electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia. La producción de la molécula de O₂ requiere la transferencia de cuatro electrones, y la REO ocurre cinéticamente a través de múltiples reacciones en pasos con transferencia de un solo electrón en cada uno [78].

2.9.2.2 Reacción de evolución de Hidrógeno (REH)

La reacción de evolución de hidrógeno (HER) es el proceso catódico que ocurre durante la división electroquímica del agua. Este proceso involucra la adsorción de hidrógeno en la superficie del electrodo. La energía de adsorción varía según los materiales de los electrodos, lo que a su vez afecta la cinética de la REH [79].

En medio ácido la reacción de evolución de hidrógeno (REH) sigue estos pasos:

1.- Descarga de protones (paso Volmer) (Ec. 33):



Aquí, un protón (H⁺) se combina con un electrón (e⁻) para formar un átomo de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) en la superficie del electrodo.

2.- Formación de moléculas de hidrógeno, que puede seguir dos mecanismos:

a) Recombinación (paso Tafel) (Ec. 34):



Dos átomos de hidrógeno adsorbidos se combinan para formar una molécula de hidrógeno (H₂).

b) Electroquímica (paso Heyrovsky) (Ec. 35):



Un átomo de hidrógeno adsorbido reacciona con un protón y un electrón para formar una molécula de hidrógeno [80].

En medio neutro o alcalino, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) ocurre de la siguiente manera:

1.- Descarga del agua (paso Volmer) (Ec.36):



En este paso, una molécula de agua (H₂O) se reduce, formando un átomo de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) en la superficie del electrodo y un ion hidroxilo (OH⁻).

2.- Formación de moléculas de hidrógeno (puede seguir dos mecanismos):

a) Recombination (paso Tafel) (Ec. 37):



Dos átomos de hidrógeno adsorbidos se combinan para formar una molécula de hidrógeno (H₂).

b) Electroquímica (paso Heyrovsky) (Ec. 38):



Un átomo de hidrógeno adsorbido reacciona con una molécula de agua y un electrón para formar una molécula de hidrógeno y un ion hidroxilo [80].

El proceso de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) puede describirse de manera simple: impulsado por el potencial eléctrico, el electrodo adquiere átomos de hidrógeno activos (H_{ads}) del electrolito. Estos H_{ads} se combinan para generar H₂ mediante un proceso de desorción. Los diferentes electrolitos tienen distintos mecanismos y rutas de reacción. La REH generalmente se compone de tres pasos básicos:

1. Reacción de Volmer: Es el proceso de transferencia de electrones, conocido como proceso electroquímico. En un electrolito ácido, los protones (H⁺) obtienen un electrón para formar H_{ads}. En un electrolito alcalino, el agua se disocia en OH⁻ y H_{ads}. En medios ácidos, esta reacción es más fácil porque no necesita superar la barrera de disociación del agua, por lo que la REH ocurre más fácilmente en condiciones ácidas.

2. Reacción de Heyrovsky: También conocida como proceso de desorción electroquímica. En este paso, los protones generados por la electrólisis del H⁺ o H₂O reaccionan con H_{ads} y un electrón para formar una molécula de H₂, que luego se desorbe y precipita.

3. Reacción de Tafel: Este es el proceso de desorción química, donde dos H_{ads} se combinan para formar H₂, tanto en electrolitos ácidos como básicos.

En conjunto, la REH completa incluye un proceso electroquímico y un proceso de desorción. Por lo tanto, la REH se describe a menudo mediante los mecanismos Volmer-Heyrovsky o Volmer-Tafel. Estos tres pasos pueden ser decisivos para la reacción de REH,

y la dinámica del proceso generalmente se determina por la pendiente de Tafel en una curva de polarización de REH [81].

2.9.3 Impedancia (EIS)

La Espectroscopía de Impedancia (EIS) se basa en la perturbación de un sistema electroquímico en equilibrio o en estado estacionario, mediante la aplicación de una señal sinusoidal (voltaje de CA o corriente de CA) en un amplio rango de frecuencias y el monitoreo de la respuesta sinusoidal (corriente o voltaje, respectivamente) del sistema hacia la perturbación aplicada [82]. Dado que el sistema electroquímico en estudio es un sistema lineal e invariante en el tiempo (es decir, la señal de salida está linealmente relacionada con la señal de entrada y el comportamiento del sistema no cambia con el tiempo), la EIS es una técnica de "función de transferencia" que modela la señal de salida (corriente de CA o voltaje de CA) con respecto a la señal de entrada (voltaje de CA o corriente de CA) en un amplio rango de frecuencias [83].

El elemento fundamental para medir es la resistencia de polarización R_p , la cual equivale a la impedancia (Z) en el modo de corriente alterna (CA). Esto puede ser expresado de acuerdo con la ecuación de la Ley de Ohm, tal como se muestra a continuación (Ec. 39):

$$R = \frac{V}{I} (DC), Z = \frac{E}{I} (AC) \quad (39)$$

En la ecuación mencionada, R representa la resistencia en un circuito de corriente continua, medida en ohmios (Ω), donde V denota el voltaje (en voltios) y I la corriente (en amperios). Para el caso de corriente alterna, E representa el potencial (en voltios) y Z la impedancia (en ohmios). Para comprender el respaldo teórico de la técnica de EIS, es esencial considerar dos ondas periódicas: una corresponde a la señal de corriente (I) y la otra está asociada con la señal de potencial (E). Estas ondas exhiben un comportamiento característico, como se ilustra en la Figura 28, donde ambas oscilan con la misma frecuencia e intensidad debido a su relación mutua. Sin embargo, hay un aspecto significativo que implica un desplazamiento de fase constante entre las dos ondas, que puede variar entre 0 y 90 grados. Este desplazamiento, conocido como ángulo de fase (ϕ), se mide en grados ($^\circ$) y surge de la representación de las ondas como vectores en un sistema de coordenadas polares o como funciones sinusoidales. La Figura 29 esquematiza la relación entre las ondas E , I y el ángulo de fase. La perturbación sinusoidal aplicada puede manifestarse como una señal de potencial (E), lo que conlleva a una respuesta de

medición en corriente (I) en un rango de frecuencias determinado. La señal de excitación en función del tiempo t se describe de la siguiente manera (Ec. 40):

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (40)$$

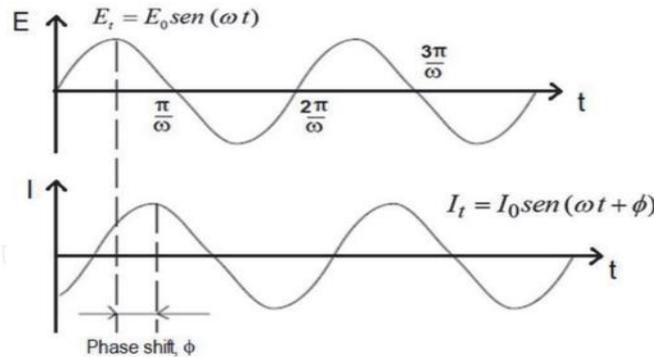


Figura 28. Descripción de las reacciones electroquímicas en interfaces mediante el ángulo de desplazamiento de fase en sistemas lineales con respuesta de onda sinusoidal

Donde E_t es el potencial en el tiempo t, E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia angular (expresada en radianes por segundo). Por lo tanto, la relación entre la frecuencia angular y la frecuencia (f en unidades de hertzios) se expresa como (Ec. 41):

$$\omega = 2\pi f \quad (41)$$

Para mantener el comportamiento lineal en los sistemas electroquímicos, generalmente se aplica una pequeña amplitud de voltaje de CA de aproximadamente 5 a 10 mV. I_t es la única respuesta de corriente instantánea en la amplitud máxima, Φ es el ángulo de fase desplazado y tiene una amplitud diferente, I_0 como se describe en la Ec. 42.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (42)$$

Teniendo en cuenta los parámetros eléctricos de E e I en función de la frecuencia angular en el dominio del tiempo, así como el ángulo de fase desplazado, es viable reestructurar las ecuaciones 36 y 38 según la Ley de Ohm para corriente continua. Esta correspondencia facilita el cálculo de la impedancia del sistema en análisis de la siguiente manera (Ec, 43):

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (43)$$

Entonces, la impedancia (Z_0) se define como la relación entre el voltaje aplicado (E) dividido por la corriente (I) y representa una oposición al flujo de electrones o corriente en un circuito de corriente alterna debido a la presencia de resistencias, capacitores e inductores. Entre la variedad de componentes eléctricos pasivos, solo las resistencias y los

capacitores o inductores contribuyen principalmente a la impedancia; uno está relacionado con el componente real Z' y el otro con el componente imaginario Z'' . Debido a esta suposición, Z_0 puede expresarse en su notación compleja incorporando el número complejo $j = \sqrt{-1}$, donde la Figura 30 muestra la representación compleja de la impedancia como concepto de vector, $Z(\omega) = Z' + jZ''$ y su ángulo de fase, $\tan(\phi) = \frac{Z''}{Z'}$.

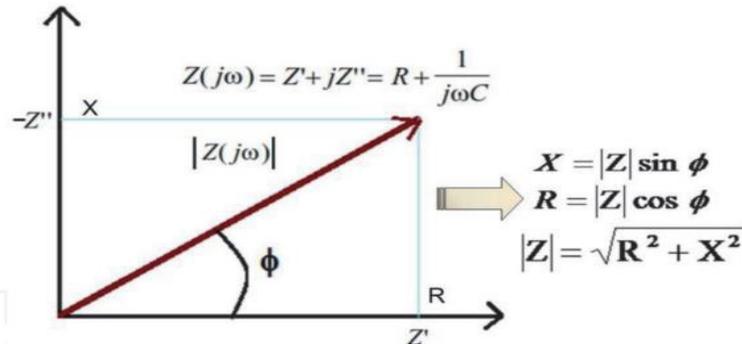


Figura 29. Representación vectorial de la impedancia como número complejo: X reactancia capacitiva, R resistencia, Z' componente real y Z'' parte imaginaria de la impedancia.

Utilizando la relación de Euler, la expresión de la impedancia se traduce en una función compleja como (Ec. 44):

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), I_t \exp(j\omega t - \phi) \quad (44)$$

Teniendo en cuenta la relación entre la amplitud del potencial y la corriente, se obtiene la suma total de la impedancia como un número complejo, de la siguiente manera (Ec. 45):

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (45)$$

Sin embargo, el uso de la corriente como una señal de perturbación también está diseñado para ciertas aplicaciones electroquímicas. Una vez que se recopilan los datos experimentales, se obtiene una serie de datos de potencial-tiempo y corriente-tiempo, que corresponden a la impedancia en cada frecuencia estudiada. La representación de los datos de EIS se realiza mediante espectros de impedancia conocidos como Diagramas de Nyquist ($-Z_{imag}$ vs Z_{real}), que representan la impedancia real trazada contra su parte imaginaria, y también se utilizan a menudo los diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs. \log freq., ϕ vs. \log freq.), que es la representación gráfica del módulo de la impedancia y su ángulo de fase, en función del dominio de la frecuencia) [84].

3. JUSTIFICACIÓN

Debido a los graves problemas de contaminación del agua a partir de azul de metileno es necesario desarrollar fotocatalizadores más eficientes, con mejores propiedades ópticas, químicas y físicas. Por lo que se propone el desarrollo de dos materiales compuestos a base de nanoestructuras de TiO_2 -Nanotubos de carbono de y TiO_2 -Oxido de grafeno como materiales fotocatalíticos, sintetizados por un método simple y económico.

Debido a esto se investigará el uso de oxido grafeno y nanotubos de carbono para analizar el efecto de su estructura y morfología en la degradación de azul de metileno, que es un contaminante orgánico presente en aguas residuales y que es perjudicial para la salud y el medio ambiente, ocasionando daños como suprimir los procesos fotosintéticos en agua, inhibir la reacción de los agentes oxidantes, imposibilitar la renovación del agua, y por consecuencia, afectando a organismos de diferentes niveles tróficos. Siendo así mismo, tóxico, cancerígeno y mutagénico por tendencia a formar quelatos de iones metálicos que producen microtoxicidad.

4. HIPÓTESIS

La presencia e interacción de materiales de carbono (GO y NTC) con el TiO_2 modificará las propiedades del TiO_2 , tales como el band gap, tamaño de partícula, cristalinidad y área superficial mejorando su actividad fotocatalítica y foto-electrocatalítica para la degradación de azul de metileno.

5. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un compuesto nanoestructurado a base de TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno para fotodegradación catalítica de azul de metileno.

6. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los compuestos TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno utilizando una carga de 2, 2.5 y 3 wt. % del material de carbón.
- Estudiar el efecto de la concentración de carbón sobre el TiO_2 .
- Caracterizar fisicoquímicamente los materiales sintetizados mediante técnicas de fisiorción de nitrógeno, TGA, DRX, IR y UV-Vis.

- Evaluar la actividad catalítica de los compositos TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno en la fotodegradación del azul de metileno (10ppm) mediante espectroscopia UV vis.
- Determinar las propiedades foto-electrocatalíticas en medio ácido y alcalino (conductividad, estabilidad y actividad para reacciones de evolución) mediante Voltametría cíclica (CV), impedancia (EIS) y Voltametría lineal (VL) de los compositos TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1 Síntesis de los materiales

Se sintetizaron los materiales TiO_2 puro, TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno con una carga del material de carbono de 2, 2.5 y 3%wt. siguiendo una ruta de cuatro etapas (Figura 30).

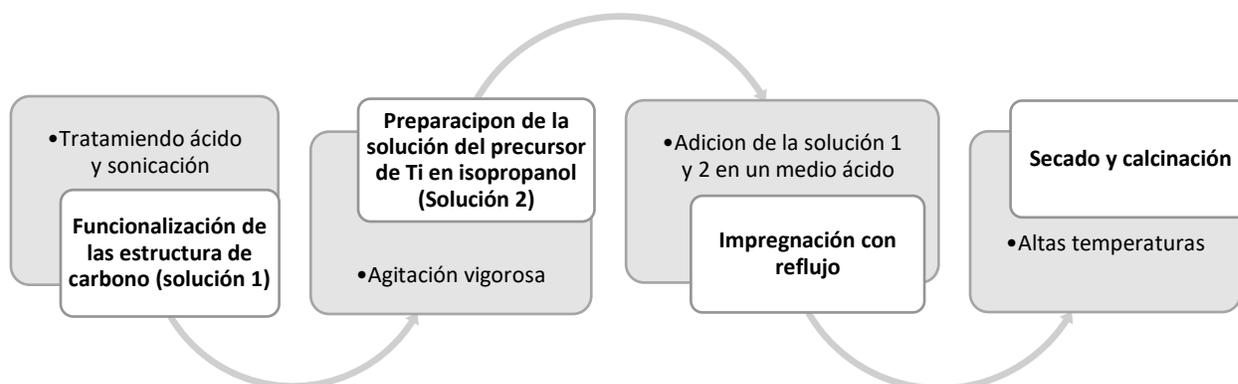


Figura 30. Preparación de los materiales TiO_2 puro, TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Oxido de grafeno por método sol-gel

1.- Funcionalización de los precursores de la estructura de carbono:

Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC) y óxido de grafeno (GO) adquiridos comercialmente (marca Sigma-Aldrich) para dopar al TiO_2 variando las cantidades en 2, 2.5 y 3%wt., de éstos materiales, a los cuales se les dio tratamiento ácido de la siguiente manera estandarizando un método para todos nuestros materiales: los nanotubos de pared múltiple (MWNTC) y el óxido de grafeno (OG) se pusieron en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) a una concentración de 3:1

(H₂SO₄:HNO₃), posteriormente se sonicaron durante 2 horas y se dejaron en reposo durante un día.

2.- Preparación de la solución del precursor de Ti:

Se utilizó isopropóxido de titanio (marca Sigma-Aldrich) como precursor de Ti y se disolvió en isopropanol en una relación 1:1 v/v en un embudo de adición agitando vigorosamente para evitar la condensación del precursor y así iniciar la síntesis de los materiales.

3.- Impregnación con reflujo, secado y calcinación

El tratamiento consistió en adicionar simultáneamente gota a gota la solución con los precursores de los materiales de carbono y la solución con el precursor de Ti en un medio ácido manteniendo una agitación constante. Posteriormente se puso en reflujo a una temperatura de 70°C y se dejó en agitación durante cuatro horas; pasado este tiempo se dejó secar durante un día a 60°C. Se aplicó el mismo tratamiento al TiO₂ puro sin adicionar material de carbono.

Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico al polvo obtenido para su activación, calcinándolo a 400 °C durante cuatro horas (temperatura óptima probado en trabajos previos y al análisis térmico TGA y DTA realizados). De esta manera se sintetizaron los siguientes compositos con las relaciones másicas semiconductor-carbón (Tabla2):

Tabla 2. Compositos sintetizados

| SIMBOLOGÍA | % wt. TiO ₂ : % Carbono |
|------------------------------|------------------------------------|
| P25 | 100:0 |
| TiO ₂ | 100:0 |
| TiO ₂ -MWNTC 2% | 98:2 |
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 97.5:2.5 |
| TiO ₂ -MWNTC 3% | 97:3 |
| TiO ₂ -OG 2% | 98:2 |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 97.5:2.5 |
| TiO ₂ -OG 3% | 97:3 |

7.2 Fotodegradación de azul de metileno (AM)

Se preparó una solución de azul de metileno 10 ppm con el propósito de analizar el desempeño fotocatalítico de los materiales sintetizados.

El proceso de degradación se llevó a cabo utilizando un sistema compuesto por un reactor de tipo batch y una lámpara ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm, manteniendo condiciones de agitación constante y temperatura ambiente, excluyendo cualquier otro tipo de radiación (Figura 31). En este sistema, se introdujo la solución de azul de metileno 10 ppm y el material fotocatalítico en una proporción de 1:1. Se tomó una muestra inicial (designada como "0") después de 30 minutos de exposición a la oscuridad, permitiendo así la estabilización del equilibrio de adsorción y desorción en los fotocatalizadores. Una vez encendida la lámpara, se procedió a seguir el proceso de fotodegradación durante 180 minutos, extrayendo muestras a intervalos de 10 minutos.

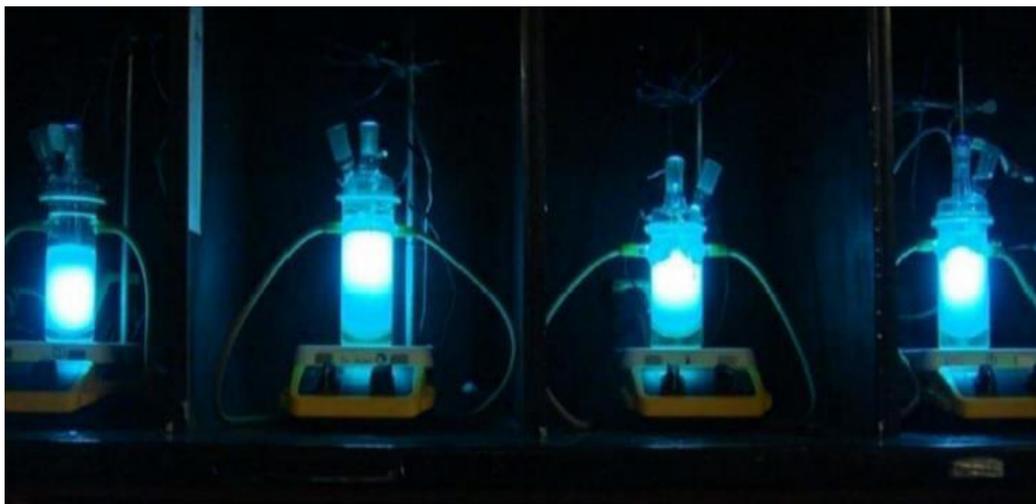


Figura 31. Sistemas de degradación fotocatalítica.

Posteriormente se procedió a medir la absorbancia de la solución de azul de metileno con el espectrofotómetro Uv-vis y se calculó la eficiencia de fotodegradación utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Eficiencia de fotodegradación (\%)} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

donde A_0 es la absorbancia inicial del azul de metileno y A_t es la absorbancia después de la exposición al fotocatalizador y se seleccionó el mejor compuesto de TiO_2 -Nanotubos de carbono y TiO_2 -Óxido de grafeno.

7.3 Caracterización fisicoquímica

Se caracterizó fisicoquímicamente los compuestos con mejor actividad fotocatalítica mediante las técnicas de TGA, DRX, UV-Vis, IR y fisisorción de nitrógeno.

7.4 Evaluación Electroquímica

Preparación de la Tinta Catalizadora

Se preparó la tinta catalizadora mediante la dispersión de 20 mg del material catalizador en una solución compuesta por 300 μl de agua y 30 μl de Nafion (Figura 32). Posteriormente, la solución se sometió a sonicación durante 30 minutos para garantizar una dispersión homogénea. Luego, se depositaron 7 microlitros de la tinta sobre el electrodo de trabajo mediante un proceso de goteo controlado. Una vez aplicada, la tinta se dejó secar completamente antes de proceder con las pruebas electroquímicas.

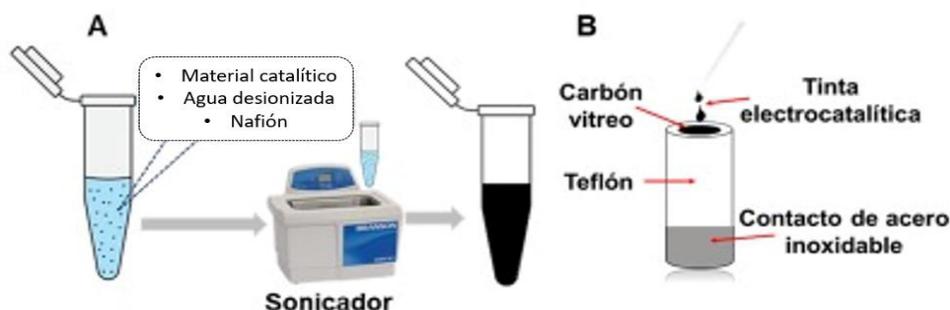


Figura 32. Preparación de tinta catalizadora

Configuración del Sistema Electroquímico

Se utilizó un potenciostato/galvanostato Gamry para llevar a cabo la evaluación electroquímica. La configuración del sistema incluyó una celda de tres electrodos, con un electrodo de trabajo con un área efectiva de 0.1963 cm^2 . Se empleó un alambre de platino como contraelectrodo, mientras que un electrodo de calomelanos saturado (SCE) actuó como electrodo de referencia, tal como se muestra en la figura 33. Además, se utilizó una lámpara UV de 254 nm para realizar las pruebas bajo condiciones de iluminación y oscuridad.



Figura 33. Configuración del sistema electroquímico.

Condiciones Experimentales

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) con el uso de diferentes soluciones como electrolitos. Se emplearon soluciones de ácido sulfúrico 1 M (H_2SO_4), sulfito de sodio con bicarbonato de sodio 0.5 M ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$), y una solución de hidróxido de potasio 0.5 M (KOH). Esto permitió crear entornos con diferentes niveles de acidez y alcalinidad para las reacciones electroquímicas, proporcionando un marco diverso para evaluar el rendimiento de los sistemas bajo estudio (Figura 34).

