



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

Casa abierta al tiempo

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+ / \text{HY}$ COMO
FOTOCATALIZADOR PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA
CONTAMINADA CON COMPUESTOS RECALCITRANTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA:

I.Q. IVONNE FLORES MUÑOZ

Matrícula: 2212801700

Correo electrónico: ivonne981207@gmail.com

DIRECTORES:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

Dr. Víctor Manuel Rivera Arredondo

JURADO:

Presidente: Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Secretario: Dr. Juan Edgar Carrera Crespo

Vocal: Dra. Dulce Kristal Becerra Paniagua

Iztapalapa, Ciudad de México, a 26 de julio de 2024

El jurado evaluador designado por la
Comisión del Posgrado en Ingeniería Química
de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería
de la Unidad Iztapalapa aprobó esta tesis
el día 26 de julio de 2024.

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales
Presidente

Dr. Juan Edgar Carrera Crespo
Secretario

Dra. Dulce Kristal Becerra Paniagua
Vocal

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Laboratorio de Ingeniería de Reactores Catalíticos (LIRC)
Edificio T, Laboratorio 254

A mis padres y hermanos

*No solo te despiertas y te conviertes en mariposa,
el crecimiento es un proceso.*

-Rupi Kaur.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que me brindaron su apoyo y han estado a mi lado durante esta etapa de mi desarrollo académico.

En especial, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis padres, **Rafaela Muñoz** y **José Flores**, por su amor incondicional, su apoyo constante y su comprensión inquebrantable, que siempre me han brindado.

A mis hermanos **Elizabeth**, **Mario**, **José Luis** y **Juan Carlos**, les agradezco profundamente su apoyo incondicional y por enseñarme que, con dedicación y esfuerzo, los sueños y metas son alcanzables.

A mis amigos, especialmente a **Martha Hernández**, por su inquebrantable amistad, sus valiosos consejos y por estar a mi lado en los momentos en que más lo he necesitado.

A mis directores de tesis, **Dr. Carlos Omar Castillo** y **Dr. Víctor Manuel Rivera**, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, así como por el respaldo brindado, sus valiosos consejos, conocimientos y dedicación ejemplar durante la realización de este proyecto.

A mis sinodales: **Dra. Dulce Becerra**, **Dr. Francisco Tzompantzi** y **Dr. Edgar Carrera**, por dedicar parte de su tiempo a apoyarme en la revisión de la tesis, así como por sus valiosos consejos y orientación en la etapa final del proceso.

A la **M. en C. Alexis Gómez** y al **MIQ. Alejandro Suárez** por su invaluable apoyo y orientación en este proyecto, así como por su amistad.

A mis amigos y compañeros de laboratorio y posgrado: **Ingrid**, **Itzayana**, **Dalia**, **Laura**, **Alberto**, **Gerardo**, **Fernando**, **Moisés** y **Luis Ángel**. Estoy profundamente agradecida por su apoyo constante y su compañerismo, que han sido cruciales para mi crecimiento en esta etapa académica.

A mis compañeros de experimentos: **Madeline**, **Norma** y **José Manuel**, por no rendirse cuando las cosas se complican. Aprecio profundamente su dedicación y esfuerzo en nuestro trabajo en equipo para alcanzar nuestros objetivos.

Al **Dr. Francisco Tzompantzi** y a su equipo de trabajo, por compartir conmigo su conocimiento sobre el tema, así como por sus valiosos consejos y asistencia.

A todos los colaboradores en las técnicas de caracterización: **Mtro. Marco Antonio Vera** por ^{13}C -RMN, **Dr. Mauricio Morales** y **Dr. Carlos Villareal** por SEM y EDS, **Dr. Julio García** por fisisorción de N_2 , **Mara Cordero** e **Itzayana Pinzón** por UV-Vis DRS, **Alfonso Mayrén** por FTIR, y a los responsables de DRX y XPS.

Finalmente, deseo expresar mi sincero agradecimiento al **Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías** (CONAHCYT) por el valioso apoyo recibido mediante la beca 803824. Asimismo, estoy profundamente agradecida a la **Universidad Autónoma Metropolitana** por proporcionarme acceso a sus servicios y recursos de laboratorio, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

Este trabajo de tesis se enfoca en la investigación de la fotocatalisis heterogénea para la degradación y mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en aguas. El objetivo principal es estudiar el comportamiento de un catalizador prometedor que emplea α -oligotiofenos protonados (OT_n^+) como sensibilizadores de partículas de TiO_2 soportadas en zeolita Y protonada ($TiO_2 - OT_n^+/HY$), durante la oxidación de diferentes moléculas bajo diversas condiciones de radiación electromagnética, tanto en términos de potencia como de longitud de onda de la luz (ultravioleta y visible).

La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante el método sol-gel, seguido de la sensibilización con los OT_n^+ . Se varió el contenido de TiO_2 al 20, 30 y 40% en peso para estudiar su influencia en la activación del catalizador y la degradación fotocatalítica. Se realizaron análisis de propiedades estructurales, ópticas y texturales utilizando diversas técnicas analíticas.

Primero, los catalizadores $TiO_2 - OT_n^+/HY$ se evaluaron en la degradación de contaminantes como el índigo carmín, fenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol. Se utilizaron diferentes configuraciones de fotorreactores en lotes. Los resultados mostraron que el material 40ST consiguió degradar completamente al índigo carmín en solo 360 minutos utilizando un sistema con LEDs de luz visible de baja potencia (10 W), mientras que el material de referencia $TiO_2 - DP25$ solo degradó aproximadamente un 2% del índigo carmín. Los catalizadores $TiO_2 - OT_n^+/HY$ no fueron efectivos para la degradación de moléculas fenólicas, donde a los 360 minutos el material 40ST solo degradó un 10% del 4-clorofenol.

Segundo, se evaluaron los catalizadores $TiO_2 - OT_n^+/HY$ en la degradación del 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) utilizando un fotorreactor operado por lotes. Este reactor operó bajo luz UV-C proveniente de una lámpara de mercurio de Pen-Ray con una potencia de 2.5 mW/cm^2 a 254 nm. Durante las pruebas, se logró una mineralización del 80.21% del 2,4-DCF utilizando el catalizador 20T. Por otro lado, el catalizador 20ST logró una mineralización del 41.45%, mientras que el $TiO_2 - DP25$ alcanzó un 27.17%. No obstante, se observó que la fotólisis tenía un impacto significativo en la mineralización de la molécula, alcanzando un 64.1%.

Tercero, se realizaron experimentos en un fotorreactor operado en lotes, irradiando al material con un LED visible con una potencia de 100 W. Se encontró que el material 20T fue el más eficaz en la

degradación del 2,4-DCF, logrando una mineralización de hasta el 82.69%. Dentro de los materiales sensibilizados, el catalizador 20ST fue el que mineralizó en mayor medida (64.1%) al 2,4-DCF.

Cuarto, con base en estos resultados, se diseñó un fotorreactor para evaluar los materiales catalíticos configurado con LEDs de baja potencia (1 W). Durante este análisis, se observó que, al aumentar la cantidad de óxido de titanio en los catalizadores de $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$, el porcentaje de mineralización disminuyó gradualmente, pasando del 48.9% con el material 20ST al 20.58% con el material 40ST bajo luz visible. En conclusión, se determinó que el material 20ST proporciona el mejor rendimiento en términos de degradación, lo que se relacionó con el tamaño de partículas de titanio en la superficie y al sensibilizador. Los resultados de la fotodegradación utilizando los catalizadores $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$, mostraron una actividad superior al material de referencia $\text{TiO}_2 - \text{DP25}$ (7.38%).