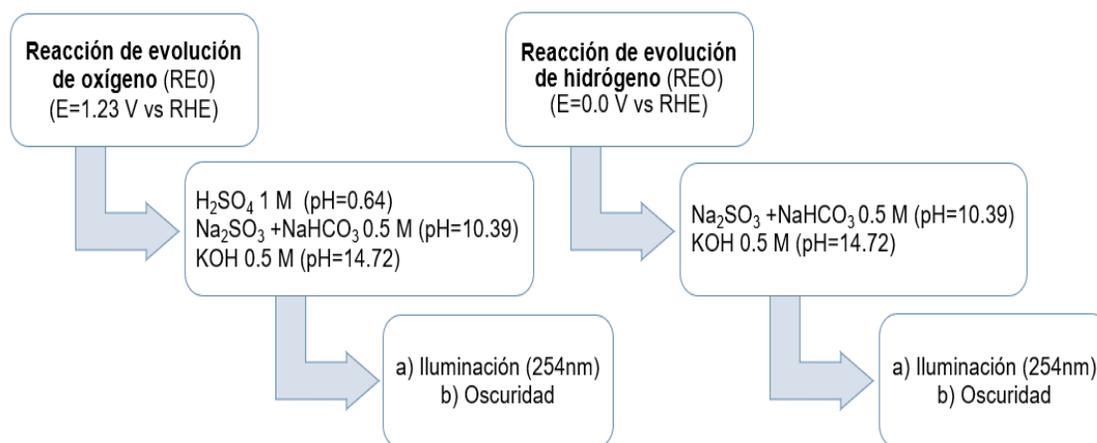


Figura 34. Condiciones experimentales de las pruebas electroquímicas.

Realización de las Pruebas Electroquímicas

Estas pruebas incluyeron Voltametría Cíclica (VC), donde se aplicó una secuencia de ciclos potenciales para investigar los procesos redox reversibles e irreversibles de los materiales catalizadores. Asimismo, se llevó a cabo la Voltametría Lineal (VL), realizando mediciones en el rango de potencial para evaluar la cinética de la reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno en el material catalizador. Para investigar la resistencia de transferencia de carga y las propiedades electroquímicas del material, se empleó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (IES). Estas pruebas se realizaron tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación utilizando una lámpara UV de 254 nm.

8. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y FOTODEGRADACIÓN

Los materiales fotocatalíticos preparados exhibieron una textura en polvo de tonalidad blanquecina para el P25 (TiO_2 comercial) y el TiO_2 puro sintetizado. En cuanto a los compositos de TiO_2 -nanotubos de carbono de pared múltiple y TiO_2 -óxido de grafeno con diferentes concentraciones (2, 2.5 y 3%wt. de carbón cada uno), se presentaron como polvos de aspecto opaco y coloración grisácea, que tras el proceso de calcinación experimentaron un aumento sutil en la intensidad del color. La nomenclatura asignada a estos materiales fue de acuerdo con la proporción de material de carbono que contenían, denominándolos de la siguiente manera (Tabla 3):

Tabla 3. Denominación de los materiales de TiO_2 -nanotubos de carbono y TiO_2 -óxido de grafeno

| NOMBRE | % NANOTUBO DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE | % ÓXIDO DE GRAFENO |
|----------------------------|---|--------------------|
| P25 | 0 | 0 |
| TiO_2 | 0 | 0 |
| TiO_2 -MWNTC 2% | 2 | 0 |
| TiO_2 -MWNTC 2.5% | 2.5 | 0 |
| TiO_2 -MWNTC 3% | 3 | 0 |
| TiO_2 -OG 2% | 0 | 2 |
| TiO_2 -OG 2.5% | 0 | 2.5 |
| TiO_2 -OG 3% | 0 | 3 |

- **Análisis térmico (TGA y DTA)**

Los resultados obtenidos del tratamiento térmico de las nanopartículas de P25 y TiO_2 puro sintetizado coinciden con lo que arrojó el análisis termogravimétrico y el análisis térmico diferencial (TGA y DTA) [85].

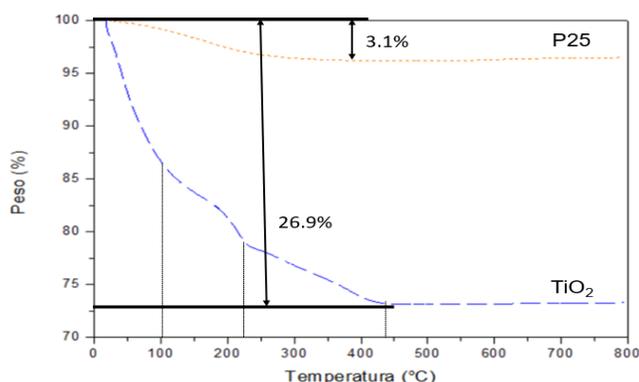


Figura 35. Análisis termogravimétrico (TGA) de P25 y TiO_2 puro.

La Figura 35 muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales P25 y TiO₂ puro sintetizado. Cuando los polvos se calientan de 20°C a 435 °C, se observó una pérdida de peso de aproximadamente 3,1 y 26,9 % del P25 y TiO₂ puro, respectivamente. Esta pérdida de peso se atribuye principalmente a la eliminación del agua residual y materiales orgánicos presentes en ambos polvos. Entre 435 y 800°C, no se registró ninguna pérdida de peso adicional, lo que indica una alta estabilidad térmica de ambos materiales en este rango de temperatura. Así, los materiales preparados y calcinados a 400 °C durante 4 horas en este estudio no alterarían sus propiedades microestructurales [86][87]. Esta información es respaldada por la curva DTA de estos materiales, como se muestra en la Figura 36, las cuales confirman la estabilidad térmica observada en el análisis TGA.

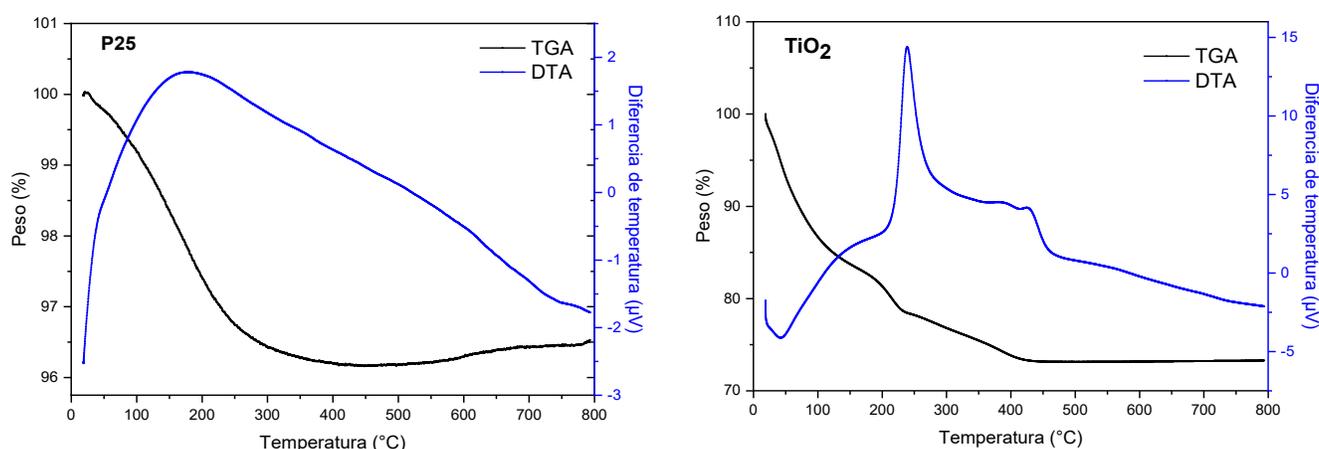
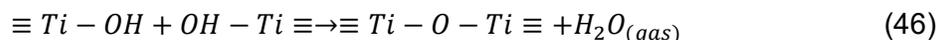


Figura 36. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de P25 y TiO₂ puro.

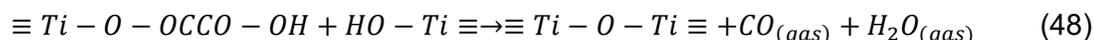
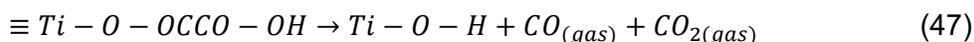
Es importante mencionar que para el gráfico de TGA y DTA del TiO₂ puro se observan tres etapas distintas de pérdida de masa a diferentes rangos de temperatura. La primera etapa de pérdida de peso se da entre los 20 y 100°C, con una disminución del 14%. Esta disminución de peso se atribuye a la desorción el agua presente en la superficie del TiO₂, donde el vapor de agua se forma por condensación de grupos Ti-OH, según la siguiente ecuación [88]:



El isopropanol se elimina principalmente por evaporación física.

La utilización del análisis de DTA permitió identificar un pico endotérmico a 45°C. Este primer pico hacia abajo sugiere una liberación de energía durante una etapa inicial. Puede estar asociado a la evaporación del exceso de solvente (isopropanol) y/o la eliminación de agua de la superficie del TiO₂, como mencionamos anteriormente.

La segunda etapa corresponde a una pérdida de masa del 6% que ocurre entre los 100 y 230°C, originada por la descomposición de un grupo oxalato. La descomposición de los grupos oxalato podría ser principalmente bicordinada o monocoordinada con átomos de titanio, mediante reacción con grupos Ti-OH, lo que da como resultado el desprendimiento de CO, CO₂ y una cantidad menor de H₂O, como se propone en las siguientes reacciones [88]:



Mediante los resultados de DTA, se encontró un pico exotérmico a 238°C, que está relacionado con procesos de descomposición y formación de enlaces Ti-O donde los precursores están experimentando una transformación significativa para formar la estructura de TiO₂. Durante esta fase, puede haber procesos de condensación, polimerización y formación de enlaces químicos entre los átomos de titanio y oxígeno, así como también una transición de fase de TiO₂ amorfo a anatasa cristalina [89].

La tercera etapa representa una pérdida de peso menor del 6% en el rango de 230 a 435°C, debido a la fase de transición de los compuestos sintetizados. Finalmente, el estudio de DTA reveló un pico exotérmico a 428°C, Dado que este pico ocurre a una temperatura relativamente alta, es posible que esté relacionado con la cristalización total del TiO₂ o con la formación de enlaces más fuertes entre los átomos de titanio y oxígeno.

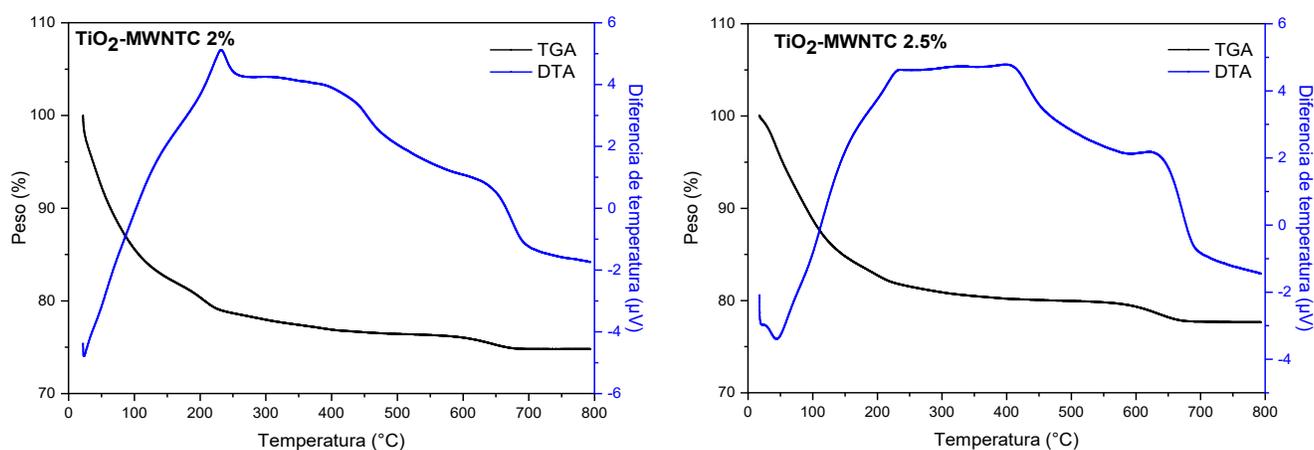


Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los materiales TiO₂-MWNTC 2% y TiO₂-MWNTC 2.5%.

Para el análisis termogravimétrico de las muestras de TiO₂-MWCNT con 2% Y 2.5% w.t. (Figura 37), se observó una primera etapa de pérdida de peso entre los 20°C y 230°C,

con una disminución de peso del 23.5 y 20% respectivamente, estos se atribuyen a la eliminación endotérmica de agua adsorbida física y químicamente de las nanopartículas de TiO_2 . La eliminación de agua y precursores orgánicos se completó a 400°C .

El pico endotérmico alrededor de $20\text{-}30^\circ\text{C}$ se debe a la pérdida de disolventes y agua por evaporación. El pico exotérmico en el análisis de DTA a 400°C se atribuyó a la transformación de especies de peróxido de Ti en anatasa cristalina, lo que concuerda con la literatura. El pequeño pico exotérmico observado a 678°C podría atribuirse a la transición anatasa-rutilo, por lo que los materiales son térmicamente estables de 400 a 600°C bajo el flujo de aire. La pérdida de peso observada y el pico exotérmico en el análisis de DTA a 660°C indican oxidación de MWCNT. En la literatura, se informa que el pico de oxidación para los materiales de MWCNT está entre 550 y 750°C [90] [91].

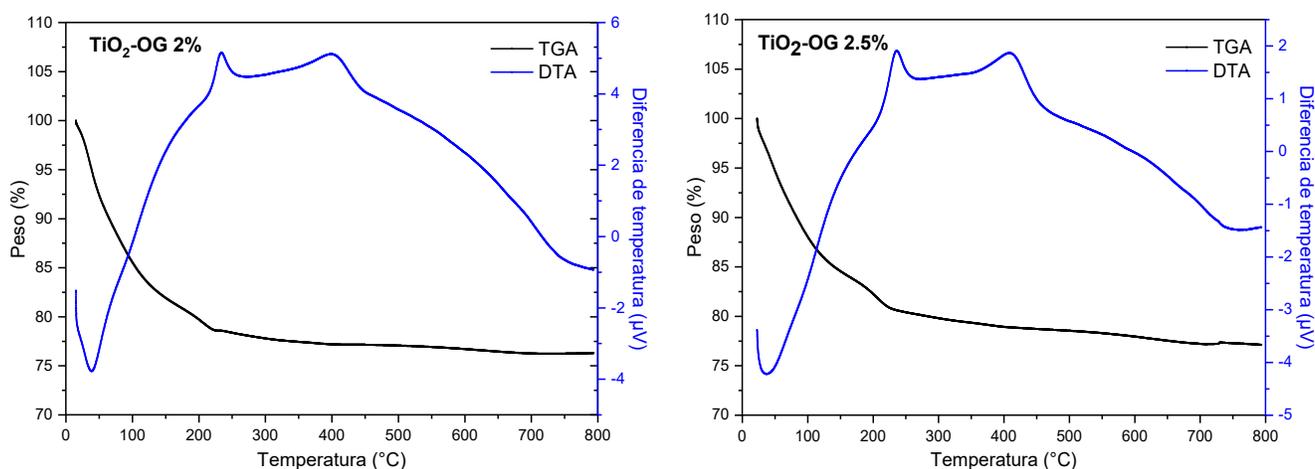


Figura 38. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los materiales $\text{TiO}_2\text{-OG 2\%}$ y $\text{TiO}_2\text{-OG 2.5\%}$.

En el caso de los materiales con OG (Figura 38), inicialmente, hay una pequeña pérdida de masa, lo que sugiere la eliminación de agua adsorbida o compuestos volátiles. Este proceso está acompañado por un pico endotérmico en la gráfica DTA, indicando una absorción de calor. Conforme la temperatura sigue aumentando, se observa una pérdida de masa más significativa en TGA, asociada a la descomposición de materiales orgánicos o la deshidratación de componentes inorgánicos. Esta etapa coincide con un notable pico endotérmico en la gráfica DTA, lo que refleja un proceso endotérmico considerable, probablemente una descomposición térmica. A temperaturas más altas, la masa se estabiliza, indicando que la mayoría de los componentes volátiles se han eliminado. Un pico exotérmico en DTA sugiere la cristalización de los productos de descomposición o la

formación de una nueva fase. De acuerdo con esta información, se determinó activar los materiales a 400°C.

- **Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas obtenidos para los materiales TiO_2 puro, TiO_2 -MWNTC y TiO_2 -OG con carga de 2, 2.5 Y 3 wt% del material de carbón, presentados en las figuras 39 y 40, muestran una estructura cristalina consistente característica de la fase anatasa del TiO_2 (PDF No. 21-1272). Los picos observados a valores de 2θ , en 25.28°, 36.94°, 37.8°, 38.57°, 48.05°, 53.9°, 62.11°, 62.68°, 68.76°, 70.31° y 75.03°, corresponden a los planos de difracción (101), (103), (004), (112), (200), (105), (213), (204), (116), (220) y (215), respectivamente.

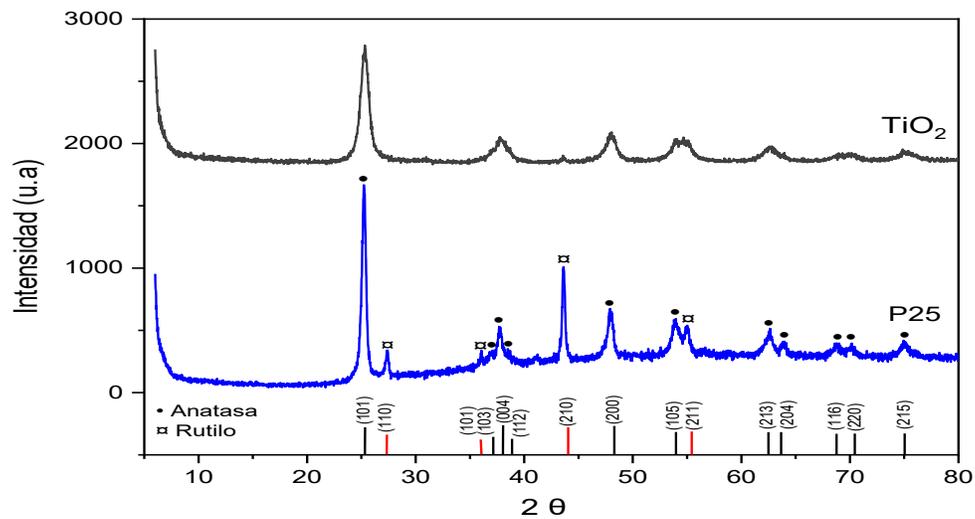


Figura 39. Patrón de difracción de rayos X de los materiales TiO_2 y P25

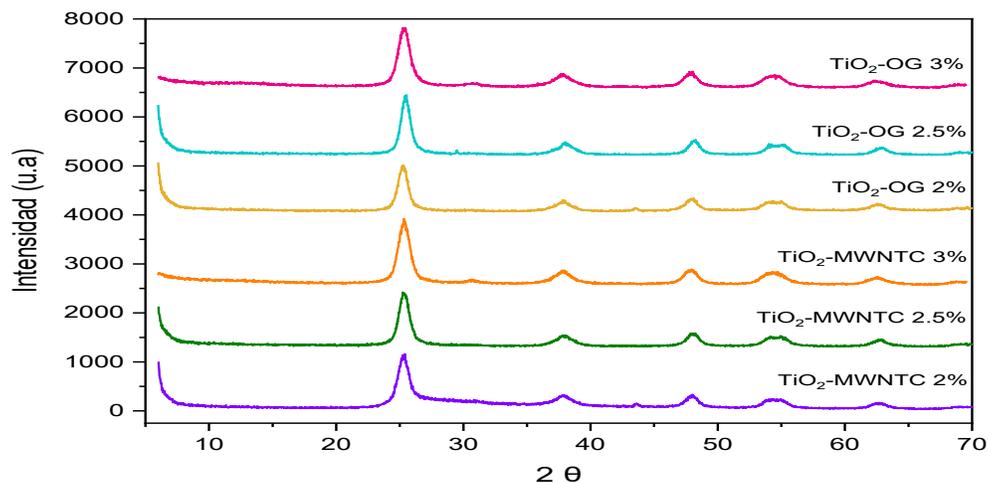


Figura 40. Patrón de difracción de rayos X de los materiales TiO_2 -MWNTC y TiO_2 -OG con carga de 2, 2.5 Y 3 wt% del material de carbón.

En la Figura 39 se presentan los patrones de DRX de P25, donde se observa la presencia de fases de anatasa y rutilo de TiO_2 . Los picos de difracción en 2θ , observados en 27.4° , 36.085° , 44.050° y 54.32° , corresponden a los planos de difracción (110), (101), (210) y (211), respectivamente, de la fase rutilo (PDF No. 21-1276). Esto indica que el material contiene anatasa y una pequeña cantidad de fase rutilo que podría afectar su actividad fotocatalítica en comparación con los materiales sintetizados, que parecen contener principalmente fase anatasa.

En cuanto a los patrones de DRX de los materiales de TiO_2 -MWNTC y TiO_2 -OG (Figura 40), no se observa ningún pico relacionado con el material de carbón. Esto sugiere que el contenido de carbono es pequeño y se dispersa ampliamente sobre el TiO_2 observando además que solamente aparecen las señales del TiO_2 en su fase cristalina anatasa. Se observa que la cristalinidad de los compuestos se mantiene cuando se soportan los nanotubos de carbono y el óxido de grafeno sobre el TiO_2 . Esta dispersión y mantenimiento de la cristalinidad son fundamentales para la actividad fotocatalítica de estos materiales, ya que la alta dispersión de carbono en la matriz de TiO_2 puede mejorar la absorción de luz y la generación de pares electrón-hueco, mientras que la fase anatasa de TiO_2 es conocida por su alta eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes.

En la Figura 41 se presenta el difractograma obtenido para los materiales MWNTC y OG comerciales. Para el OG se presentan las señales correspondientes al grafito (PDF No. 041-1487) con valores de 2θ en 26.58° , 42.22° , 44.39° y 54.54° , correspondientes a los planos de difracción (002), (100), (101) y (004), respectivamente. Sin embargo, no aparece la señal característica del óxido de grafeno en 2θ alrededor de 10° , lo que indica que el óxido de grafeno utilizado es más similar al grafito en su estructura. En el caso de los MWNTC, se obtuvieron las señales correspondientes a este material, lo que confirma la presencia de nanotubos de carbono en la muestra.