Quinto, se emplearon metanol, 1,4-benzoquinona (1,4-BZQ) y oxalato de amonio (OA) como agentes de sacrificio en la degradación del 2,4-DCF utilizando el fotorreactor equipado con LEDs de baja potencia (1 W), que opera con luz UV-A o visible, junto con el catalizador 20ST. Al añadir metanol, que captura los radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), se notó que estos radicales no tienen un papel fundamental en la degradación de la molécula, ya que la tasa de degradación disminuyó del 61.74% al 57.23% bajo luz visible. Por otro lado, al añadir 1,4-BZQ se inhibió la reacción de degradación, destacando a los radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$) como las principales especies oxidantes en la fotodegradación del 2,4-DCF. Al emplear OA, que captura los huecos (h^+), se observó que estos tienen un papel importante, reduciendo la degradación del 61.74% al 39.24% bajo luz visible.

Finalmente, con todos los resultados y con el objetivo de mejorar el comportamiento de los fotocatalizadores, se realizó una síntesis siguiendo una metodología diferente enfocada en impregnar únicamente TiO_2 en zeolita Y protónica, variando la concentración de TiO_2 al 10, 15 y 20% en peso para investigar su influencia en la generación de partículas de titanio de menor tamaño sobre la zeolita, lo que permitiría una mejor degradación fotocatalítica del 4-clorofenol bajo irradiación UV-C. La evaluación fotocatalítica de la molécula recalcitrante se efectuó con una lámpara de mercurio Pen-Ray irradiando 2.5 mW/cm^2 a 254 nm. Se observó un impacto considerable de la fotólisis en la degradación, alcanzando aproximadamente el 50%. Se logró una degradación del 78.68% del 4-clorofenol con el material 15TC y hasta un 91.57% con el catalizador de referencia TiO_2 , sintetizado por el método sol-gel en solo 360 minutos. La nueva síntesis redujo el tamaño de los cristallitos de TiO_2 a la mitad ($D = 16.2 \text{ nm}$), en comparación con la síntesis anterior ($D = 32.8 \text{ nm}$). Estos resultados sugieren que la presencia de la zeolita contribuye a la activación adecuada del material, gracias a una buena distribución y dispersión del óxido de titanio sobre su superficie, así como al tamaño reducido de los cristallitos. Se deben realizar más estudios, enfocándose especialmente en el método de síntesis y en el dopaje del óxido de titanio con otros metales para mejorar su desempeño catalítico sobre la zeolita.

ABSTRACT

This thesis work focuses on the investigation of heterogeneous photocatalysis for the degradation and mineralization of recalcitrant organic compounds present in water. The main objective is to study the behavior of a promising catalyst that uses protonated α -oligothiophenes (OT_n^+) as sensitizers for TiO_2 particles supported on protonated zeolite Y ($TiO_2 - OT_n^+/HY$), during the oxidation of different molecules under various electromagnetic radiation conditions, both in terms of power and wavelength of light (UV and visible).

The materials synthesis was carried out using the sol-gel method, followed by sensitization with the OT_n^+ . The TiO_2 content was varied at 20, 30, and 40% by weight to study its influence on catalyst activation and photocatalytic degradation. Structural, optical, and textural properties were analyzed using various analytical techniques.

First, the $TiO_2 - OT_n^+/HY$ catalysts were evaluated in the degradation of contaminants such as indigo carmine, phenol, 4-chlorophenol, and 2,4-dichlorophenol. Different batch photoreactor configurations were used. The results showed that the 40ST material completely degraded indigo carmine in just 360 minutes using a system with low-power visible light LEDs (10 W), while the reference material $TiO_2 - DP25$ only degraded approximately 2% of indigo carmine. However, the $TiO_2 - OT_n^+/HY$ catalysts were not effective in the degradation of phenolic molecules, as the 40ST material only degraded 10% of 4-chlorophenol after 360 minutes.

Second, the $TiO_2 - OT_n^+/HY$ catalysts were evaluated in the degradation of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCF) using a batch-operated photoreactor. This reactor operated under UV-C light from a Pen-Ray mercury lamp with a power of 2.5 mW/cm^2 at 254 nm. During the tests, an 80.21% mineralization of 2,4-DCF was achieved using the 20T catalyst. On the other hand, the 20ST catalyst achieved a 41.45% mineralization, while the $TiO_2 - DP25$ reached 27.17%. However, it was observed that photolysis had a significant impact on the mineralization of the molecule, reaching 64.1%.