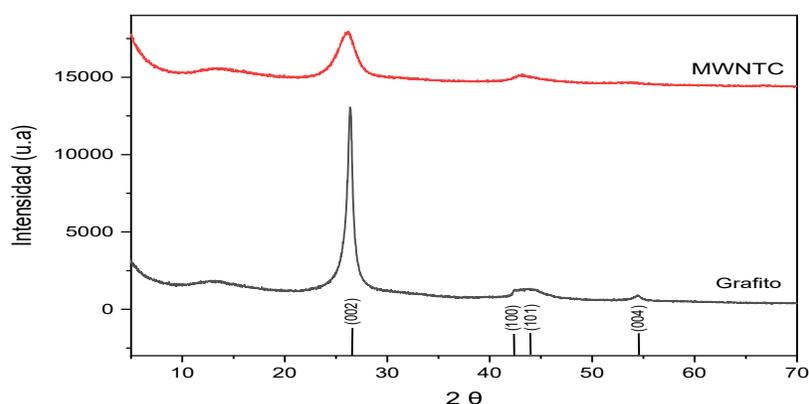


Figura 41. Patrón de difracción de rayos X de los materiales MWNTC y OG comerciales.

Para estimar el tamaño de los cristalitas de TiO_2 , se utilizó la anchura a media altura (FWHM) del pico de mayor intensidad correspondiente al plano (101) de anatasa, a partir de la ecuación de Debye-Scherrer. Los resultados se presentan en la Tabla 4, donde se observa que el tamaño de los cristalitas de TiO_2 y TiO_2 -OG con carga de 2, 2.5 Y 3 wt% del material de carbón es de alrededor de 11-12 nm, mientras que el tamaño de cristalito de los materiales de TiO_2 -MWNTC con carga de 2, 2.5 Y 3 wt% del material de carbón es de 10 nm. Además, se observa que los materiales sintetizados presentan un tamaño menor en comparación con el P25, que tiene un tamaño de cristalito de 19 nm.

Los resultados sugieren que los materiales de TiO_2 con nanotubos de carbono de pared múltiple con un tamaño de cristalito más pequeño podrían tener mejor actividad fotocatalítica, ya que, un tamaño menor de cristalito les confiere una mayor área superficial y una mejor accesibilidad a los sitios activos en la superficie del catalizador, potenciando así la eficiencia de la fotocatalisis. Además, la disminución en la distancia de transporte de carga dentro de los cristalitas más pequeños facilita una separación más eficaz de los pares electrón-hueco, contribuyendo aún más a la mejora de la eficiencia general del proceso.

Tabla 4. Tamaño de cristalitas calculados de los materiales mediante el método de Debye-Scherrer.

| Material | Tamaño de cristalito (nm) | Reportado [92] |
|----------------------------|---------------------------|----------------|
| P25 | 19 | 20 ± 8 |
| TiO_2 | 11 | 14 ± 6 |
| TiO_2 -MWNTC 2% | 10 | 16 ± 6 |
| TiO_2 -MWNTC 2.5% | 10 | |
| TiO_2 -MWNTC 3% | 10 | |
| TiO_2 -OG 2% | 11 | 10 ± 3 |
| TiO_2 -OG 2.5% | 12 | |
| TiO_2 -OG 3% | 11 | |
| MWNTC | 9 | |
| GRAFITO | 14 | |

- **Espectroscopía infrarroja**

En la figura 42 se muestran los resultados del análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) de los materiales P25, TiO_2 sin dopar y TiO_2 dopado con MWNTC y OG con diferentes porcentajes en peso del material de carbón. Los materiales presentan bandas similares dado que fueron sintetizados por el método sol-gel y estabilizados a 400°C ,

además de que el TiO_2 es el material que se encuentra en mayor proporción en estos materiales.

La región de $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ es típica a las vibraciones atribuidas a las estructuras de TiO_2 anatasa, esas bandas de baja energía se relacionan con vibraciones de extensión (stretching) de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti . La absorción más amplia por debajo de 1000 cm^{-1} puede considerarse como una combinación de vibración Ti-O-Ti y vibración Ti-O-C [93]. La presencia de enlaces Ti-O-C indica la unión firme entre las nanopartículas de TiO_2 con MWNTC y GO. Alrededor de 1632 cm^{-1} se observa la típica frecuencia de estiramiento C=C , la intensidad de esas bandas no varía significativamente con el aumento del contenido de dopante. La banda centrada en 3409 se atribuye a vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo en COOH y/o agua intercalada.

Estas observaciones sugieren una interacción entre el TiO_2 y los dopantes, lo que podría influir positivamente en la actividad fotocatalítica de los materiales, destacando la importancia de la unión firme entre las nanopartículas de TiO_2 y los dopantes en la mejora de la eficiencia de la fotocatalisis.

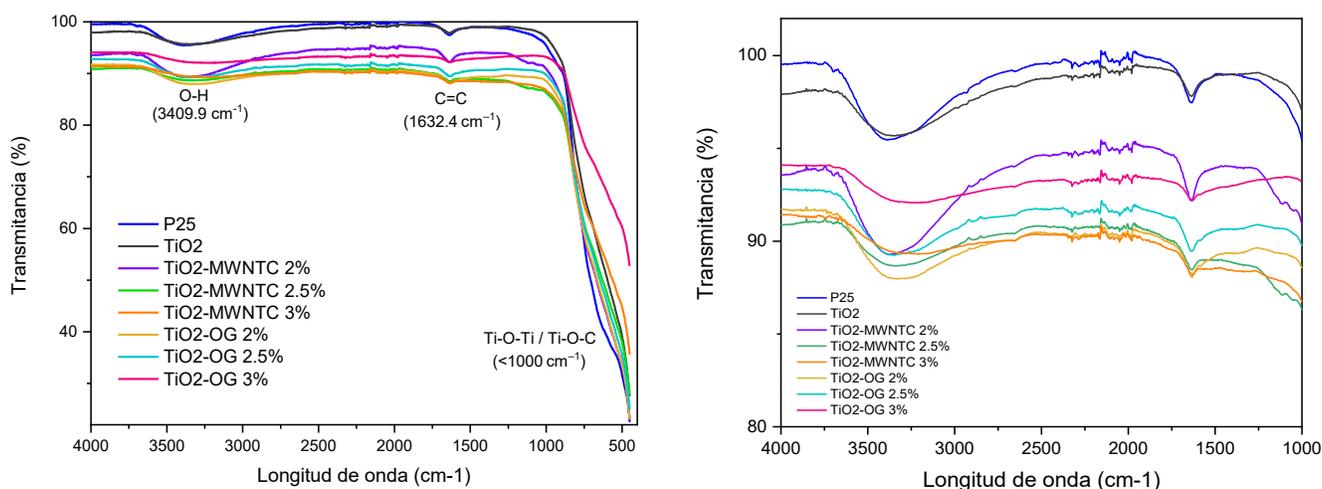


Figura 42. Espectro FTIR de los materiales sintetizados

• Fisorción de Nitrógeno

Para caracterizar la textura de poro y las propiedades superficiales de los materiales, se realizaron pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno. Esta prueba es esencial para determinar el tipo de porosidad, la superficie específica y la distribución del tamaño de poro, parámetros cruciales en la aplicación de catálisis que es un proceso que depende de la interacción de los materiales con gases y líquidos.

Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas para todos los materiales se clasificaron como isothermas de tipo III según la IUPAC (Figura 43). Este tipo de isoterma es característico de materiales con una baja afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Esto significa que las moléculas del adsorbato tienen una interacción débil con la superficie del adsorbente. En las isothermas tipo III, la cantidad de adsorbato aumenta gradualmente a medida que aumenta la presión relativa. No hay una etapa clara de formación de monocapa, lo que indica que la adsorción en multicapa comienza casi simultáneamente con la adsorción en monocapa. Estas isothermas son típicas de materiales mesoporosos, que tienen poros con diámetros en el rango de 2 a 50 nm.

Además, todos los materiales exhibieron bucles de histéresis de tipo H1. La histéresis de tipo H1 se refiere a una curva de desorción que sigue una trayectoria diferente a la de la adsorción. Este tipo de histéresis es común en materiales con poros de botella de tinta, que tienen cuellos estrechos y cuerpos más anchos. Los poros de botella de tinta crean canales estrechos que pueden retener el adsorbato incluso cuando la presión disminuye, lo que resulta en este tipo de histéresis.

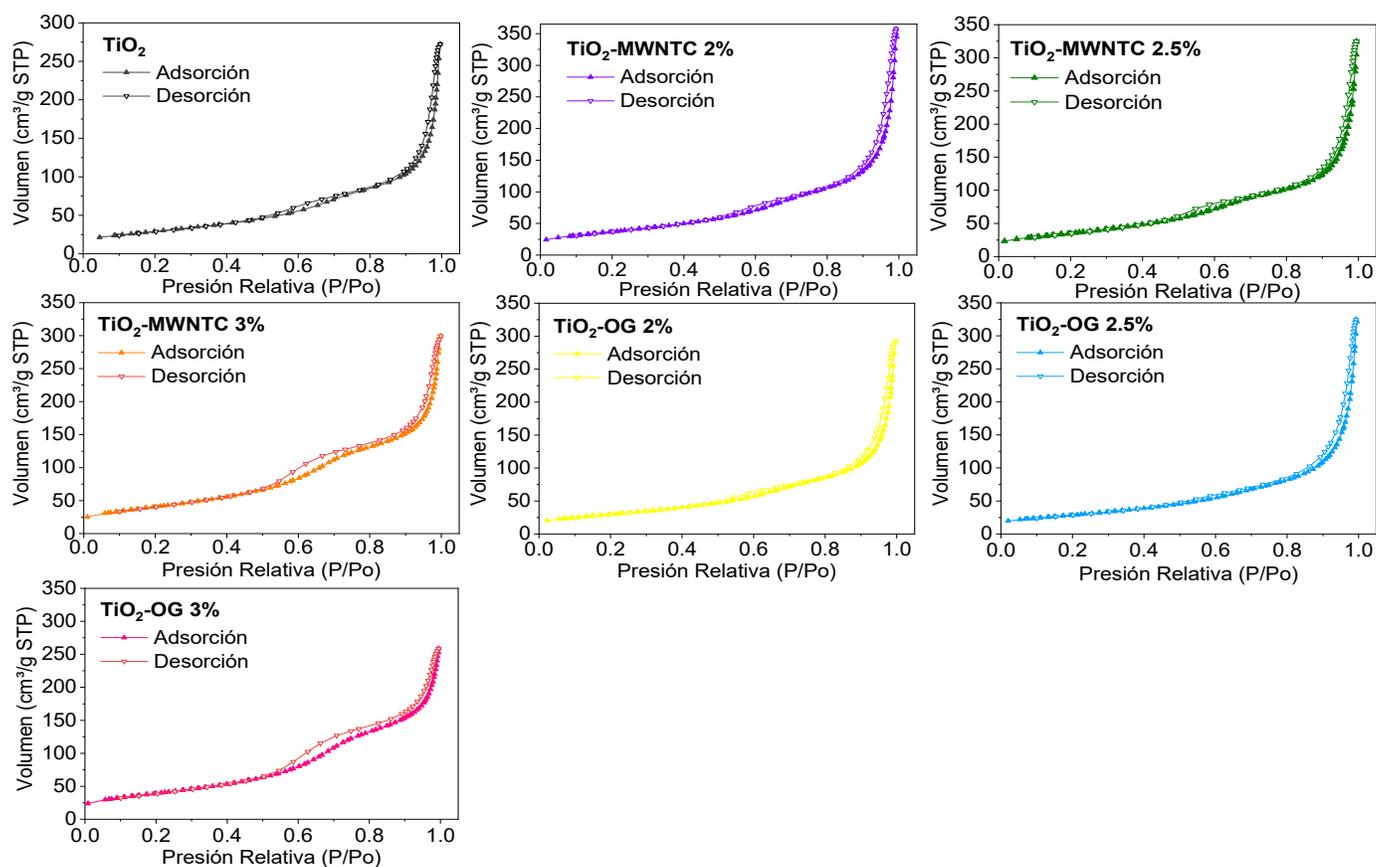


Figura 43. Isothermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno para Materiales Basados en composites de TiO_2 con MWNTC y OG

Se observa que los materiales de TiO₂ con una carga del 3% de MWNTC y OG muestran un comportamiento distintivo en comparación con los materiales con menores cargas de estos componentes. Esto podría deberse a que, a una carga del 3%, la mayor cantidad de MWNTC y OG crea una red más compleja y entrelazada dentro de la matriz de TiO₂. Esta red afecta la distribución y el tamaño de los poros, lo que se refleja en la forma de la isoterma y en la histéresis. La alta concentración de MWNTC y OG puede estar bloqueando algunos de los poros más pequeños o modificando su geometría, resultando en una menor accesibilidad para el adsorbato durante la adsorción-desorción. La adición de un 3% de MWNTC y OG también podría estar aumentando la superficie específica del material, incrementando la capacidad de adsorción global. Para comprobar esta hipótesis y entender mejor estos efectos, se podría utilizar la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la distribución y la dispersión de los MWNTC y OG dentro de la matriz de TiO₂.

El área superficial BET (S_{BET}) y el tamaño de poro BJH son parámetros fundamentales para entender las propiedades texturales de los materiales. A continuación, se resumen estos datos (Tabla 5):

Tabla 5. Área Superficial BET, Tamaño de Poro BJH y Volúmenes de Poros para Materiales Basados en TiO₂ Modificados con MWNTC y OG.

| <i>Material</i> | <i>Área S_{BET} (m^2/g)</i> | <i>Tamaño de Poro BJH (nm)</i> | <i>Volumen total de poros (cm^3/g)</i> | <i>V_{MICRO} (cm^3/g)</i> | <i>V_{MESO} (cm^3/g)</i> |
|---------------------------------|---|--|---|---|--|
| TiO ₂ | 106.6 | 14.4 | 0.12572 | 0.00015 | 0.12557 |
| TiO ₂ -MWNTC 2% | 134.5 | 16.03 | 0.19800 | 0.004230 | 0.19377 |
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 143.4 | 10.02 | 0.23381 | 0.00069 | 0.23312 |
| TiO₂-MWNTC 3% | 149.3 | 10.63 | 0.23058 | 0.00052 | 0.23006 |
| TiO ₂ -OG 2% | 108.5 | 15.16 | 0.15139 | 0.00239 | 0.14900 |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 103.9 | 18.22 | 0.16399 | 0.00351 | 0.16048 |
| TiO₂-OG 3% | 128.5 | 13.52 | 0.18806 | 0.0026 | 0.18546 |
| OG | 263.7 | 8.46 | 0.12008 | 0.03181 | 0.08827 |
| MWNTC | 172 | | | | |

Los datos indican que el material TiO_2 presenta un área superficial BET de $106.6 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de poro BJH de 14.4 nm . Además, el análisis de los materiales muestra que la incorporación de MWNTC y OG en el TiO_2 modifica las propiedades de la superficie específica, el tamaño de los poros y el volumen total de poros. La incorporación de MWNTC incrementa la superficie específica y el volumen de poros, lo que indica una mayor capacidad de adsorción y una mejor dispersión de los materiales de carbono sobre el TiO_2 . En particular, el TiO_2 -MWNTC 3% muestra el área más alta ($149.3 \text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño de poro más pequeño (10.63 nm), lo cual sugiere una distribución de poros más fina y uniforme, además los materiales modificados con MWNTC exhiben un mayor volumen total de poros, predominando el volumen mesoporoso (V_{MESO}). Esto es favorable para la fotocatalisis heterogénea, ya que una mayor superficie específica proporciona más sitios activos para la interacción con los contaminantes, mejorando la eficiencia de la degradación fotocatalítica. Por otro lado, los materiales TiO_2 -OG también muestran mejoras en estas propiedades, aunque de manera más variable. En ambos casos, las modificaciones estructurales contribuyen a una mayor eficiencia en la fotocatalisis, permitiendo una mejor absorción de luz y una mayor generación de especies reactivas para la degradación de compuestos tóxicos en aguas residuales.

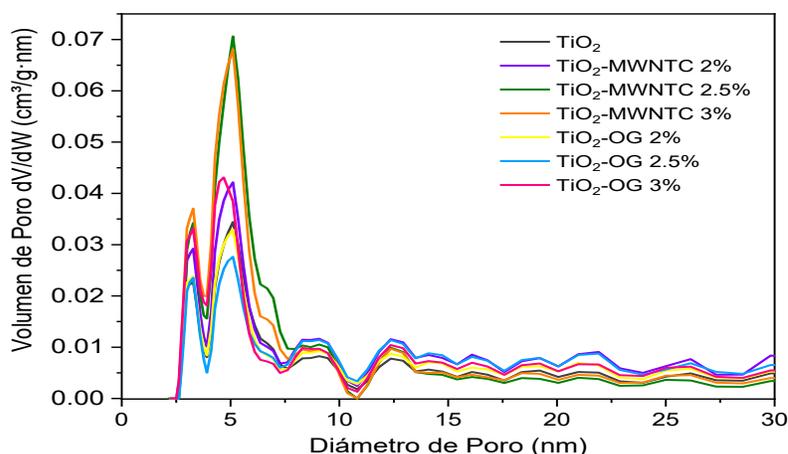


Figura 44. Distribución de tamaño de poro.

Los resultados de la distribución de tamaño de poro (Figura 44) muestran que el diámetro de poro se encuentra en el rango de 3 a 7 nanómetros para todos los materiales analizados, indicando una estructura porosa uniforme. Sin embargo, se destaca que los materiales con un contenido de 2.5% y 3% de MWNTC exhiben un pico de intensidad considerablemente mayor en comparación con los demás. Esta observación sugiere una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de contaminantes y una mayor eficiencia fotocatalítica en estos materiales.

• Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

Los espectros de absorbancia UV-visible de los fotocatalizadores P25, TiO_2 , y composites de TiO_2 con MWNTC y OG con diferente carga en peso del material de carbono se presentan en la Figura 45. Todos los materiales muestran la curva de absorción típica con una transición intensa en la región UV del espectro, que se debe a la promoción electrónica del TiO_2 de VB a CB. El TiO_2 puro y el P25 muestran un fuerte aumento en la absorción por debajo de 400 nm debido a la transición electrónica $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{4+}(3d)$ atribuida a la absorción intrínseca de la banda prohibida de energía del TiO_2 . Además, tienen baja absorción en la región visible (400-700 nm), lo cual es característico del TiO_2 [54]. Cuando las nanopartículas de los materiales de carbono se soportan sobre el TiO_2 , la presencia de enlaces Ti-O-C desplaza ligeramente a la región visible, en comparación con el P25 y TiO_2 puro sintetizado lo que mejora la actividad fotocatalítica. Resultados similares se encuentran reportados en la literatura [94].

En la región de radiación visible (400-800 nm) se aprecian diferencias mayores en el comportamiento óptico, donde los materiales de TiO_2 con MWNTC y OG incorporado presentaron un aumento significativo en la absorción de radiación visible en comparación con los materiales P25 y TiO_2 debido al aumento de la cantidad de carbón, esto indica que la introducción de carbono puede modificar la estructura de bandas electrónicas del TiO_2 , reduciendo efectivamente la banda de energía prohibida y permitiendo así una absorción de luz visible. Esto se debe a que los niveles de energía de los orbitales π del carbono pueden superponerse con los niveles de energía del TiO_2 , creando estados intermedios que permiten la absorción de fotones de energía más baja, es decir, de luz visible. Aunque son más activos con luz UV, la capacidad de absorción de luz visible también se mejora gracias a la presencia de carbono, lo que potencia aún más su rendimiento en fotocatálisis.

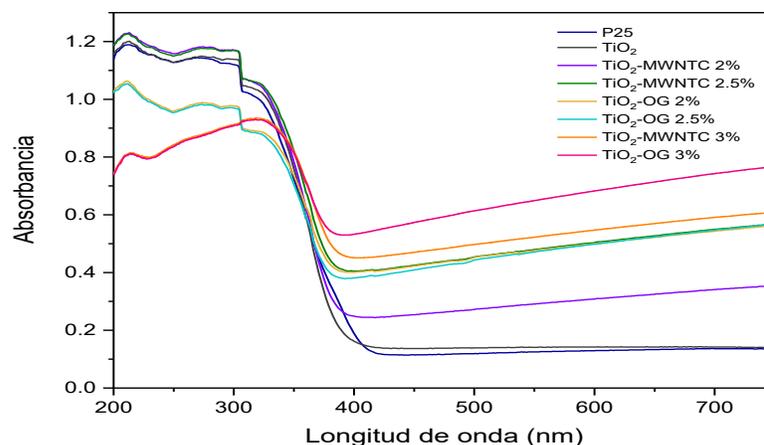


Figura 45. Espectro de absorción de los materiales de TiO_2

Mediante el método de Tauc Plot $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ [95] se determinó el tamaño de banda prohibida de los materiales sintetizados, los cuales se muestran en la Tabla 6. El material P25 y TiO₂ exhiben una banda prohibida de 3.10 y 3.15 eV respectivamente, mientras que, tanto los materiales TiO₂-MWNTC como TiO₂-OG con diferente carga en peso del material de carbono muestran valores comprendidos entre 3.02 y 3.05 eV.

Esta disminución en la banda prohibida observada en los materiales TiO₂-OG y TiO₂-MWNTC en comparación con el TiO₂ puro se debe a la interacción entre el TiO₂ y los materiales de carbono. Esta interacción crea nuevos niveles de energía en la banda prohibida, facilitando la transición de electrones y reduciendo así la energía necesaria para la excitación electrónica (band gap). Este fenómeno puede atribuirse a la formación de enlaces químicos, la transferencia de electrones, la introducción de defectos y dopantes, así como el efecto de confinamiento cuántico inducido por la reducción del tamaño de partícula y la formación de nanocompuestos. En conjunto, estos mecanismos contribuyen a una mayor absorción de luz visible, lo que puede aumentar la eficiencia en la fotocatalisis para la degradación del azul de metileno.

Tabla 6. Tamaño de Band Gap de los materiales, determinado mediante el método de Tauc Plot

| Material | Band gap | Reportado [54] |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------|
| P25 | 3.10 eV | 3.06 ± 0.04 |
| TiO ₂ | 3.15 eV | 3.10 ± 0.04 |
| TiO ₂ - MWNTC 2% | 3.05 eV | |
| TiO ₂ - MWNTC 2.5% | 3.04 eV | |
| TiO ₂ - MWNTC 3% | 3.05 eV | |
| TiO ₂ - OG 2% | 3.02 eV | |
| TiO ₂ - OG 2.5% | 3.03 eV | |
| TiO ₂ - OG 3% | 3.05 eV | |

Esto es de interés, ya que una banda prohibida menor permite que el material absorba una gama más amplia de longitudes de onda de luz, lo que aumenta su eficiencia en la generación de pares electrón-agujero y promueve reacciones fotocatalíticas.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO

La presente investigación se enfocó en la evaluación de la degradación fotocatalítica del azul de metileno bajo irradiación ultravioleta durante un periodo de 3 horas, tomando

muestras cada 10 minutos y utilizando una lámpara UV. Se emplearon los diversos materiales como catalizadores, incluyendo P25, TiO₂ puro sintetizado, TiO₂ con 2, 2.5 y 3% de MWNTC y TiO₂ con 2, 2.5 y 3% de OG.

Los resultados obtenidos revelaron eficiencias significativas en la degradación del azul de metileno, demostrando la capacidad fotocatalítica de los materiales evaluados. Se tomó un pico de absorción de 664 nm para evaluar la eficiencia de degradación debido a la absorción del azul de metileno en esta longitud de onda. A continuación, en la Tabla 7 y en la Figura 46 se presentan los porcentajes de eficiencia de degradación para cada material:

Tabla 7. Eficiencia de fotodegradación del azul de metileno a las 3 horas con P25, TiO₂, TiO₂-MWNTC y TiO₂-OG con 2, 2.5 y 3% del material de carbono

| Material | Eficacia de fotodegradación |
|------------------------------|-----------------------------|
| P25 | 95.26% |
| TiO ₂ | 95.42% |
| TiO ₂ -MWNTC 2% | 93.60% |
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 96.16% |
| TiO ₂ -MWNTC 3% | 91.87% |
| TiO ₂ -OG 2% | 88.09% |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 91.86% |
| TiO ₂ -OG 3% | 88.26% |

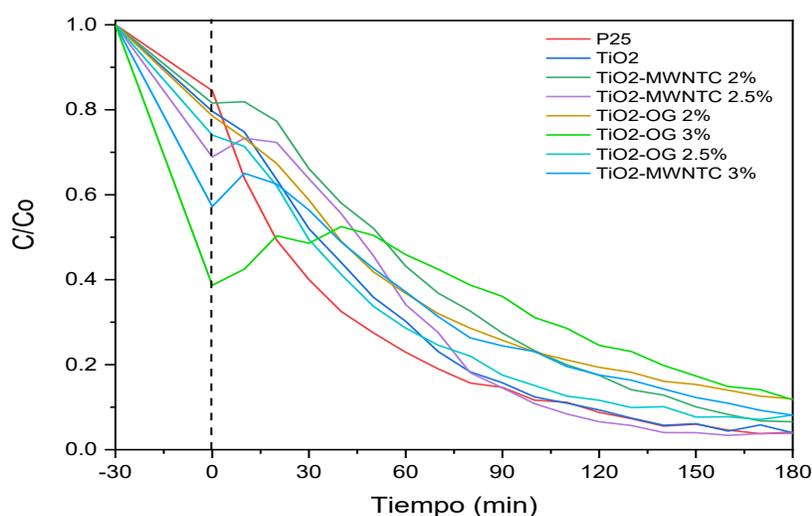
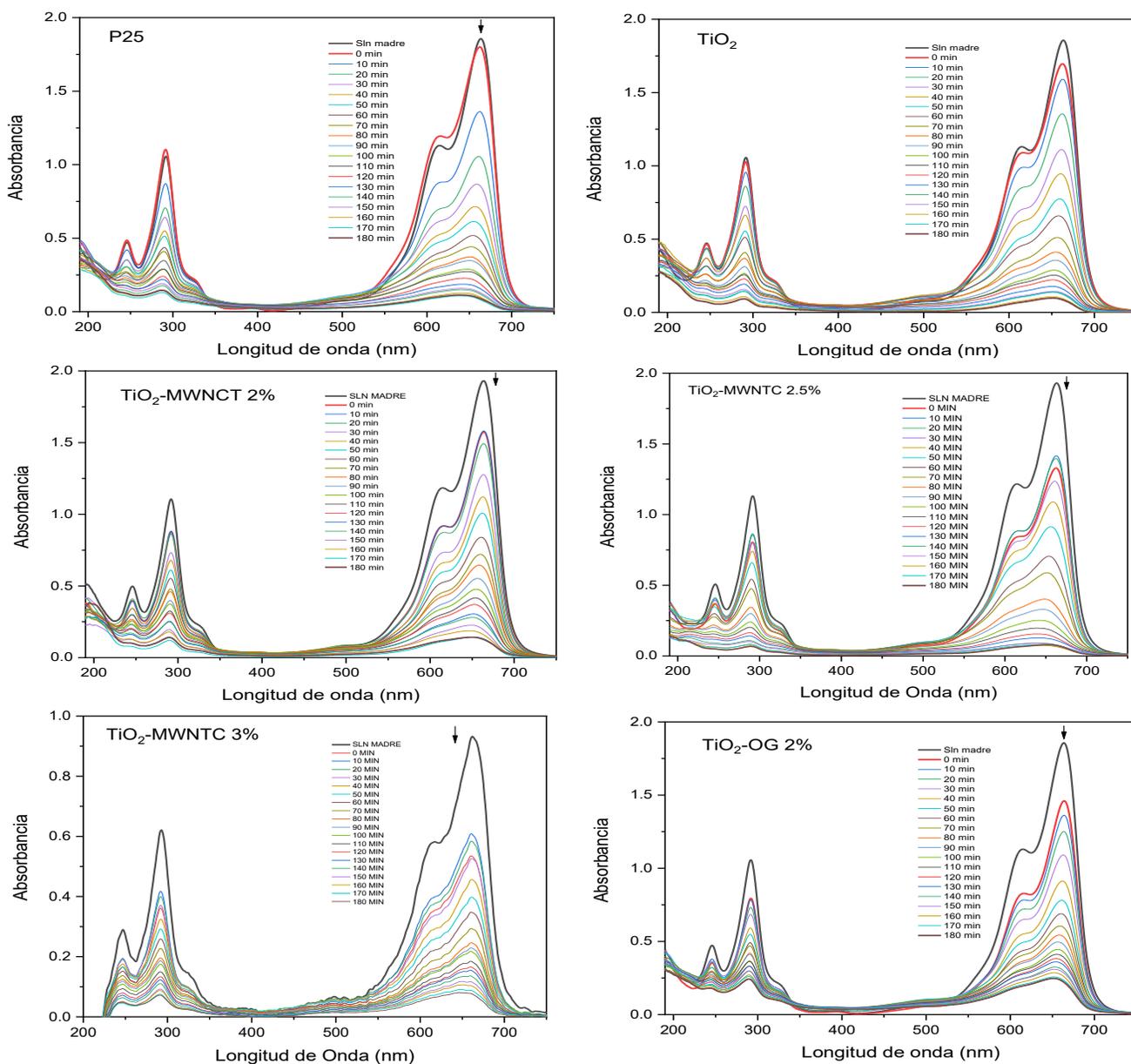


Figura 46. Evaluación de la Degradación Fotocatalítica del Azul de Metileno: 3 Horas de Irradiación UV, Muestras Cada 10 Minutos.

Al analizar los espectros UV (Figura 47), se observa una adsorción del azul de metileno en la superficie de los catalizadores que contienen MWNTC y OG. Esta adsorción sugiere una interacción entre el azul de metileno y los catalizadores, lo que puede influir en la eficacia de los procesos de degradación. Para explorar más a fondo esta interacción, se realizó una prueba de adsorción específica (Figura 48), donde se evidenció la cantidad adsorbida del azul de metileno en los catalizadores. Esto sugiere que una parte del azul de metileno se adsorbe en la superficie del catalizador, mientras que el resto podría estar siendo degradado por los procesos catalíticos en curso. Este fenómeno podría tener implicaciones en la cinética de degradación y la eficiencia general de los catalizadores.



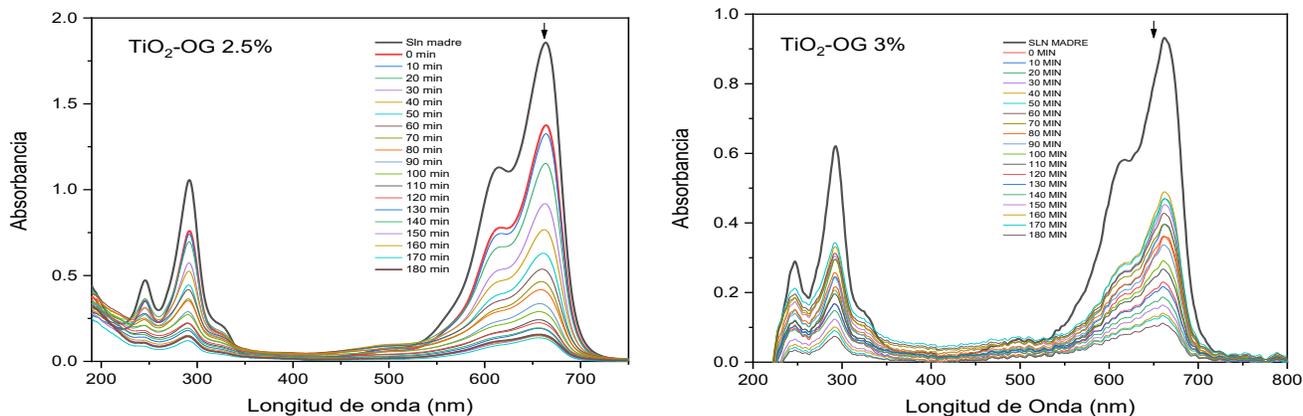


Figura 47. Espectros UV-vis de la degradación fotocatalítica del AM 10 ppm con P25, TiO_2 y compositos de TiO_2 con MWNTC y OG

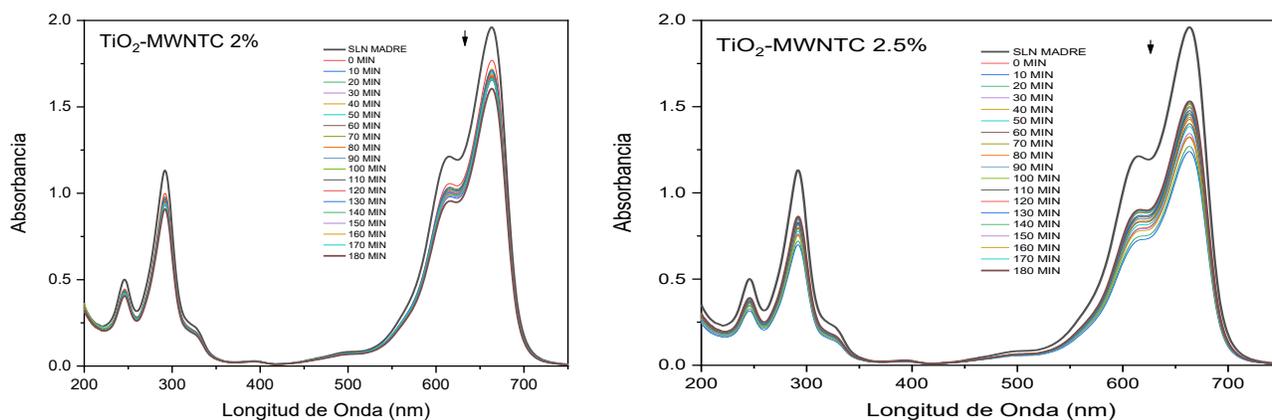


Figura 48. Espectro UV-vis de adsorción del AM 10 ppm con TiO_2 -MWNTC 2% y TiO_2 -MWNTC 2.5%

Este fenómeno plantea cuestiones sobre la eficiencia global del proceso, ya que desvía la ruta esperada de degradación y podría comprometer la capacidad del catalizador para desempeñar su función principal, por lo que sería necesario hacer una evaluación más detallada.

9. RESULTADOS DE PROPIEDADES ELECTROCATALITICAS

Se realizó un estudio para evaluar las propiedades fotoelectrocatalíticas de los materiales, incluyendo P25, TiO₂ y compuestos de TiO₂ con MWNTC y OG, con concentraciones del material de carbono de 2%, 2.5% y 3% en peso. Esta evaluación se llevó a cabo en entornos con diferentes niveles de acidez y alcalinidad, con el objetivo de medir su conductividad, estabilidad y actividad en la reacción de evolución de oxígeno (REO) y en la reacción de evolución de hidrógeno (REH).

Se probaron tres electrolitos con diversos valores de pH. El primer electrolito consistió en ácido sulfúrico 1 M (H₂SO₄), con un pH de 0.64, representando un ambiente fuertemente ácido. El segundo electrolito, con pH 10.39 contenía sulfito de sodio y bicarbonato de sodio 0.5 M (Na₂SO₃ + NaHCO₃) ofreciendo un entorno alcalino y como tercer electrolito, se utilizó hidróxido de potasio 0.5 M (KOH) con un pH de 14.72, para simular condiciones extremadamente alcalinas.

El estudio permitió explorar cómo diferentes entornos de pH afectan la conductividad, la estabilidad y la actividad en procesos de evolución de oxígeno e hidrógeno, brindando información valiosa para el diseño y optimización de materiales fotoelectrocatalíticos en condiciones variadas.

Se emplearon tres técnicas fundamentales en electroquímica para lograr este propósito: voltametría cíclica (CV), voltametría lineal (VL) e impedancia electroquímica (EIS). Los experimentos se realizaron tanto en condiciones de iluminación como en oscuridad utilizando una lámpara de luz UV de 254 nm y una velocidad de escaneo de 50 mV s⁻¹. Los potenciales reportados se corrigieron respecto al electrodo de hidrógeno reversible (RHE). Los experimentos para las pruebas de evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno se llevaron a cabo como se muestra en la Tabla 8, con los diferentes electrolitos y los materiales sintetizados.

Tabla 8. Asignación de pruebas de evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno para cada Material en distintos electrolitos.

| MATERIAL | H ₂ SO ₄ 1 M (pH=0.64) | | Na ₂ SO ₃ +NaHCO ₃ 0.5 M (pH=10.39) | | KOH 0.5 M (pH=14.72) | |
|-----------------------------------|---|-----|---|-----|-------------------------|-----|
| | OER | HER | OER | HER | OER | HER |
| MWNTC | X | | | | | |
| TiO₂-MWNTC 2% | X | | X | X | | |
| TiO₂-MWNTC 2.5% | X | | X | X | X | X |
| TiO₂-MWNTC 3% | X | | X | X | | |
| OG | X | | | | | |

| | | | | | | |
|---------------------------|---|--|---|---|---|---|
| TiO ₂ -OG 2% | X | | X | X | | |
| TiO ₂ -OG 2.5% | X | | X | X | X | X |
| TiO ₂ -OG 3% | X | | X | X | | |
| P25 | X | | X | X | X | X |
| TiO ₂ | X | | X | X | X | X |

A) RESULTADOS UTILIZANDO COMO ELECTROLITO H₂SO₄ 1 M (pH 0.64)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con el uso de ácido sulfúrico 1 M (H₂SO₄) a un pH de 0.64 para evaluar el desempeño de los materiales en este entorno enfocado en la reacción de evolución de oxígeno (REO).

➤ Voltametría Cíclica

Los resultados de los voltamogramas cíclicos realizados bajo condiciones de luz y oscuridad para los materiales en una solución de H₂SO₄ 1M como electrolito se muestran en la Figura 49 y 50.

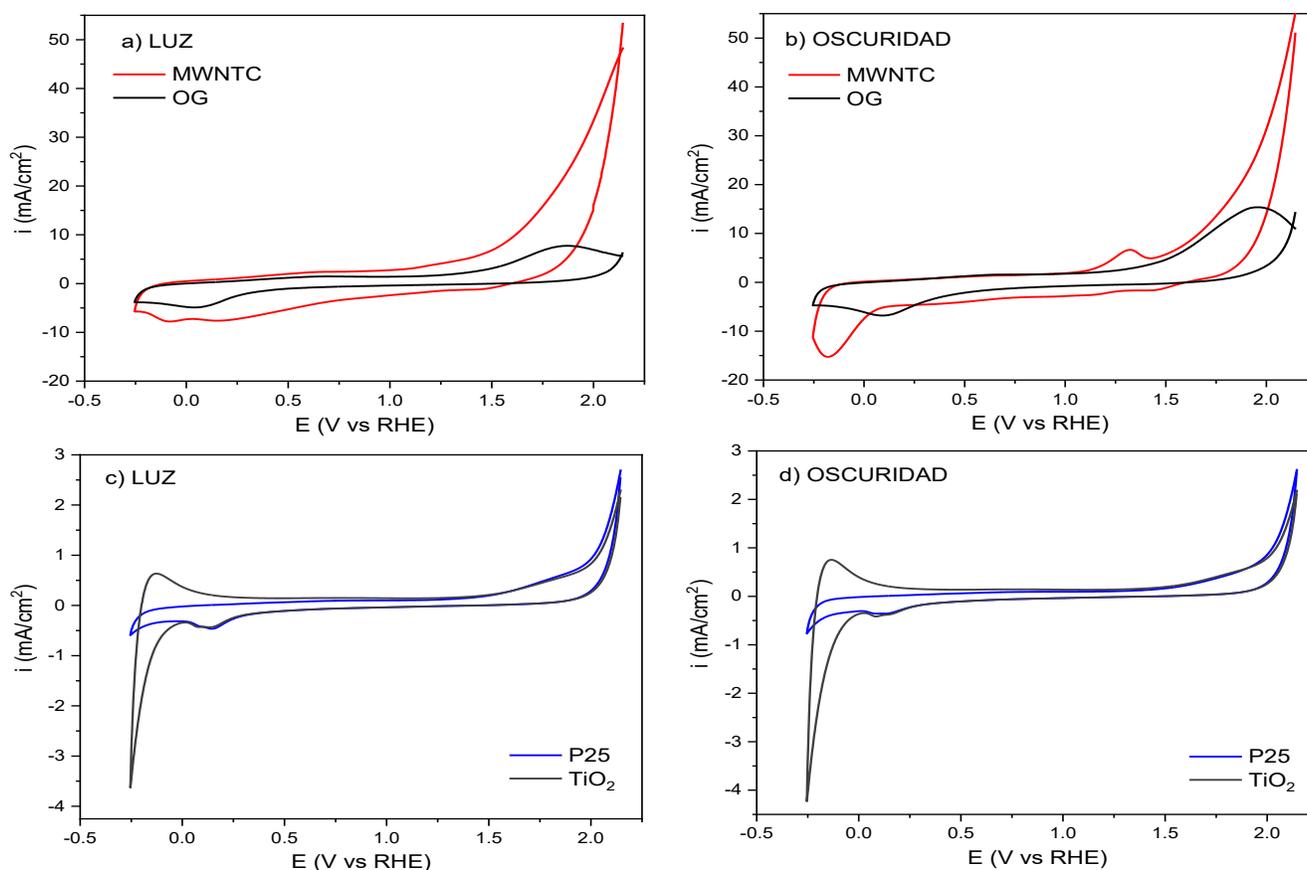


Figura 49. Voltamograma cíclico de materiales de referencia en H₂SO₄ 1M con iluminación y en oscuridad a una velocidad de escaneo de 50 mV·s⁻¹ (V vs. RHE)

En entorno ácido (Figura 49), los resultados indican diferencias significativas en la evolución de hidrógeno y oxígeno para los materiales de MWNTC, OG, P25 y TiO_2 . Específicamente se observa que el material de TiO_2 presenta un pico notable para evolución de hidrógeno, en comparación con el pico correspondiente al material P25 que es menos pronunciado, lo que sugiere una menor actividad para la evolución de hidrógeno en este último (Fig. 49c-d). El pico anódico asociado con la evolución de oxígeno no muestra grandes diferencias entre estos dos materiales. Este pico relacionado con la oxidación de los grupos OH adsorbidos en la superficie del electrodo, indica que ambos materiales tienen un comportamiento electrocatalítico similar para la reacción de evolución de oxígeno.

En cuanto a los materiales de carbono (Fig. 49a-b), las pruebas para la evolución de oxígeno revelan que estos materiales exhiben comportamientos distintos, ya que, los MWNTC muestran un pico más intenso para la evolución de oxígeno, tanto en condiciones de luz como en oscuridad, en comparación con el óxido de grafeno. Este comportamiento sugiere que los nanotubos de carbono son más efectivos para la evolución de oxígeno, posiblemente por su mayor conductividad eléctrica y morfología con mayor superficie específica, facilitando así el intercambio de electrones durante la reacción y mostrando un mayor potencial para aplicaciones relacionadas con la evolución de oxígeno en entornos ácidos. Además, este comportamiento puede asociarse a que se utilizó óxido de grafeno comercial (5% OG), y de acuerdo con los resultados de rayos X (Fig. 41), este OG corresponde mayoritariamente a grafito.

En la figura 50, se muestra el voltamograma cíclico que compara el comportamiento del TiO_2 con los compositos que contienen TiO_2 con diferentes proporciones de MWNTC y OG en condiciones de luz y oscuridad para identificar posibles diferencias en la respuesta electroquímica.

Se observa que todos los materiales exhiben la señal característica del TiO_2 , lo que indica que este es el componente dominante en la mezcla (>97% wt.). Sin embargo, al incorporar nanotubos de carbono y óxido de grafeno, se detectan pequeñas variaciones en la intensidad de la corriente en diferentes regiones del voltamograma. Los resultados muestran cómo la adición de MWNTC y OG al TiO_2 pueden modificar la evolución de hidrógeno y la región de oxígeno en diferentes grados. Se observa que la presencia de estos compuestos de carbono puede aumentar la intensidad de los picos catódicos y anódicos, sugiriendo un efecto positivo en la actividad electrocatalítica.

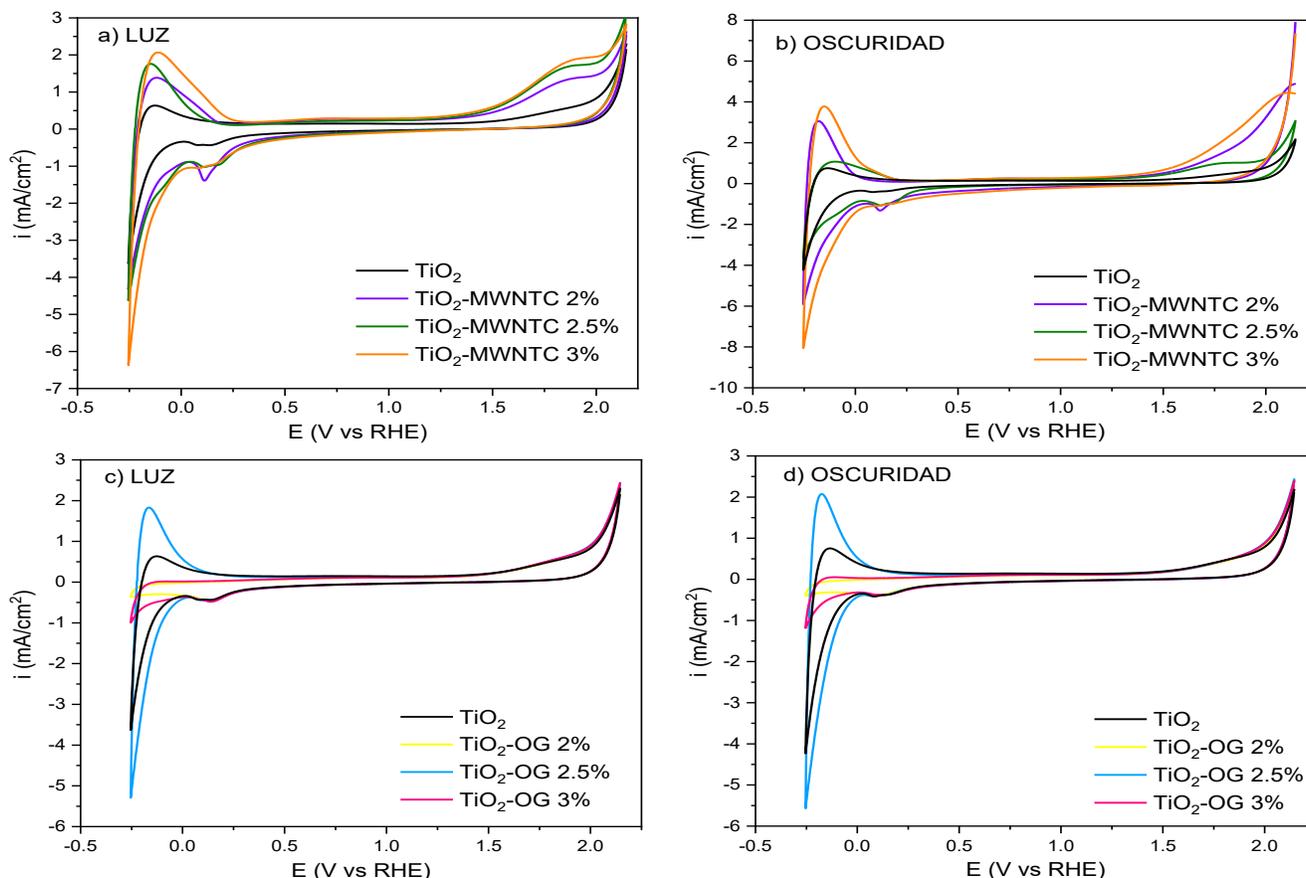


Figura 50. Voltamograma cíclico de composites de TiO_2 con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad en H_2SO_4 1M a una velocidad de escaneo de 50 mV s^{-1} (V vs. RHE).