Third, experiments were conducted in a batch-operated photoreactor, irradiating the material with a visible LED with a power of 100 W. It was found that the 20T material was the most effective in degrading

2,4-DCF, achieving a mineralization of up to 82.69%. Among the sensitized materials, the 20ST catalyst showed the highest mineralization (64.1%) of 2,4-DCF.

Fourth, based on these results, a photoreactor was designed to evaluate the catalytic materials configured with low-power LEDs (1 W). During this analysis, it was observed that as the amount of titanium oxide in the $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ catalysts increased, the percentage of mineralization gradually decreased, from 48.9% with the 20ST material to 20.58% with the 40ST material under visible light. In conclusion, it was determined that the 20ST material provided the best performance in terms of degradation, which was related to the size of titanium particles on the surface and the sensitizer. The results of photodegradation using the $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ catalysts showed superior activity compared to the reference material $\text{TiO}_2 - \text{DP25}$ (7.38%).

Fifth, methanol, 1,4-benzoquinone (1,4-BZQ) and ammonium oxalate (OA) were used as sacrificial agents in the degradation of 2,4-DCF using the photoreactor equipped with low-power LEDs (1 W), operating with UV-A or visible light, along with the 20ST catalyst. By adding methanol, which captures hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), it was noted that these radicals do not have a fundamental role in the degradation of the molecule, since the degradation rate decreased from 61.74% to 57.23 % under visible light. On the other hand, the addition of 1,4-BZQ inhibited the degradation reaction, highlighting superoxide radicals ($\text{O}_2^{\bullet-}$) as the main oxidant species in photodegradation. of 2,4-DCF. When using OA, which captures holes (h^+), it was observed that these play an important role, reducing the degradation from 61.74% to 39.24% under visible light.

Finally, with all the results and aiming to improve the performance of the photocatalysts, a synthesis was carried out following a different methodology focused on impregnating only TiO_2 into protonated zeolite Y, varying the concentration of TiO_2 at 10, 15 and 20% by weight to investigate its influence on generating smaller titanium particles on the zeolite, which would allow for better photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under UV-C irradiation. The photocatalytic evaluation of the recalcitrant molecule was performed with a Pen-Ray mercury lamp irradiating at 2.5 mW/cm^2 at 254 nm. A significant impact of photolysis on degradation was observed, reaching approximately 50%. A degradation of 78.68% of 4-chlorophenol was achieved with the 15TC material, and up to 91.57% with the reference TiO_2 catalyst, synthesized using the sol-gel method in just 360 minutes. The new synthesis reduced the size of the TiO_2 crystallites by half ($D = 16.2 \text{ nm}$), compared to the previous synthesis ($D = 32.8 \text{ nm}$). These results suggest that the presence of the zeolite contributes to the proper activation of the material, due to a good distribution and dispersion of the titanium dioxide on its surface, as well as the reduced size of the crystallites. Further studies should be conducted, focusing especially on the synthesis method and the doping of titanium dioxide with other metals to improve its catalytic performance on the zeolite.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	V
ABSTRACT	VII
Índice de figuras	XIV
Índice de tablas	XVIII
Nomenclatura	XIX
1 INTRODUCCIÓN	1
2 GENERALIDADES Y ESTADO DEL ARTE	3
2.1 Contaminantes orgánicos recalcitrantes	3
2.1.1 Los colorantes como contaminantes	3
2.1.2 La molécula de índigo carmín como contaminante	4
2.1.3 Los fenoles como contaminantes	5
2.1.4 La molécula de fenol como contaminante	5
2.1.5 La molécula de 4-clorofenol como contaminante	6