En términos de evolución de hidrógeno y oxígeno, el aumento más significativo se observa cuando se incorpora un 3% de MWNTC al TiO_2 . En este caso, la señal en ambas regiones es mayor, indicando que esta proporción de MWNTC puede ser óptima para mejorar la actividad catalítica del TiO_2 .

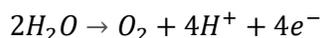
Por otro lado, al agregar OG al 2.5%, se obtiene un incremento en la evolución de hidrógeno, pero sin un cambio significativo en la región del oxígeno. Esto sugiere que el OG tiene una interacción distinta con el TiO_2 en comparación con MWNTC. El hecho de que el OG no muestre una mejora significativa en la evolución de oxígeno podría ser el resultado de diferencias en la conductividad eléctrica y la estructura superficial, en contraste con los MWNTC.

A partir de este análisis, se puede inferir que el mejor rendimiento para la evolución de hidrógeno y oxígeno se logra con MWNTC al 3%, mientras que con OG al 2.5% solo mejora la evolución de hidrógeno. Este comportamiento demuestra que la interacción entre TiO_2 y

los compuestos de carbono puede ser modulada según las proporciones y el tipo de carbono utilizado, abriendo la puerta a la optimización de estos materiales para aplicaciones específicas.

➤ Voltametría lineal

Mediante esta técnica se estudia la cinética de reacciones redox, siendo la reacción de evolución de oxígeno una de las reacciones comunes estudiadas mediante esta técnica. La reacción de evolución de oxígeno se produce en el electrodo de trabajo a un potencial adecuado ($E=1.23$ V vs RHE) y se puede representar de la siguiente manera [77]:



Este potencial es necesario para superar la energía de activación y favorecer la oxidación del agua y la liberación de oxígeno gaseoso [78].

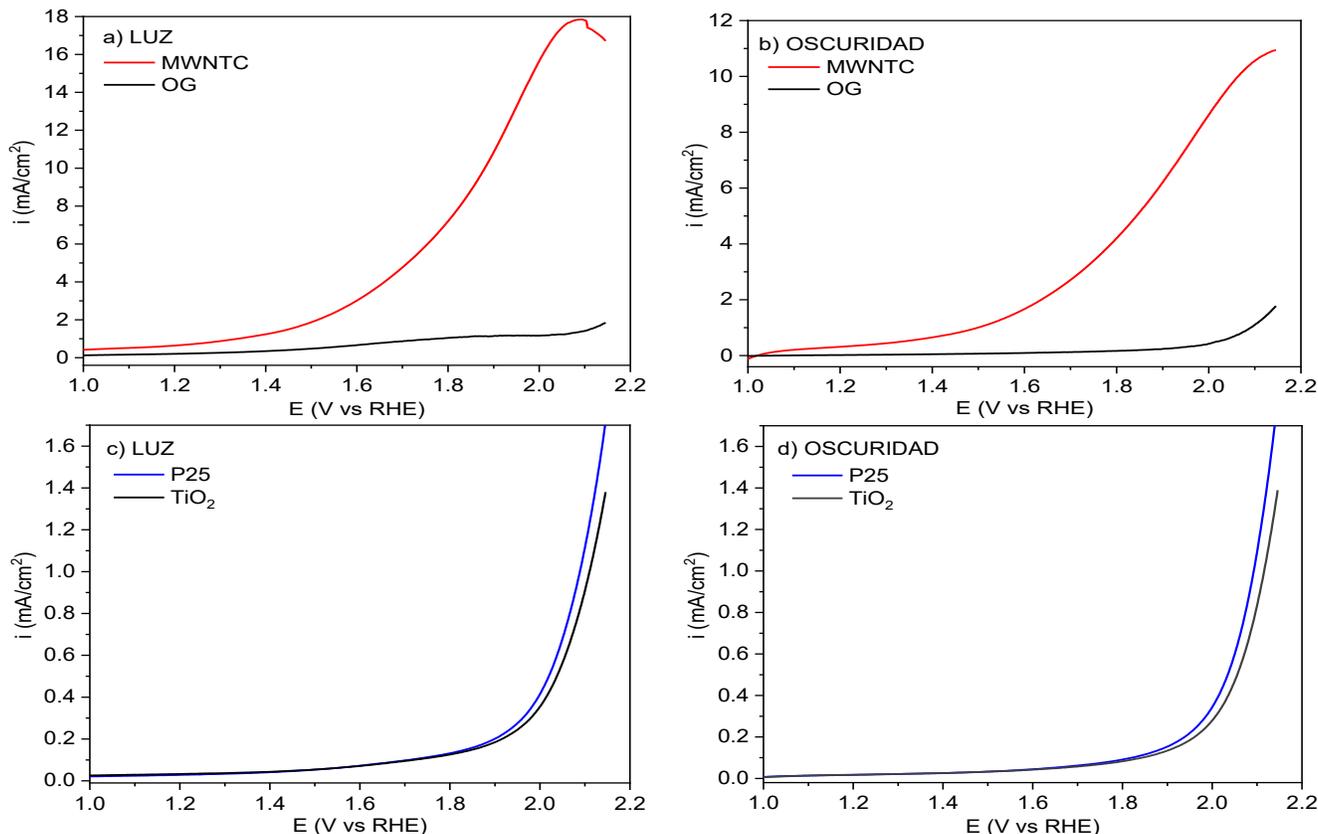


Figura 51. Voltamograma de barrido lineal de materiales de referencia para la REO en H_2SO_4 1M con iluminación y en oscuridad a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (V vs RHE).

En la Figura 51 (a-b), que compara los materiales de MWNTC y OG, se observa una diferencia significativa en su actividad electrocatalítica, ya que, el MWNTC muestra una mayor actividad, actuando como un conductor eficiente en la reacción de evolución de

oxígeno en comparación con el OG, sugiriendo que los MWNTC tiene una mayor eficiencia en la evolución de oxígeno, ya que la reacción electroquímica comienza a potenciales más bajos aplicados al electrodo, lo que podría atribuirse a una mayor actividad catalítica. Además, se destaca que el óxido de grafeno requiere un potencial mayor para activarse en esta reacción. Esta disparidad resalta la importancia de las propiedades conductoras y la estructura de los materiales en su capacidad para catalizar procesos electroquímicos clave como la evolución de oxígeno.

Basándonos en los resultados de las gráficas de voltametría lineal para los materiales P25 y TiO_2 bajo condiciones de luz y oscuridad (Figura 51 c-d), se confirmó la expectativa inicial de que no habría un cambio significativo en su actividad electrocatalítica. Ambos materiales exhibieron una actividad muy similar en las condiciones de prueba. Esta observación indica una consistencia en el comportamiento electroquímico de ambos materiales, con potenciales de inicio de reacción muy similares.

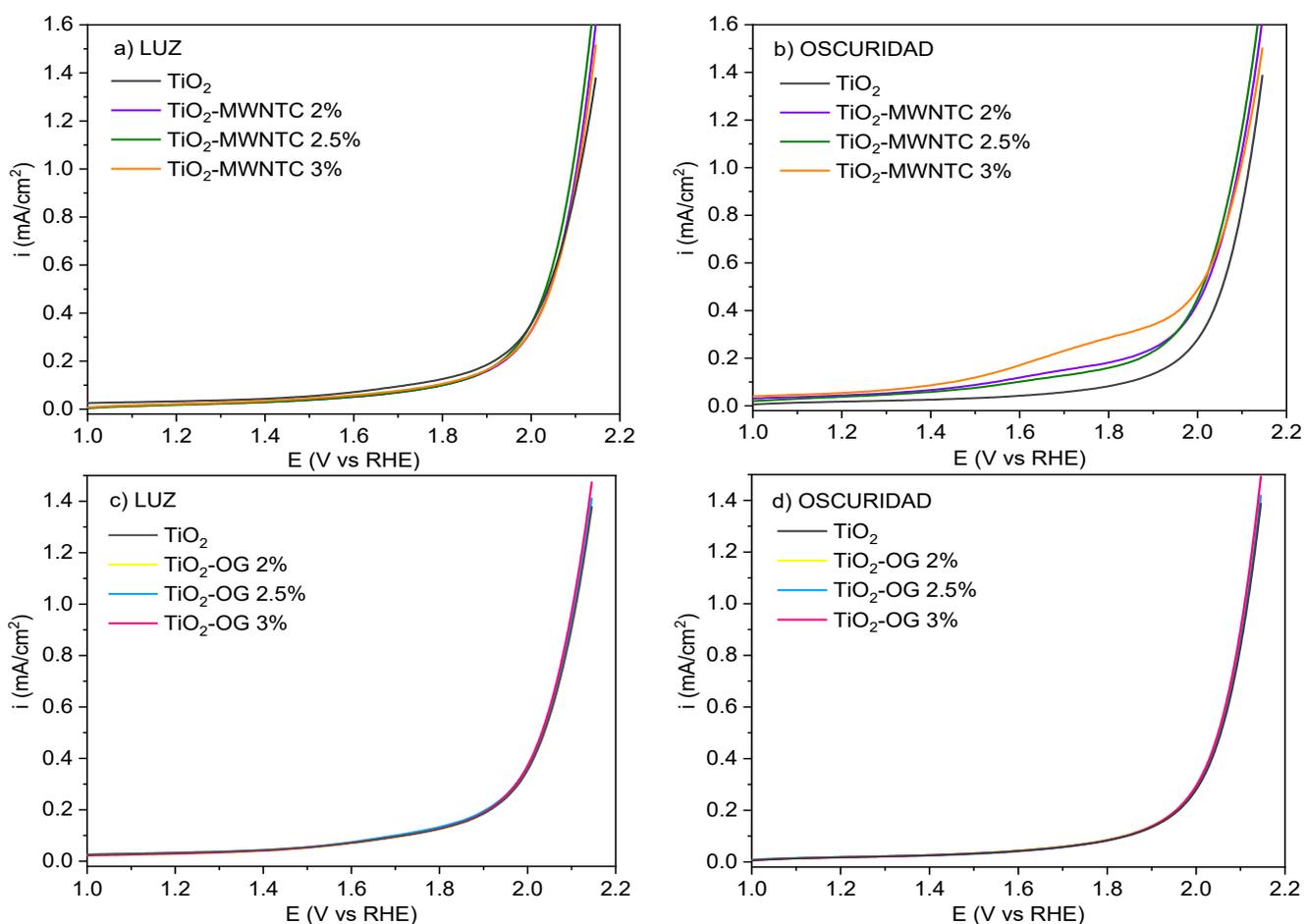


Figura 52. Voltamograma de barrido lineal de compositos de TiO_2 con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en H_2SO_4 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE).

Al analizar el comportamiento de MWNTC y OG en el del TiO_2 mediante voltametría lineal (Figura 52), se observó que, la respuesta del TiO_2 se mantiene constante en ambos compuestos en condiciones de luz y oscuridad. Esto se debe a la fotoactivación del TiO_2 , que es el componente principal, y que contribuye mayormente a la respuesta observada.

En condiciones de luz, para los compositos de TiO_2 con MWNTC (Figura 52 a) la respuesta del TiO_2 es predominante, lo que explica la consistencia en la actividad observada en presencia de MWNTC. Sin embargo, en condiciones de oscuridad (Figura 52 b), donde no hay activación fotónica, se observaron diferencias en la presencia de MWNTC. Esto sugiere que la presencia de mayor cantidad de carbono aumenta la densidad de corriente, lo que puede atribuirse a la mejora en la conductividad eléctrica del sistema y podrían ser más eficientes en la evolución de oxígeno en comparación con TiO_2 y P25 en condiciones de oscuridad.

Por otro lado, se observó que el efecto de la presencia de OG (Figura 52c-d) en la evolución del oxígeno no hay diferencia significativa entre los materiales, predominando la actividad electrocatalítica del TiO_2 para esta reacción (REO).

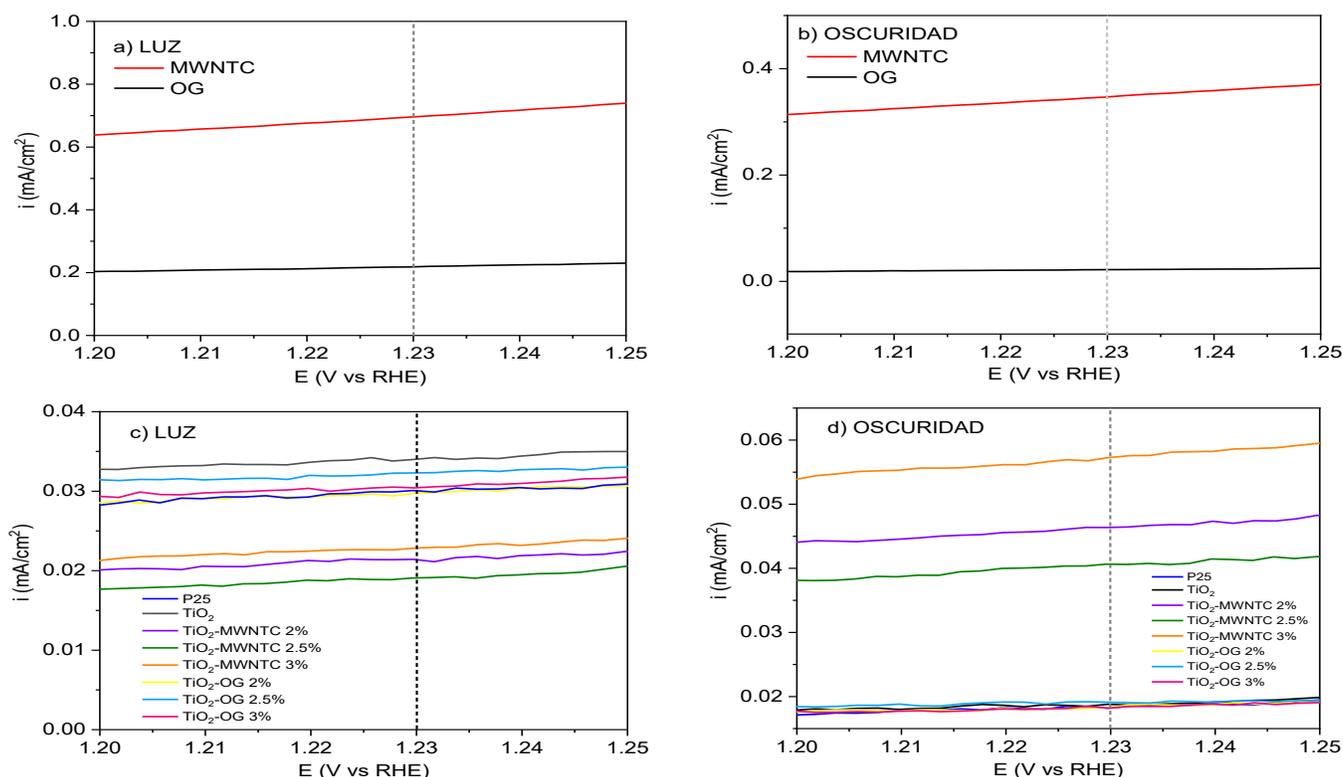


Figura 53. Voltamograma de barrido lineal de materiales en iluminación y oscuridad en H_2SO_4 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE) con los datos de densidad de corriente obtenidos a un potencial de 1.23 V para la REO.

Basándonos en los datos de densidad de corriente obtenidos a un potencial de 1.23 V (Figura 53), el material MWNTC muestra la mayor densidad de corriente tanto en luz como en oscuridad, con un valor de 0.696 y 0.347 mA/cm², respectivamente. Esto sugiere una alta actividad electrocatalítica en la evolución de oxígeno en comparación con los demás materiales evaluados en este estudio, tanto en luz como en oscuridad (Tabla 9). Lo cual, está relacionado, con la baja actividad electrocatalítica del TiO₂ al ser un material semiconductor, respecto al material conductor del carbono (MWNTC/OG).

Entre los materiales TiO₂-MWNTC con diferentes cargas de MWNTC, el TiO₂-MWNTC 3% muestra la mayor densidad de corriente a 1.23 V, observándose que en oscuridad aumenta y podría atribuirse a la falta de fotogeneración de pares electrón-hueco en ausencia de luz, lo que reduce la recombinación de portadores de carga y permite una mayor eficiencia en la transferencia de electrones en la interfaz electrodo-electrolito. Además, en condiciones de oscuridad, los defectos en la estructura de los nanotubos de carbono pueden proporcionar sitios adicionales para la adsorción de especies electroactivas, aumentando así la densidad de corriente observada.

Para los materiales TiO₂-OG con diferentes cargas, las densidades de corriente son más altas con iluminación que las observadas para los materiales TiO₂-MWNTC, y el que contiene un 2.5% de OG presentó la mayor respuesta. En cuanto a los materiales de referencia, P25 y TiO₂ puro, tienen densidades de corriente ligeramente más bajas en comparación con los materiales TiO₂-MWNTC en oscuridad, pero más altas que los materiales TiO₂-OG. Lo cual está asociado a la conductividad que presentan los carbones (MWNTC) en estas condiciones de análisis.

Los resultados indican que el material MWNTC presenta la mejor actividad electrocatalítica en la evolución de oxígeno en oscuridad, seguido por los materiales TiO₂-MWNTC. Los materiales con óxido de grafeno y TiO₂-OG muestran una actividad catalítica más baja en comparación (Figura 54).

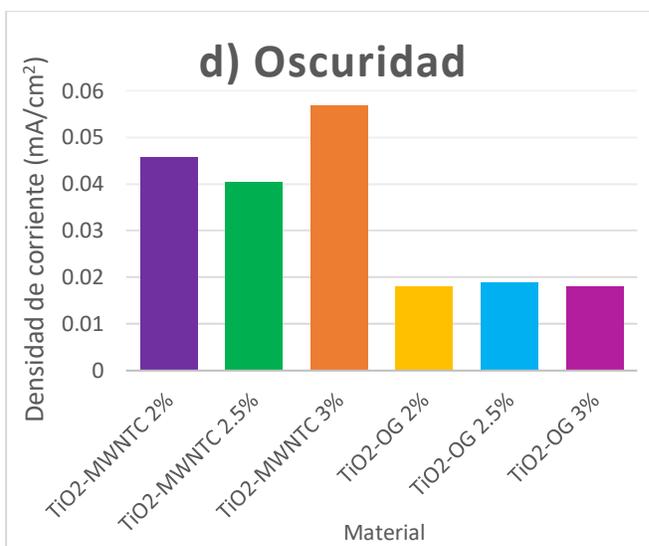
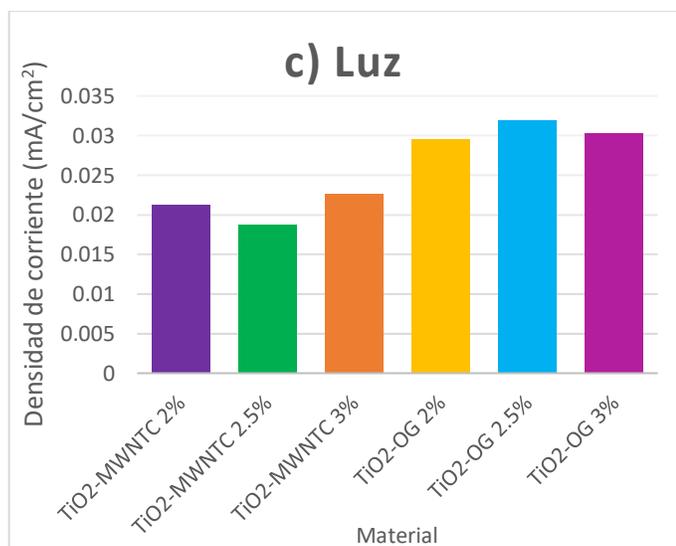
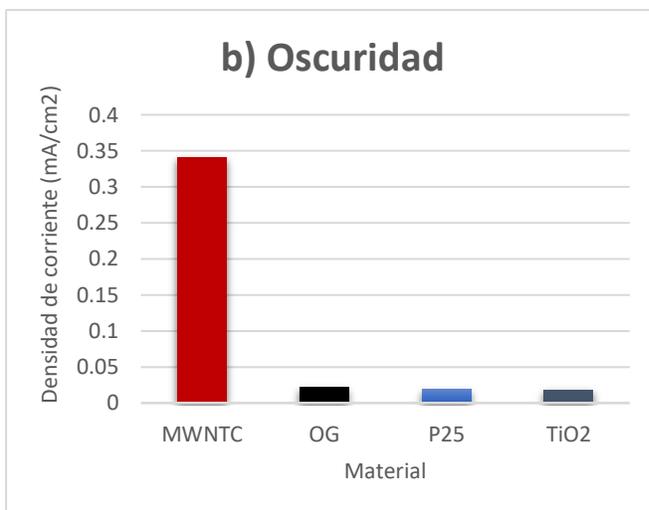
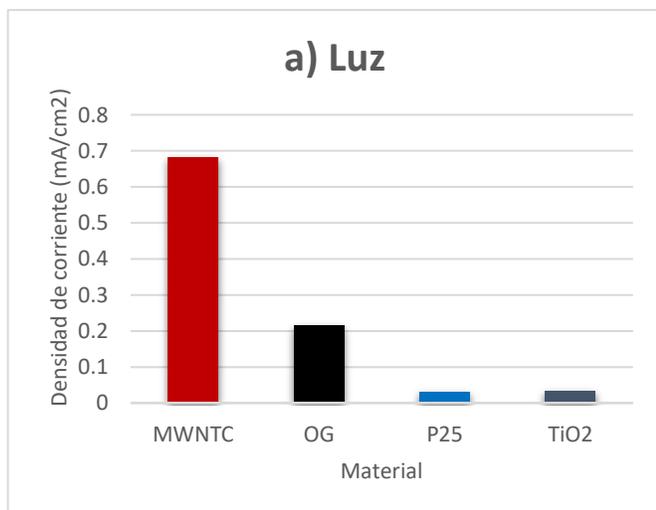


Figura 54. Densidad de fotocorriente de materiales en condiciones de iluminación y oscuridad en H_2SO_4 1 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

La discrepancia en la actividad entre los materiales de TiO_2 con MWNTC y con OG puede entenderse en términos de las propiedades específicas de cada material en relación con la interacción con la luz y la generación de pares electrón-hueco. Los MWNTC tienen una estructura cilíndrica compuesta principalmente de carbono, que puede no ser tan eficiente para absorber la luz incidente debido a la falta de sitios de absorción específicos o a una dispersión ineficiente de la luz dentro de la estructura. Además, la alta conductividad eléctrica del MWNTC puede conducir a una rápida disipación de la energía fotogenerada,

lo que limita la generación de pares electrón-hueco necesarios para las reacciones electroquímicas.

Tabla 9. Densidad de fotocorriente en (a) condiciones de iluminación y (b) oscuridad en H_2SO_4 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

| MATERIAL | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² a) Luz | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² b) Oscuridad |
|------------------------------|---|---|
| MWNTC | 0.696 | 0.347 |
| TiO ₂ -MWNTC 2% | 0.021 | 0.046 |
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 0.019 | 0.040 |
| TiO ₂ -MWNTC 3% | 0.023 | 0.057 |
| OG | 0.216 | 0.021 |
| TiO ₂ -OG 2% | 0.029 | 0.018 |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 0.032 | 0.019 |
| TiO ₂ -OG 3% | 0.030 | 0.018 |
| P25 | 0.029 | 0.019 |
| TiO ₂ | 0.034 | 0.019 |

Por otro lado, el OG posee una estructura plana de una sola capa de átomos de carbono, que puede exhibir una mayor eficiencia en la absorción de la luz y a la presencia de defectos estructurales que pueden actuar como centros de absorción. Además, la estructura electrónica del OG puede facilitar la separación y la migración de los pares electrón-hueco generados por la absorción de la luz, lo que mejora la eficiencia de las reacciones electroquímicas en presencia de luz.

➤ **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Este estudio se llevó a cabo con el fin de comprender la resistencia a la transferencia de carga y la eficacia en la separación de electrones y huecos generados en los materiales en condiciones de luz y oscuridad de TiO₂, P25, MWNTC, OG, y composites de TiO₂-MWNTC y TiO₂-OG (2, 2.5 y 3%) que resulta crucial para determinar la actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica de estos materiales.

Los resultados de la Figura 55 muestran los gráficos de Nyquist de las nanopartículas de TiO₂, P25, MWNTC y composites de TiO₂ con MWNTC y OG, bajo irradiación con luz UV Y en condiciones de oscuridad. En estos gráficos, el radio del arco de los espectros EIS

representa la resistencia (Ohm) de la capa de interfaz formada en la superficie del electrodo. Un radio de arco más pequeño indica una mayor eficiencia en la transferencia de carga a través de la interfaz.

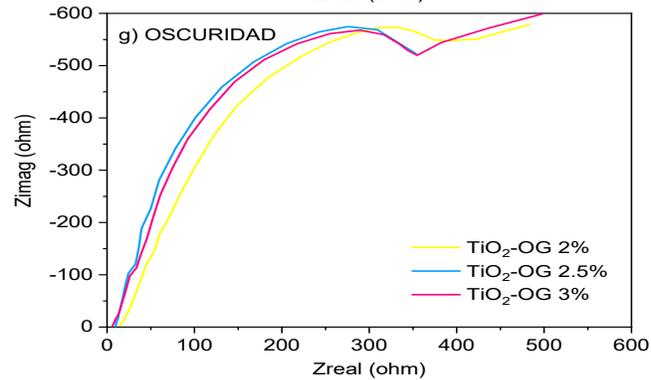
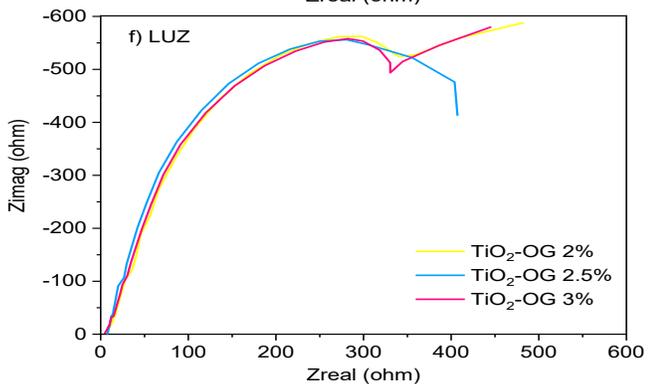
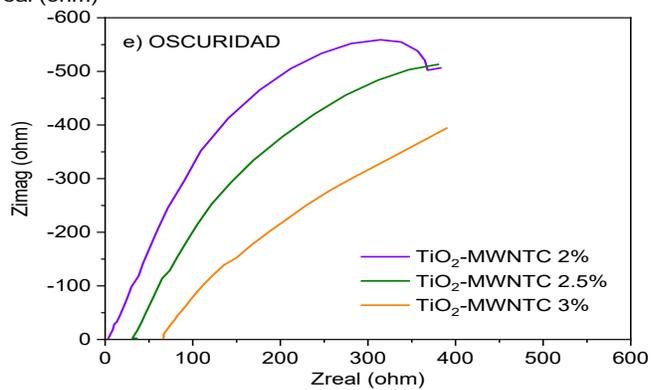
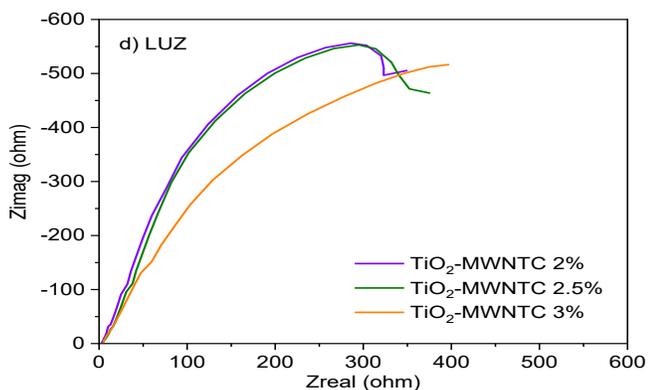
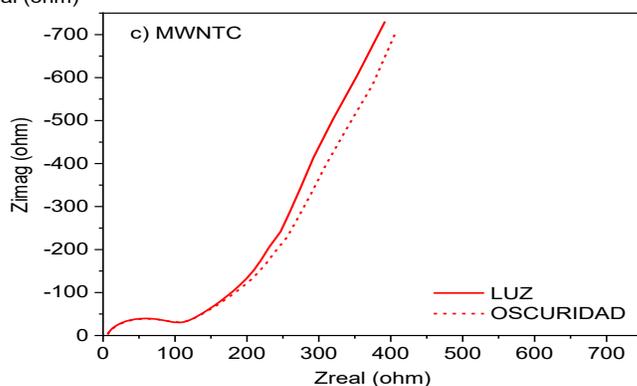
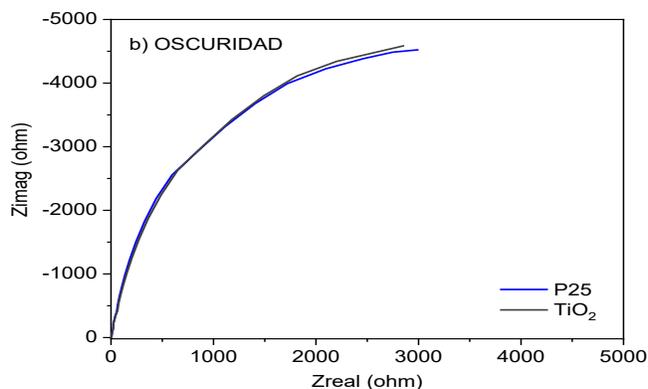
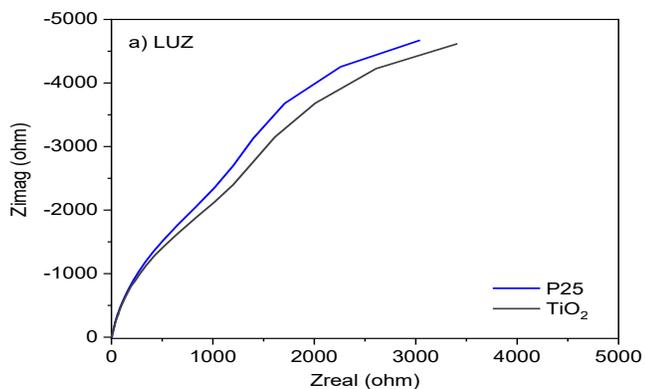


Figura 55. Espectro EIS de P25, TiO₂, MWNTC y compositos de TiO₂ con MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad en H₂SO₄ 1M a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE).

En el análisis por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en medio ácido, tanto el P25 como el TiO₂ mostraron una alta resistencia, lo cual es consistente con su naturaleza semiconductor (Figura 55a-b). Sin embargo, al introducir componentes de carbono, MWNTC u OG, esta resistencia disminuye significativamente (Figura 55d-g). En los gráficos de los materiales de TiO₂ con MWNTC bajo condiciones de oscuridad, se observa un desplazamiento en el eje de las abscisas (Z_{real}), lo que posiblemente se deba a la formación de burbujas en el electrodo. La presencia de burbujas puede crear una barrera física entre el electrodo y la solución, aumentando la resistencia eléctrica en el sistema y modificando la capacitancia eléctrica en la interfaz electrodo-electrolito. Estos efectos pueden alterar la cinética de las reacciones electroquímicas en la interfaz, lo que resulta en un desplazamiento del punto inicial en el gráfico de Nyquist. Por lo que, en futuros experimentos, se debe prestar atención para evitar la formación de burbujas.

B) RESULTADOS UTILIZANDO COMO ELECTROLITO Na₂SO₃+NaHCO₃ 0.5 M (pH=10.39)

Se presentan los resultados de REO y de REH, obtenidos mediante voltametría lineal, así como la resistencia evaluada mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Estos experimentos se llevaron a cabo utilizando un electrolito de Na₂SO₃+NaHCO₃ 0.5 M (pH=10.38), tanto en condiciones de iluminación como de oscuridad. Se analizaron los materiales individuales P25 y TiO₂, además de los compositos de TiO₂ con diferentes concentraciones de MWNTC y OG (2%, 2.5%, y 3% wt.).

➤ Voltametría lineal para la reacción de evolución de oxígeno. (REO)

En los voltamogramas de barrido lineal de estos materiales (Figura 56), tanto con iluminación como en oscuridad para REO, se observa que la adición de nanotubos de carbono y óxido de grafeno mejora el potencial para la REO. En particular, los compositos con un 2.5% en peso de MWNTC y OG muestran el mejor rendimiento, iniciando la REO a un menor potencial en comparación con el TiO₂ y el P25. Esto se debe a que tanto los MWNTC como el OG facilitan la transferencia de electrones, y aumentan la conductividad del sistema, mejorando así la eficiencia del proceso de evolución de oxígeno.

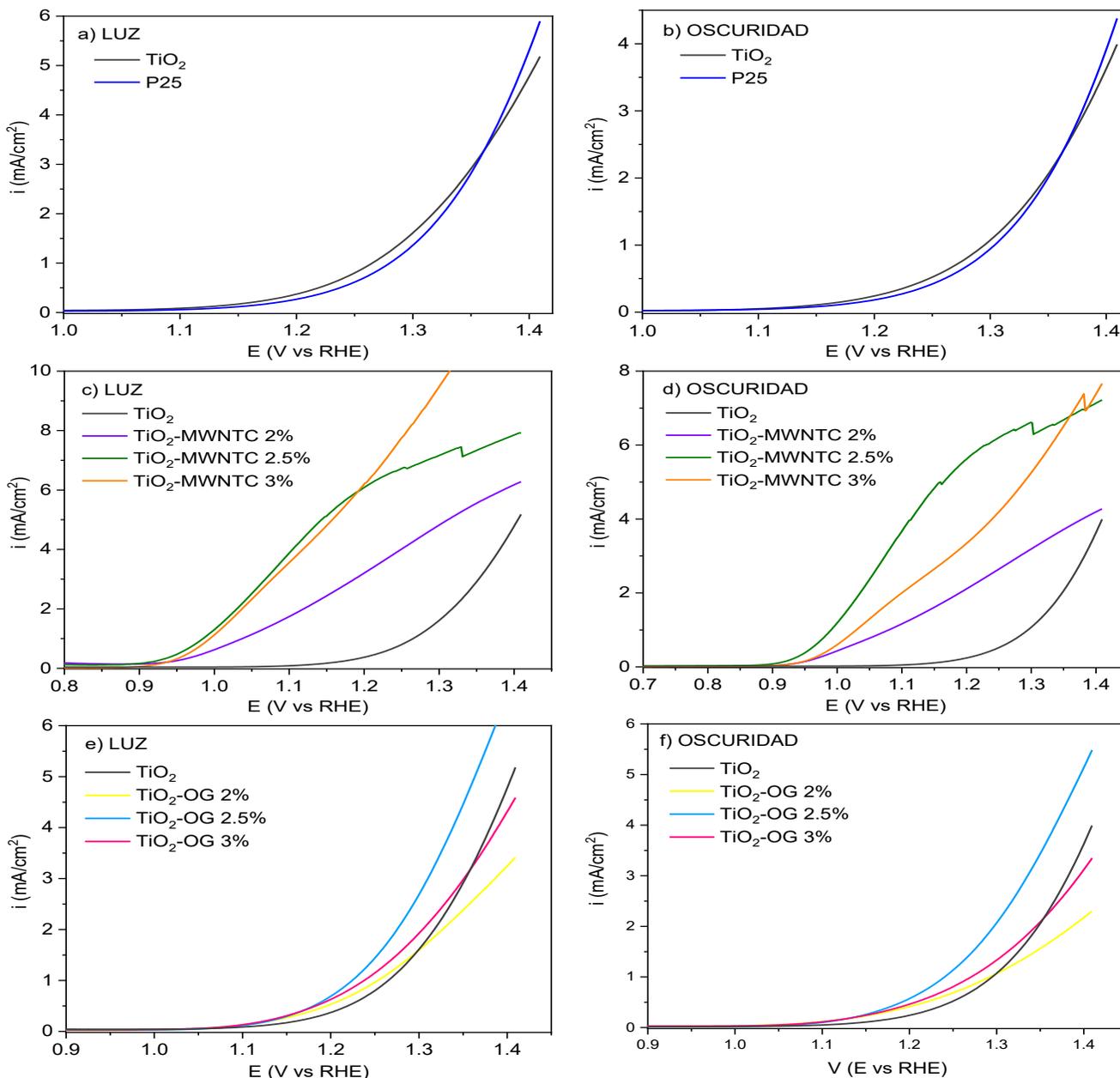


Figura 56. Voltamograma de barrido lineal de TiO_2 , P25 y compositos de TiO_2 con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE).

Además, al medir la densidad de fotocorriente a un potencial de 1.23 V (Figura 57), se confirma que los compositos que proporcionan la mejor respuesta con iluminación son aquellos con una carga del 3% en peso de MWNTC y del 2.5% en peso de OG. En condiciones de oscuridad, los compositos con 2.5% en peso tanto de MWNTC como de OG presentan la mejor respuesta.

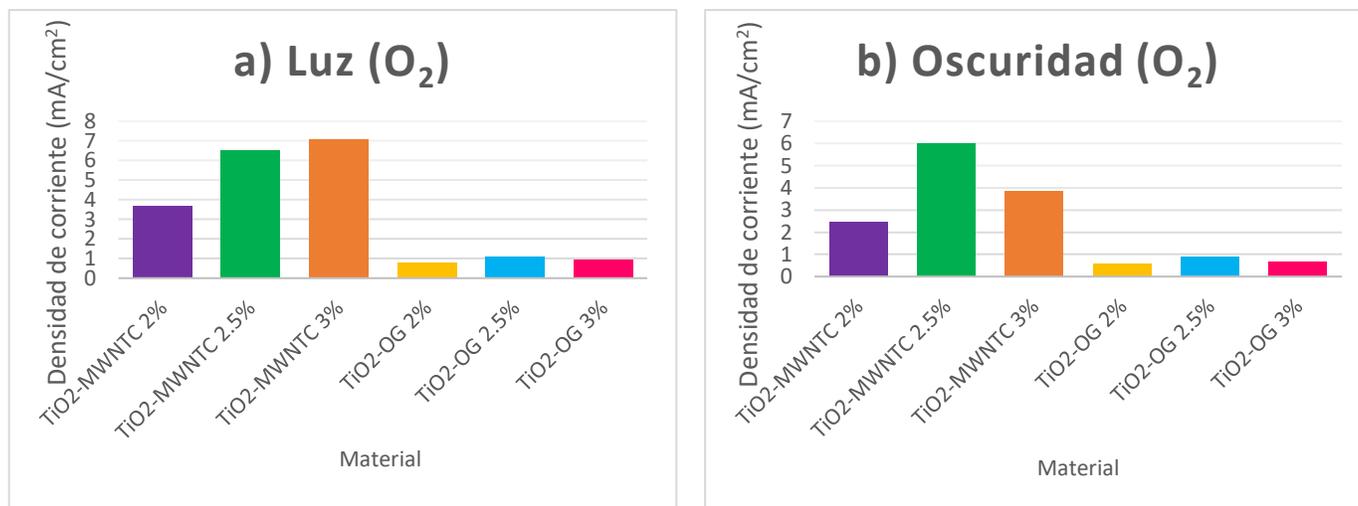


Figura 57. Densidad de fotocorriente de compositos en condiciones de iluminación y oscuridad en $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

Esto indica que, aunque ambos materiales mejoran la eficiencia del TiO_2 , los MWNTC muestran un rendimiento superior al del OG, especialmente con iluminación. La diferencia en rendimiento entre los compositos con MWNTC y OG no es significativa debido a que el aumento en la carga de carbono sobre el TiO_2 no es considerablemente alto (Tabla 10).

Tabla 10. Densidad de fotocorriente en condiciones de iluminación y oscuridad en $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

| MATERIAL | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm^2 c) Luz | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm^2 d) Oscuridad |
|------------------------------|---|---|
| TiO ₂ -MWNTC 2% | 3.685 | 2.440 |
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 6.510 | 6.008 |
| TiO ₂ -MWNTC 3% | 7.069 | 3.831 |
| TiO ₂ -OG 2% | 0.771 | 0.578 |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 1.095 | 0.869 |
| TiO ₂ -OG 3% | 0.919 | 0.667 |
| P25 | 0.448 | 0.308 |
| TiO ₂ | 0.595 | 0.398 |

➤ **Voltametría lineal para la reacción de evolución de hidrógeno.**

En los voltamogramas de barrido lineal para la REH bajo las mismas condiciones utilizadas para la evolución de oxígeno (solución de $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mV/s) (Figura 58), se observa que el TiO_2 sintetizado realiza la REH a un potencial menor en comparación con el P25, indicando una mayor eficiencia del TiO_2 en este proceso.

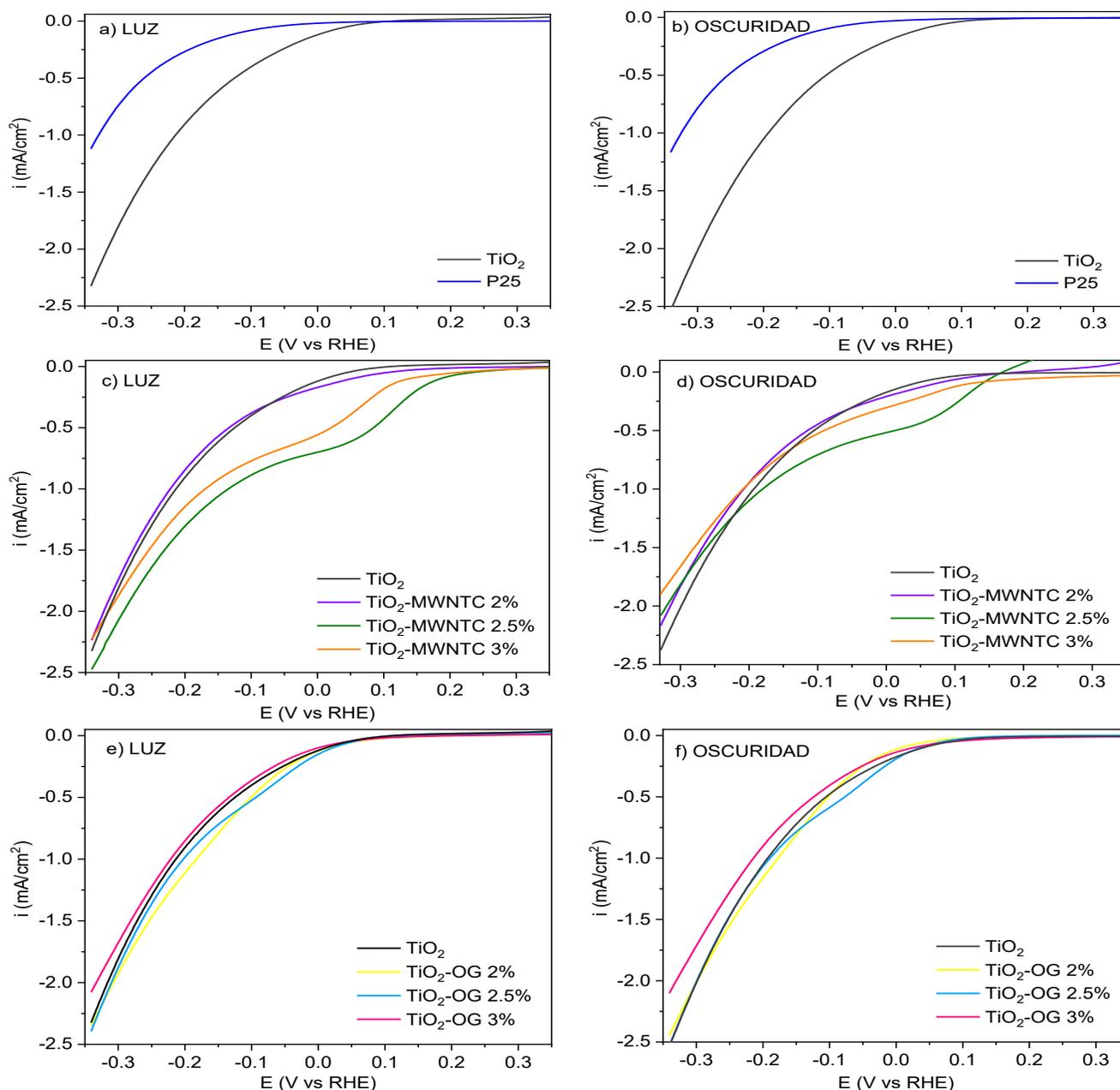


Figura 58. Voltamograma de barrido lineal de TiO_2 , P25 y composites de TiO_2 con diferente carga en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REH en $\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE).

Al agregar MWNTC al TiO₂ en concentraciones de 2.5% y 3% en peso, se mejora el rendimiento del material en la REH. Los compositos con MWNTC muestran una reducción más rápida del hidrógeno a un potencial menor, destacándose particularmente la relación de 2.5% en peso, que presenta la mejor eficiencia. Esto sugiere que los MWNTC facilitan la transferencia de electrones y mejoran la conductividad del TiO₂, optimizando así el proceso de evolución de hidrógeno.

En contraste, la adición de óxido de grafeno (OG) al TiO₂ provoca pequeñas variaciones en el potencial de la REH, pero estas no son tan significativas como las observadas con los nanotubos de carbono. Aunque el OG contribuye a una ligera mejora en la actividad electrocatalítica del TiO₂, su efecto no es tan pronunciado como el de los MWNTC. Esto indica que, si bien ambos aditivos pueden mejorar el rendimiento del TiO₂, los nanotubos de carbono son mucho más efectivos para optimizar el potencial para la REH.

Estos resultados indican que, aunque tanto los nanotubos de carbono como el óxido de grafeno mejoran la actividad electrocatalítica del TiO₂ a 0.0 V, los nanotubos de carbono son más efectivos para aumentar la densidad de fotocorriente y, por ende, la eficiencia de la REH.

Tabla 11. Densidad de fotocorriente en condiciones de iluminación y oscuridad en Na₂SO₄-NaHCO₃ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 0.0 V.

| MATERIAL | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² e) Luz | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² f) Oscuridad |
|-----------------------------------|---|---|
| TiO ₂ -MWNTC 2% | -0.169 | -0.210 |
| TiO₂-MWNTC 2.5% | -0.701 | -0.517 |
| TiO ₂ -MWNTC 3% | -0.554 | -0.303 |
| TiO ₂ -OG 2% | -0.124 | -0.111 |
| TiO₂-OG 2.5% | -0.149 | -0.189 |
| TiO ₂ -OG 3% | -0.098 | -0.135 |
| P25 | -0.019 | -0.027 |
| TiO₂ | -0.115 | -0.173 |

➤ **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

En la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) con condiciones de iluminación (Figura 59), se observa que el P25 presenta una menor resistencia en

comparación con el TiO_2 a este pH. Esta resistencia del TiO_2 disminuye al añadir nanotubos de carbono (MWNTC), siendo el compuesto con una carga del 2.5% en peso el que muestra la menor resistencia. Por otro lado, al agregar óxido de grafeno (OG) al TiO_2 , la resistencia se mantiene similar a la del TiO_2 puro, sin una mejora significativa. Esta tendencia se mantiene en condiciones de iluminación, indicando que los MWNTC son más efectivos que el OG para reducir la resistencia del TiO_2 y mejorar su conductividad eléctrica.

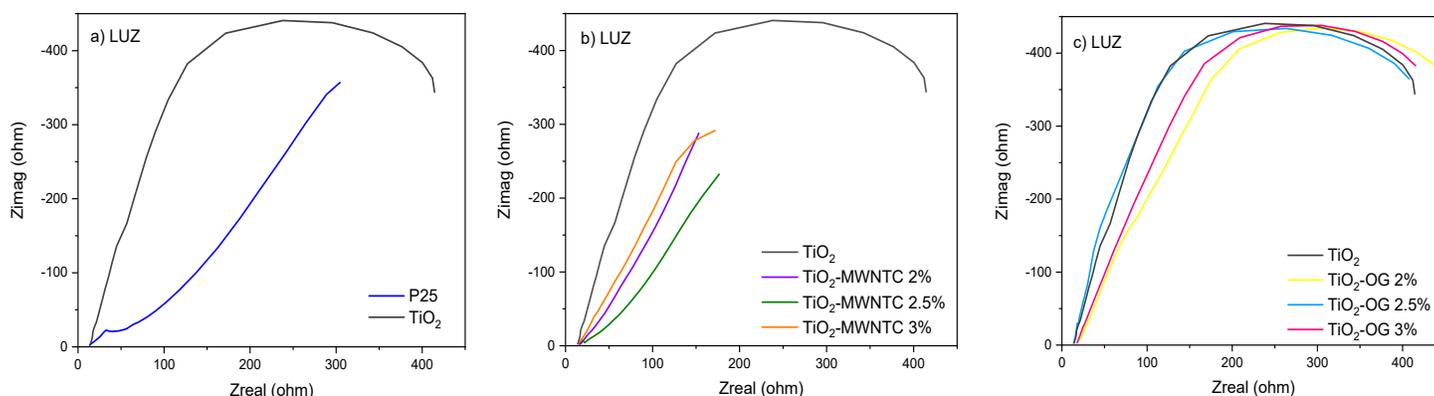


Figura 59. Espectro EIS de P25, TiO_2 y compositos de TiO_2 con MWNTC y OG con iluminación en $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHCO}_3$ 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE).

C) RESULTADOS UTILIZANDO COMO ELECTROLITO KOH 0.5 M (pH=14.72)

➤ Voltametría lineal para la reacción de evolución de oxígeno.

Los resultados de la reacción de evolución de oxígeno a un pH de 14.72 (Figura 60) muestran que la respuesta del TiO_2 igualmente mejora notablemente al agregar nanotubos de carbono. En contraste, la adición de óxido de grafeno a este pH no presenta un efecto significativo ni una mejora apreciable para la reacción de evolución de oxígeno (REO). Esta falta de mejora podría atribuirse a la estructura del óxido de grafeno y a su alta resistencia, posiblemente derivada del hecho de que el material comercial de óxido de grafeno es en realidad grafito, que no es un buen conductor eléctrico. En todos los resultados de electroquímica obtenidos, el óxido de grafeno no muestra un efecto significativo en el TiO_2 , lo que sugiere que su adición no contribuye significativamente a mejorar la eficacia del TiO_2 en la REO.

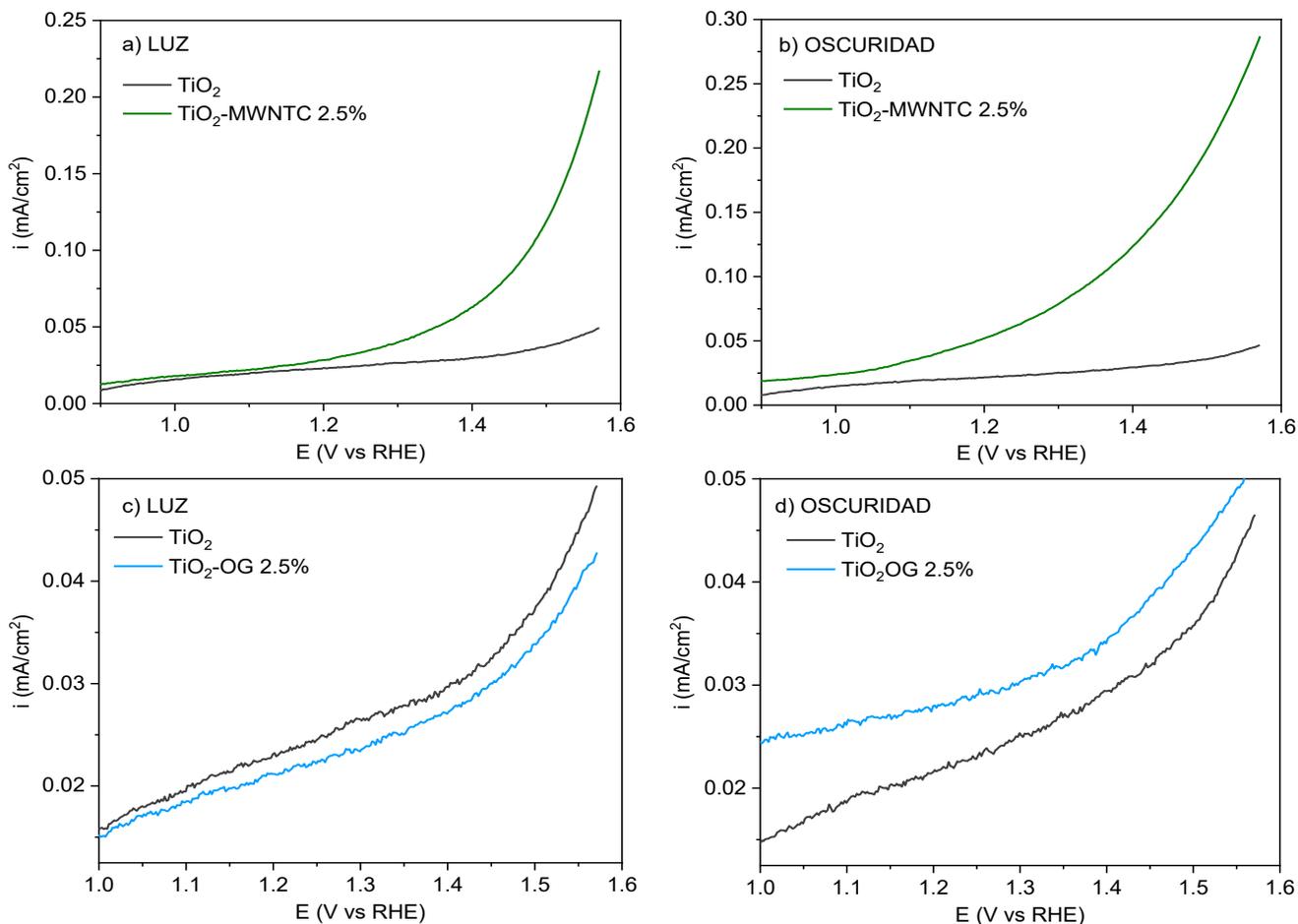
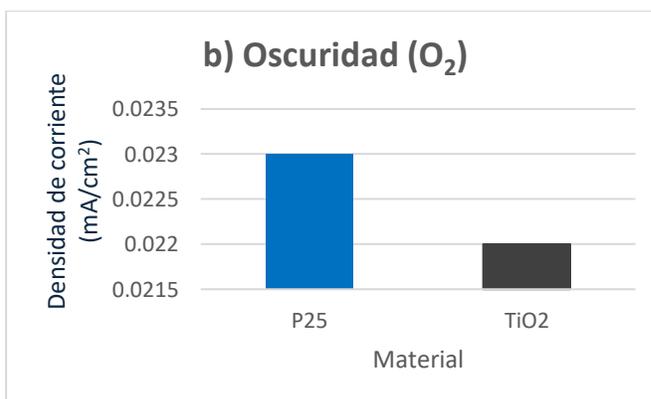
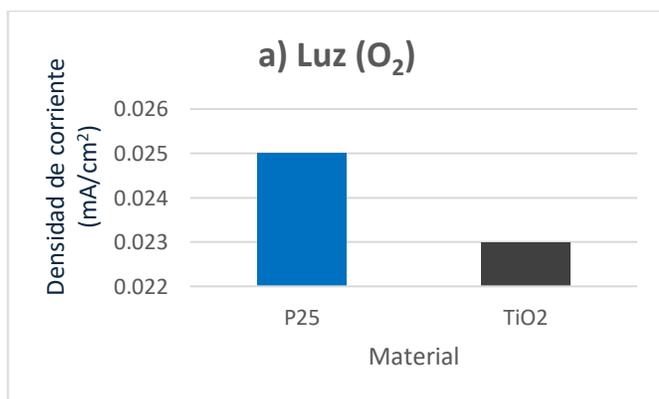


Figura 60. Voltamograma de barrido lineal de compositos de TiO₂ con carga de 2% en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REO en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE).

Al evaluar la densidad de corriente a 1.23 V, se reafirma la tendencia observada previamente en la respuesta del TiO₂ ante la reacción de evolución de oxígeno (REO) (Figura 61 y Tabla 12). Mientras que la incorporación de nanotubos de carbono mejora la eficiencia del TiO₂, el óxido de grafeno no muestra un efecto significativo en esta condición.



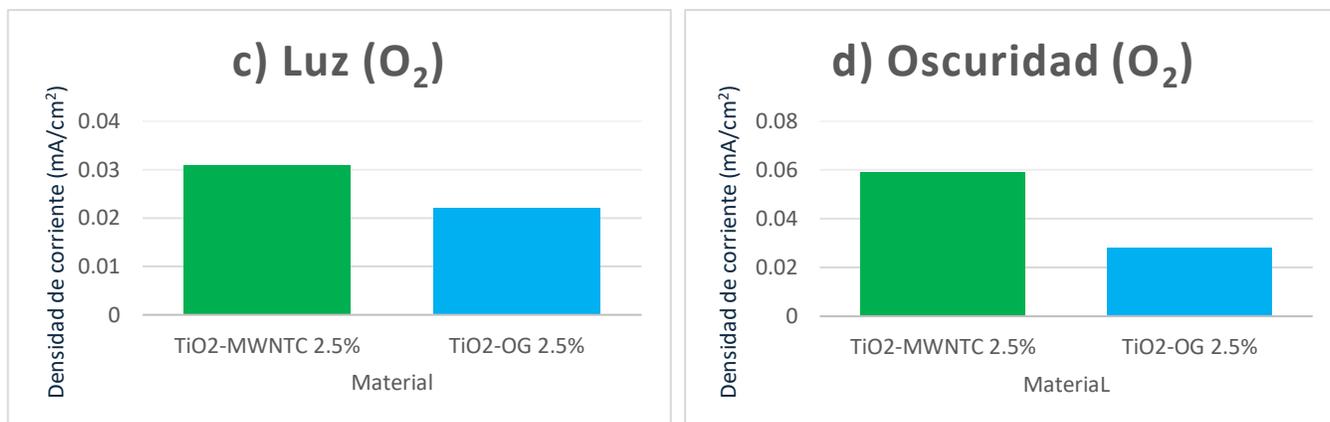


Figura 61. Densidad de fotocorriente de P25, TiO₂ y composites de TiO₂ con 2.5% en peso de MWNTC y OG en condiciones de iluminación y oscuridad en KOH 0.5 a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

Tabla 12. Densidad de fotocorriente en condiciones de iluminación y oscuridad en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 1.23 V.

| MATERIAL | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² g) Luz | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² h) Oscuridad |
|------------------------------|---|---|
| TiO ₂ -MWNTC 2.5% | 0.031 | 0.059 |
| TiO ₂ -OG 2.5% | 0.022 | 0.028 |
| P25 | 0.025 | 0.023 |
| TiO ₂ | 0.023 | 0.022 |

➤ **Voltametría lineal para la reacción de evolución de hidrógeno.**

En la reacción de evolución de hidrógeno (REH) a este pH (Figura 62), se observa que el TiO₂ supera al P25, una tendencia que se mantiene consistente en los tres pH evaluados. Al introducir nanotubos de carbono y óxido de grafeno, se nota una ligera mejora en la región de hidrógeno. Este efecto sugiere que los materiales de carbono podrían facilitar la cinética de la REH al mejorar la transferencia de electrones en el electrodo. Sin embargo, se requieren más investigaciones para comprender completamente su impacto en esta reacción y optimizar aún más la eficiencia del TiO₂ en condiciones alcalinas (Tabla 13).

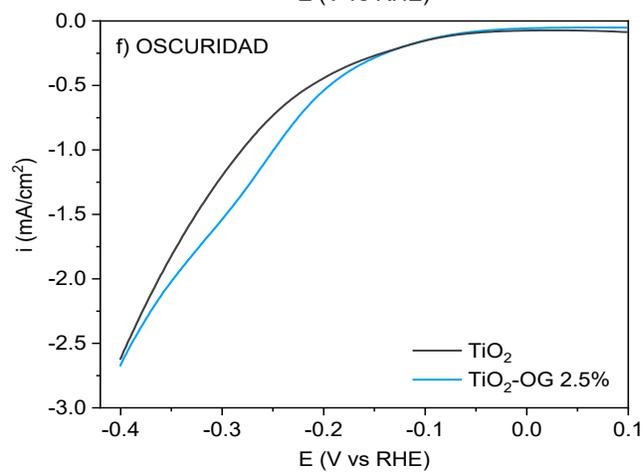
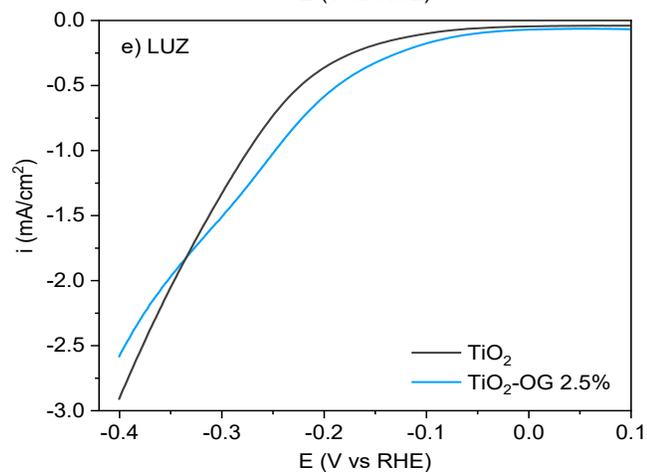
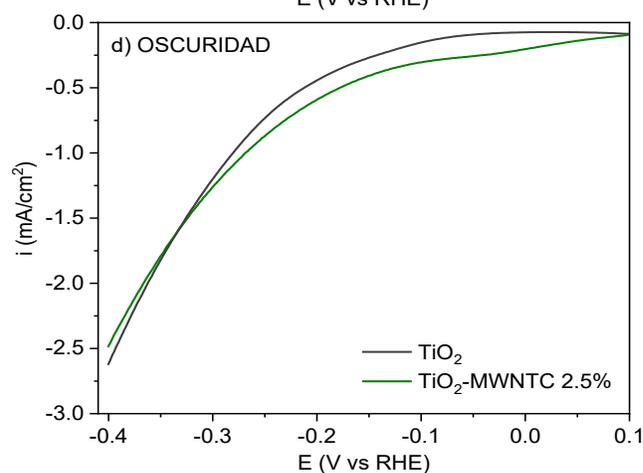
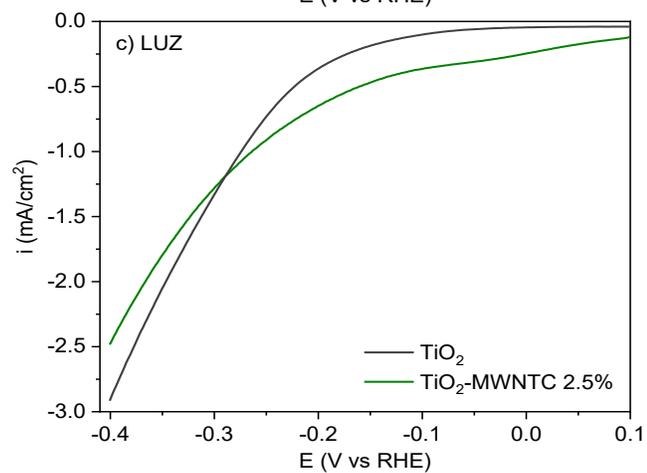
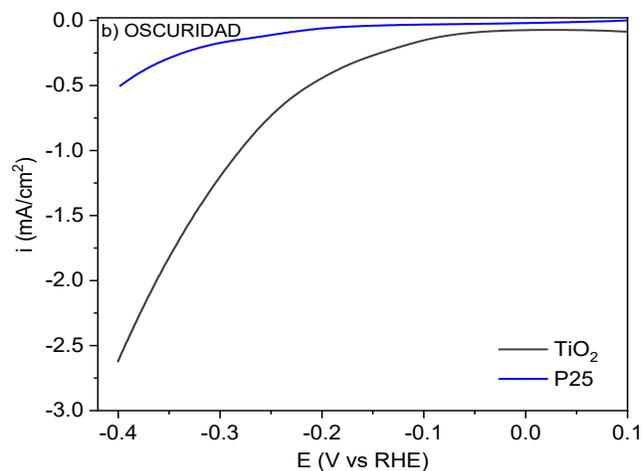
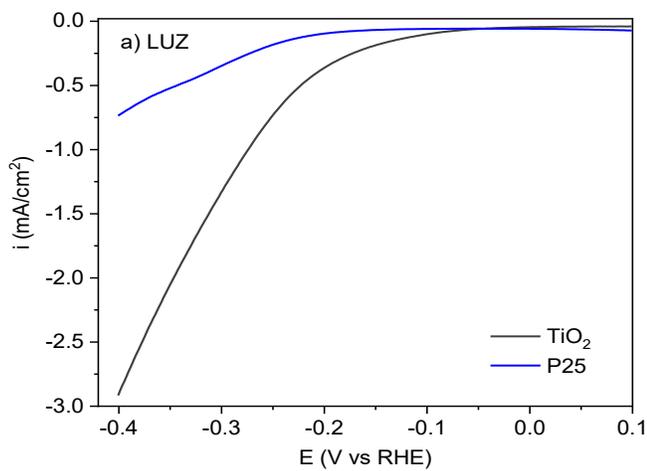


Figura 62. Voltamograma de barrido lineal de TiO_2 , P25 y composites de TiO_2 con carga de 2% en peso de MWNTC y OG con iluminación y en oscuridad para la REH en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs^{-1} (V vs. RHE).

Tabla 13. Densidad de fotocorriente en condiciones de iluminación y oscuridad en KOH 0.5 M a una velocidad de escaneo de 50 mVs⁻¹ (V vs. RHE) obtenidos a un potencial de 0.0 V.

| MATERIAL | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm² i) Luz | DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm² j) Oscuridad |
|-----------------------------------|---|---|
| TiO₂-MWNTC 2.5% | -0.246 | -0.203 |
| TiO₂-OG 2.5% | -0.070 | -0.057 |
| P25 | -0.058 | -0.020 |
| TiO₂ | -0.045 | -0.074 |

10. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar materiales de TiO_2 puro y compuestos de TiO_2 con nanotubos de carbono de pared múltiple y óxido de grafeno mediante el método sol-gel con una carga en peso de 2%, 2.5% y 3%. Mediante TGA se observó que la temperatura de estabilización de los materiales sintetizados es alrededor de 400°C para TiO_2 en fase anatasa. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) revelaron que el material P25 contiene tanto la fase de anatasa como la de rutilo de TiO_2 . Tanto los compuestos como el TiO_2 puro sintetizado exhiben picos de difracción correspondientes a los planos reticulares de anatasa y los picos asociados al carbono no son perceptibles debido a su baja concentración en los compuestos. Según la fórmula de Scherrer, el tamaño de cristalito calculado oscila entre 10 y 20 nm. Además, mediante IR se observaron las señales de O-H, C=C y Ti-O-C. Los resultados de fisisorción de nitrógeno revelaron una significativa mejora en las propiedades texturales de los nanocompuestos TiO_2 -MWNTC y TiO_2 -OG en comparación con el TiO_2 puro incrementándose el área superficial BET y el volumen de poros mesoporosos sugiere una mayor accesibilidad superficial y capacidad de adsorción, mejorando el potencial de estos materiales para la fotocatalisis. Durante las reacciones de fotocatalisis para la degradación de azul, se observó que a una concentración de 10 ppm y utilizando 10 mg de catalizador, el compuesto TiO_2 -MWNTC 2.5% demostró un desempeño sobresaliente, logrando una degradación del 96.16%.

Las técnicas electroquímicas aplicadas a los materiales estudiados revelaron una mejora en la actividad catalítica de los nanocompuestos de TiO_2 -MWNTC y TiO_2 -OG en comparación con el TiO_2 puro. Se observó una reducción en la resistencia de transferencia de carga y una mayor corriente de pico en los voltamogramas cíclicos, indicativos de una mayor eficiencia en la transferencia de electrones y una mayor actividad electrocatalítica, lo que la integración de nanotubos de carbono de pared múltiple y óxido de grafeno en la matriz de TiO_2 mejora las propiedades electroquímicas de los materiales. Además, la actividad catalítica para REO fue mayor a un pH de 10.29 para los compositos TiO_2 -MWNTC.

11. PERSPECTIVAS DE LA INVESTIGACIÓN

- Realizar análisis de TOC para comprobar la degradación de azul de metileno y que no se estén generando subproductos que sean más contaminantes.
- Realizar las reacciones fotoelectrocatalíticas utilizando una lámpara de xenón con una potencia de 35w.
- Utilizar electrodos de trabajo de vidrio conductor ITO para optimizar las condiciones de estudio realizadas.

12. CALENDARIO DE ACTIVIDADES

| Actividad | Semestre | 2023 | | | | | | | | | | | | 2024 | | | | | | | |
|--|----------|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|------|---|---|---|---|---|--------|---|
| | | 2 | | | | | | 3 | | | | | | 4 | | | | | | Cierre | |
| | | E | F | M | A | M | J | J | A | S | O | N | D | E | F | M | A | M | J | J | A |
| Cursar materias | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| Revisión bibliográfica de protocolo y tesis | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | |
| Desarrollo de protocolo | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Presentación de protocolo | | | | | | ■ | | | | | | | | | | | | | | | |
| Síntesis de materiales | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Evaluación de la fotodegradación con azul de metileno | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Seleccionar el mejor material Ti/estructura de carbono (NTC, GO) | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | | | |
| Caracterización fisicoquímica de los materiales | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| Interpretación de resultados | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| Técnicas electroquímicas: Voltametría cíclica, Voltametría lineal, EIS y Mott-Schottky | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| Redacción de tesis | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | |
| Presentación de avances | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | ■ | ■ | ■ | | |
| Revisión y corrección de tesis | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | |
| Presentación en congresos | | | | | | | | | | | ■ | | | | ■ | | | | | | |
| Entrega de tesis a sinodales | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ |
| Defensa de tesis | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ |

| | |
|---|--------------------------------------|
| ■ | Actividades realizadas |
| ■ | Actividades pendientes para realizar |

13. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Campos Medina, A. M. Gómez Hinojos, y A. Velázquez Rodríguez, “ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO EMPLEANDO LA BIOMASA DE LA Morinda Citrocifolia L.”, *Quivera Revista de Estudios Territoriales*, 13(2), 52-62., 2011. [En línea]. Disponible en: <http://ri.uaemex.mx/bitstream/20.500.11799/39112/1/40119956004.pdf>
- [2] R. Kaveh y H. Alijani, “An overview: recent development of semiconductor/graphene nanocomposites for photodegradation of phenol and phenolic compounds in aqueous solution”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 9, núm. 1, pp. 1–23, ene. 2021, doi: 10.1080/21870764.2020.1868385.
- [3] Comisión Nacional del Agua, “Estadísticas del Agua en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. SEMARNAT”, México, 2019.
- [4] David R. Malpass, “Banco Mundial”, Agua y saneamiento. Consultado: el 31 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.bancomundial.org/es/topic/water>
- [5] C. FN y M. MF, “Factors Affecting Water Pollution: A Review”, *J Ecosyst Ecography*, vol. 07, núm. 01, 2017, doi: 10.4172/2157-7625.1000225.
- [6] F. D. Owa, “Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management”, *Mediterr J Soc Sci*, oct. 2013, doi: 10.5901/mjss.2013.v4n8p65.
- [7] K. A. Reynolds, “Tratamiento de Aguas Residuales en Latinoamérica Identificación del Problema”, 2002. [En línea]. Disponible en: <https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2007/10/Tratamiento-aguas-residuales-Latinoamerica.pdf>
- [8] Programa de ONU-Agua para la Promoción y la Comunicación en el marco del Decenio (UNW-DPAC), “Agua e industria en la economía verde Nota informativa - Oficina de Naciones Unidas de apoyo al Decenio Internacional para la Acción ‘El agua, fuente de vida’ 2005-2015”, España.
- [9] S. N. B. Saiful Amran, V. Wongso, N. S. Abdul Halim, M. K. Husni, N. S. Sambudi, y M. D. H. Wirzal, “Immobilized carbon-doped TiO₂ in polyamide fibers for the degradation of methylene blue”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 7, núm. 3, pp. 321–330, jul. 2019, doi: 10.1080/21870764.2019.1636929.
- [10] Diario Oficial de la Federación, *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. 2021.

- [11] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation”, *Water (Basel)*, vol. 14, núm. 2, p. 242, ene. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [12] J. S. Herrera Gutiérrez y Y. M. Carrillo Pacheco, “Remoción de azul de metileno de cuerpos de agua utilizando nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 y carbón activado.”, Trabajo de Grado de ingeniería., Universidad Católica de Colombia. Facultad de Ingeniería., Bogotá, 2019.
- [13] J. A. Cruz Cárdenas, “Degradación del colorante azul de metileno empleando un tratamiento electrofenton en sistema de flujo continuo.”, Tesis de Licenciatura, UNIVERSIDAD AUTOMA DEL ESTADO DE MEXICO, Toluca, México, 2019.
- [14] N. Muhd Julkapli, S. Bagheri, y S. Bee Abd Hamid, “Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes”, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–25, 2014, doi: 10.1155/2014/692307.
- [15] L. Sandoval Yoval, “Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil. ”, Ciudad Juárez - México, 2013. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/20.500.12013/1382>
- [16] A. Bazargan, Ed., *Photocatalytic Water and Wastewater Treatment*, 1a ed. London, UK: IWA Publishing, 2022.
- [17] V. L. E. Siong, K. M. Lee, J. C. Juan, C. W. Lai, X. H. Tai, y C. S. Khe, “Removal of methylene blue dye by solvothermally reduced graphene oxide: a metal-free adsorption and photodegradation method”, *RSC Adv*, vol. 9, núm. 64, pp. 37686–37695, 2019, doi: 10.1039/C9RA05793E.
- [18] E. R. León, E. L. Rodríguez, C. R. Beas, G. Plascencia-Villa, y R. A. I. Palomares, “Study of Methylene Blue Degradation by Gold Nanoparticles Synthesized within Natural Zeolites”, *J Nanomater*, vol. 2016, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1155/2016/9541683.
- [19] T. E. Saraswati, I. F. Andhika, Patiha, C. Purnawan, S. Wahyuningsih, y M. Anwar, “Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO_2 /Carbon Nanoparticles Fabricated by Electrical Arc Discharge in Liquid Medium”, *Adv Mat Res*, vol. 1123, pp. 285–288, ago. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1123.285.

- [20] T. Soltani y M. H. Entezari, "Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation", *J Mol Catal A Chem*, vol. 377, pp. 197–203, oct. 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2013.05.004.
- [21] Z. Yu y S. S. C. Chuang, "Probing Methylene Blue Photocatalytic Degradation by Adsorbed Ethanol with In Situ IR", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, núm. 37, pp. 13813–13820, sep. 2007, doi: 10.1021/jp0715474.
- [22] S. Mondal, Ma. E. De Anda Reyes, y U. Pal, "Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light", *RSC Adv*, vol. 7, núm. 14, pp. 8633–8645, 2017, doi: 10.1039/C6RA28640B.
- [23] J.-E. Lee, N. T. Khoa, S. W. Kim, E. J. Kim, y S. H. Hahn, "Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance", *Mater Chem Phys*, vol. 164, pp. 29–35, ago. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.08.017.
- [24] A. Chithambararaj, N. S. Sanjini, A. C. Bose, y S. Velmathi, "Flower-like hierarchical h-MoO₃: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation", *Catal Sci Technol*, vol. 3, núm. 5, p. 1405, 2013, doi: 10.1039/c3cy20764a.
- [25] J. Russell y R. Cohn, *Photocatalysis*, 1a ed. USA: Bookvika publishing, 2012.
- [26] L. Candela Lledó, M. Fabregat Sole, y R. L. Rodríguez-Pacheco, "Estudios cinéticos de transporte del herbicida 2,4-D en columnas de laboratorio", *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo*, vol. 4, pp. 105–112, 2002.
- [27] A. Ibhaddon y P. Fitzpatrick, "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications", *Catalysts*, vol. 3, núm. 1, pp. 189–218, mar. 2013, doi: 10.3390/catal3010189.
- [28] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco, y J. J. ; Santamaría Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales", *Rev Lasallista Investig*, vol. 1, núm. 1, pp. 83–92, 2004, [En línea]. Disponible en: [http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/195/1/083-92%20La%20fotocat%
c3%a1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf](http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/195/1/083-92%20La%20fotocat%c3%a1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf)
- [29] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A. Z. Abdullah, y A. R. Mohamed, "Photocatalytic TiO₂/Carbon Nanotube Nanocomposites for Environmental Applications: An Overview and Recent Developments", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon*

- Nanostructures*, vol. 22, núm. 5, pp. 471–509, mar. 2014, doi: 10.1080/1536383X.2012.690458.
- [30] C. Villanueva Jaramillo, “Fotocatálisis con TiO₂/ultravioleta y TiO₂ CuSO₄/visible como sistemas de desinfección para inactivar E. coli proveniente de agua residual doméstica. Tesis para el grado de Maestra en Ciencias Biológicas”, Pontificia Universidad Javeriana Facultad de Ciencias, Bogotá, Colombia, 2011.
- [31] J.-C. Sin, S.-M. Lam, A. R. Mohamed, y K.-T. Lee, “Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by Photocatalysis: A Review”, *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–23, 2012, doi: 10.1155/2012/185159.
- [32] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, y S. Phanichphant, “Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method”, *Mater Lett*, vol. 82, pp. 195–198, sep. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.092.
- [33] E.-P. Ma. Á. R.-D. J. y D.-C. F. J. A. CASTREJON-SANCHEZ V. Hugo, “Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de TiO₂ por el método sol gel”, *Revista de Energía Química y Física*, vol. 5, núm. 16, pp. 37–43, 2018.
- [34] G. Cheng *et al.*, “Enhanced adsorption and photocatalysis capability of generally synthesized TiO₂-carbon materials hybrids”, *Advanced Powder Technology*, vol. 27, núm. 5, pp. 1949–1962, sep. 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.06.026.
- [35] J. Ge, Y. Zhang, y S.-J. Park, “Recent Advances in Carbonaceous Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Performances: A Mini Review”, *Materials*, vol. 12, núm. 12, p. 1916, jun. 2019, doi: 10.3390/ma12121916.
- [36] S. Khanna y N. Islam, “Carbon Nanotubes-Properties and Applications”, *Organic and Medicinal Chemistry International Journal*, vol. 7, núm. 1, 2018, doi: 10.19080/OMCIJ.2018.07.555705.
- [37] S. Sampath y O. Lev, “Electrochemical oxidation of NADH on sol–gel derived, surface renewable, non-modified and mediator modified composite-carbon electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 446, núm. 1–2, pp. 57–65, abr. 1998, doi: 10.1016/S0022-0728(97)00547-0.

- [38] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, y J. Chen, "Functionalization of Carbon Nanotubes by an Ionic-Liquid Polymer: Dispersion of Pt and PtRu Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Electrocatalytic Oxidation of Methanol", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, núm. 26, pp. 4751–4754, jun. 2009, doi: 10.1002/anie.200900899.
- [39] S. Banerjee y S. S. Wong, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube–Nanocrystal Heterostructures", *Nano Lett*, vol. 2, núm. 3, pp. 195–200, mar. 2002, doi: 10.1021/nl015651n.
- [40] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, y A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes", *Science (1979)*, vol. 287, núm. 5459, pp. 1801–1804, mar. 2000, doi: 10.1126/science.287.5459.1801.
- [41] C. Hu, T. Lu, F. Chen, y R. Zhang, "A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis", *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, vol. 1, núm. 1, pp. 21–39, mar. 2013, doi: 10.1080/22243682.2013.771917.
- [42] Y. Zhu *et al.*, "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", *Advanced Materials*, vol. 22, núm. 35, pp. 3906–3924, sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [43] J. C. Slonczewski y P. R. Weiss, "Band Structure of Graphite", *Physical Review*, vol. 109, núm. 2, pp. 272–279, ene. 1958, doi: 10.1103/PhysRev.109.272.
- [44] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, y L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review", *RSC Adv*, vol. 10, núm. 26, pp. 15328–15345, 2020, doi: 10.1039/D0RA01068E.
- [45] R. K. Upadhyay, N. Soin, y S. S. Roy, "Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review", *RSC Adv.*, vol. 4, núm. 8, pp. 3823–3851, 2014, doi: 10.1039/C3RA45013A.
- [46] H. Gerischer, "Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination", *J Electrochem Soc*, vol. 113, núm. 11, p. 1174, 1966, doi: 10.1149/1.2423779.
- [47] H. Yamashita *et al.*, "Preparation of efficient titanium oxide photocatalysts by an ionized cluster beam (ICB) method and their photocatalytic reactivities for

- the purification of water”, *Catal Today*, vol. 63, núm. 1, pp. 63–69, dic. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00446-6.
- [48] R. Leary y A. Westwood, “Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis”, *Carbon N Y*, vol. 49, núm. 3, pp. 741–772, mar. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.010.
- [49] H. Uchida, S. Itoh, y H. Yoneyama, “Photocatalytic Decomposition of Propylamide Using TiO₂ Supported on Activated Carbon”, *Chem Lett*, vol. 22, núm. 12, pp. 1995–1998, dic. 1993, doi: 10.1246/cl.1993.1995.
- [50] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, y J. L. Faria, “Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol–gel method”, *J Mol Catal A Chem*, vol. 235, núm. 1–2, pp. 194–199, jul. 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.02.027.
- [51] G. Williams, B. Seger, y P. V. Kamat, “TiO₂ -Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide”, *ACS Nano*, vol. 2, núm. 7, pp. 1487–1491, jul. 2008, doi: 10.1021/nn800251f.
- [52] J. Pan *et al.*, “Preparation of carbon quantum dots/ TiO₂ nanotubes composites and their visible light catalytic applications”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, núm. 42, pp. 18082–18086, sep. 2014, doi: 10.1039/C4TA03528C.
- [53] M. Reli *et al.*, “Novel TiO₂/C₃N₄ Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂ and for Photocatalytic Decomposition of N₂O”, *J Phys Chem A*, vol. 120, núm. 43, pp. 8564–8573, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.jpca.6b07236.
- [54] V. Rodríguez, R. Camarillo, F. Martínez, C. Jiménez, y J. Rincón, “CO₂ photocatalytic reduction with CNT/TiO₂ based nanocomposites prepared by high-pressure technology”, *J Supercrit Fluids*, vol. 163, p. 104876, sep. 2020, doi: 10.1016/j.supflu.2020.104876.
- [55] W. Lin, X. Xie, X. Wang, Y. Wang, D. Segets, y J. Sun, “Efficient adsorption and sustainable degradation of gaseous acetaldehyde and o-xylene using rGO-TiO₂ photocatalyst”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 349, pp. 708–718, oct. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.107.
- [56] D. Guo *et al.*, “Carbon material-TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ and degradation of VOCs: A critical review”, *Fuel Processing Technology*, vol. 231, p. 107261, jun. 2022, doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107261.

- [57] R. Bottom, "Thermogravimetric Analysis", en *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, pp. 87–118. doi: 10.1002/9780470697702.ch3.
- [58] L. O. González Salcedo, *Alternativas de aprovechamiento de los residuos en la agroindustria*. Bogotá, D. C., 2021.
- [59] R. Rodríguez Fernández, *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*. Madrid, España: Instituto Geológico y Minero de España, 2006.
- [60] M. L.C. Passos y M. L. M.F.S. Saraiva, "Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies", *Measurement*, vol. 135, pp. 896–904, mar. 2019, doi: 10.1016/j.measurement.2018.12.045.
- [61] R. López González, "Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición", Tesis para el grado de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F, 2011.
- [62] P. William Atkins y L. Jones, "Difracción de Rayos X", en *Principios de Química: los caminos del descubrimiento*, 3a ed., Buenos Aires, Argentina: Ed. Médica Panamericana, 2006, pp. 196–197.
- [63] H. F. Cortez H, P. N. Martínez Yepes, y H. Albeiro Valencia, "Difracción de Rayos X", en *Fundamentos de Cristalografía*, Armenia, Quindío, Colombia: Ediciones Elizcom, 2006, pp. 79–104.
- [64] C. García Ruiz, *Introducción a la Química Forense*. Madrid, España: Universidad de Alcalá (UAH), 2020.
- [65] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)", *ELEMENTOS*, vol. 3, núm. 3, sep. 2013, doi: 10.15765/e.v3i3.420.
- [66] F. Tomás Alonso, *Catálisis heterogénea*. Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones, 1996.
- [67] CRISTINA DE SANTIAGO, "La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental". Consultado: el 4 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://dokumen.tips/documents/fisisorcion-nitrogeno.html>
- [68] C. Martínez Gómez, "Degradación de Compuestos Orgánicos mediante Fotodegradación y Combustión Catalítica empleando catalizadores de Pt/Y-

Al₂O₃, Pt/Y-Al₂O₃-TiO₂ y Pt/TiO₂”, Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias (Química), Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México D.F, 2014.

- [69] R. López González, “Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO₂ modificados con metales de transición”, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, México, D.F, 2011.
- [70] J. F. Rusling y S. L. Suib, “Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry”, *Advanced Materials*, vol. 6, núm. 12, pp. 922–930, dic. 1994, doi: 10.1002/adma.19940061204.
- [71] L. Khalafi y M. Rafiee, “Cyclic Voltammetry”, *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, vol. First edition, 2017.
- [72] H. YAMADA, K. YOSHII, M. ASAHII, M. CHIKU, y Y. KITAZUMI, “Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals”, *Electrochemistry*, vol. 90, núm. 10, pp. 22–66082, oct. 2022, doi: 10.5796/electrochemistry.22-66082.
- [73] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, SECOND EDITION. United States of America, 1980.
- [74] G. Bontempelli, N. Dossi, y R. Toniolo, “Linear Sweep and Cyclic☆”, en *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12200-0.
- [75] G. Bontempelli, N. Dossi, y R. Toniolo, “Polarography/Voltammetry”, en *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14326-4.
- [76] L. Nadjo y J. M. Savéant, “Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions”, *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, vol. 48, núm. 1, pp. 113–145, nov. 1973, doi: 10.1016/S0022-0728(73)80300-6.
- [77] H.-Y. Qu, X. He, Y. Wang, y S. Hou, “Electrocatalysis for the Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media: Progress and Challenges”, *Applied Sciences*, vol. 11, núm. 10, p. 4320, may 2021, doi: 10.3390/app11104320.
- [78] M. Tahir *et al.*, “Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review”, *Nano Energy*, vol. 37, pp. 136–157, jul. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.022.

- [79] A. Lasia, "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, núm. 36, pp. 19484–19518, jul. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.183.
- [80] A. J. B. Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. New York, 2000.
- [81] <https://ebrary.net/134266/engineering/summary#674012>, "Summary - Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies. (s. f.). Ebrary."
- [82] M. Grossi y B. Riccò, "Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review", *Journal of Sensors and Sensor Systems*, vol. 6, núm. 2, pp. 303–325, ago. 2017, doi: 10.5194/jsss-6-303-2017.
- [83] A. Ch. Lazanas y M. I. Prodromidis, "Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial", *ACS Measurement Science Au*, vol. 3, núm. 3, pp. 162–193, jun. 2023, doi: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.
- [84] H. Herrera Hernández *et al.*, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels", en *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.94470.
- [85] K. Belfaa, M. S. Lassoued, S. Ammar, y A. Gadri, "Synthesis and characterization of V-doped TiO₂ nanoparticles through polyol method with enhanced photocatalytic activities", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, núm. 12, pp. 10269–10276, jun. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9080-6.
- [86] J. Wojciechowska, E. Gitzhofer, J. Grams, A. Ruppert, y N. Keller, "Solar Light Induced Photon-Assisted Synthesis of TiO₂ Supported Highly Dispersed Ru Nanoparticle Catalysts", *Materials*, vol. 11, núm. 11, p. 2329, nov. 2018, doi: 10.3390/ma11112329.
- [87] S. F. Lee, E. Jimenez-Relinque, I. Martinez, y M. Castellote, "Effects of Mott–Schottky Frequency Selection and Other Controlling Factors on Flat-Band Potential and Band-Edge Position Determination of TiO₂", *Catalysts*, vol. 13, núm. 6, p. 1000, jun. 2023, doi: 10.3390/catal13061000.

- [88] Y. F. You *et al.*, “Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol–gel method”, *Ceram Int*, vol. 40, núm. 6, pp. 8659–8666, jul. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.01.083.
- [89] M. Lal, V. Chhabra, P. Ayyub, y A. Maitra, “Preparation and characterization of ultrafine TiO₂ particles in reverse micelles by hydrolysis of titanium diethylhexyl sulfosuccinate”, *J Mater Res*, vol. 13, núm. 5, pp. 1249–1254, may 1998, doi: 10.1557/JMR.1998.0178.
- [90] S. M. C. Rosa, A. B. S. Nossol, E. Nossol, A. J. G. Zarbin, y P. G. Peralta-Zamora, “Non-Synergistic UV-A Photocatalytic Degradation of Estrogens by Nano-TiO₂ Supported on Activated Carbon”, *J Braz Chem Soc*, vol. 28, núm. 4, pp. 582–588, 2017, doi: 10.5935/0103-5053.20160201.
- [91] A. YÜRÜM y G. KARAKAŞ, “Synthesis of Na-, Fe-, and Co-promoted TiO₂/multiwalled carbon nanotube composites and their use as a photocatalyst”, *Turk J Chem*, vol. 41, pp. 440–454, 2017, doi: 10.3906/kim-1610-18.
- [92] V. Rodríguez, R. Camarillo, F. Martínez, C. Jiménez, y J. Rincón, “CO₂ photocatalytic reduction with CNT/TiO₂ based nanocomposites prepared by high-pressure technology”, *J Supercrit Fluids*, vol. 163, p. 104876, sep. 2020, doi: 10.1016/j.supflu.2020.104876.
- [93] Y. Gao, X. Pu, D. Zhang, G. Ding, X. Shao, y J. Ma, “Combustion synthesis of graphene oxide–TiO₂ hybrid materials for photodegradation of methyl orange”, *Carbon N Y*, vol. 50, núm. 11, pp. 4093–4101, sep. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.04.057.
- [94] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, y J. L. Faria, “Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol–gel method”, *J Mol Catal A Chem*, vol. 235, núm. 1–2, pp. 194–199, jul. 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.02.027.
- [95] M. E. Sánchez-Vergara *et al.*, “Morphological and Optical Properties of Dimetallo-Phthalocyanine-Complex Thin Films”, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, vol. 04, núm. 02, pp. 20–28, 2014, doi: 10.4236/ampc.2014.42004.