2.1.6	La molécula de 2,4-diclorofenol como contaminante	7
2.1.7	Normatividad para colorantes	8
2.1.8	Normatividad para compuestos fenólicos	8
2.2	Procesos de oxidación avanzada (POA)	9
2.2.1	Fotocatálisis heterogénea	10
2.3	Materiales fotocatalíticos	12
2.3.1	Materiales híbridos con óxido de titanio	12
2.3.2	Semiconductores orgánicos como sensibilizadores del óxido de titanio	14
2.3.3	Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de índigo carmín, fenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol	17
2.4	Heterouniones	22
2.5	Historia de un material fotocatalítico prometedor	23
2.5.1	Mecanismo de activación del material fotocatalítico	23
3	PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS	26
3.1	Preguntas de investigación	26
3.2	Objetivos	26
3.2.1	Objetivo general	26
3.2.2	Objetivos específicos	26
3.3	Hipótesis	27
4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
4.1	Síntesis del material fotocatalítico	29
4.2	Caracterización fisicoquímica del material fotocatalítico	29
4.2.1	Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	29

4.2.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	31
4.2.3	Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)	32
4.2.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	32
4.2.5	Fisisorción de nitrógeno	33
4.2.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	36
4.2.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	36
4.3	Evaluación fotocatalítica	37
4.4	Análisis de especies oxidantes y reductoras durante la evaluación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol	40
4.4.1	Evaluación fotocatalítica de captura de radicales hidroxilos con metanol como agente de sacrificio	40
4.4.2	Evaluación fotocatalítica de captura de radicales superóxidos con 1,4-benzoquinona como agente de sacrificio	41
4.4.3	Evaluación fotocatalítica de captura de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio	41
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
5.1	Caracterización fisicoquímica del material fotocatalítico	44
5.1.1	Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	44
5.1.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	46
5.1.3	Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)	48
5.1.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	49
5.1.5	Fisisorción de nitrógeno	50
5.1.6	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	53

5.1.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	56
5.2	Evaluación fotocatalítica	59
5.2.1	Degradación fotocatalítica de índigo carmín	59
5.2.2	Degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol	60
5.2.3	Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol	62
5.3	Análisis de especies oxidantes y reductoras durante la evaluación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol	68
5.3.1	Evaluación fotocatalítica de captura de radicales hidroxilos con metanol como agente de sacrificio	69
5.3.2	Evaluación fotocatalítica de captura de radicales superóxidos con 1,4-benzoquinona como agente de sacrificio	70
5.3.3	Evaluación fotocatalítica de captura de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio	71
6	CONCLUSIONES	74
7	PERSPECTIVAS	76
8	PERSPECTIVAS LOGRADAS	77
8.1	Síntesis del TiO ₂ /HY como fotocatalizador	78
8.2	Caracterización fisicoquímica del TiO ₂ /HY como fotocatalizador	78
8.2.1	Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)	79
8.2.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	80
8.2.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	82
8.2.4	Fisisorción de nitrógeno	83
8.2.5	Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)	85

8.3	Evaluación fotocatalítica del TiO ₂ /HY como fotocatalizador	86
8.3.1	Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol	86
8.4	Conclusiones	90
8.5	Perspectivas	90
9	REFERENCIAS	92
10	APÉNDICES	101
10.1	Apéndice A	101
10.1.1	Mecanismo de oligomerización	101
10.2	Apéndice B	103
10.2.1	Espectros de emisión de LEDs y lámparas	103

Índice de figuras

2.1	Estructura química del índigo carmín.	4
2.2	Estructura química del fenol.	6
2.3	Estructura química del 4-clorofenol.	6
2.4	Estructura química del 2,4-diclorofenol.	7
2.5	Fotoactivación del semiconductor y reacciones primarias que ocurren en su superficie. . .	10
2.6	Mecanismo de activación del $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ bajo irradiación con luz visible (figura tomada y modificada de Suárez-Méndez et al., 2022).	24
4.1	Metodología experimental.	28
4.2	Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.	34
4.3	Ciclos de histéresis de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.	35
4.4	Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz UV-A o visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).	37
4.5	Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación con luz UV. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).	38
4.6	Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).	38
4.7	Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz UV-A o visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).	39

5.1	Espectros UV-Vis de los materiales calcinados a 450°C para el cálculo de la energía de banda prohibida.	44
5.2	Espectros UV-Vis de los materiales sensibilizados y calcinados a 450°C.	45
5.3	Estimación de la energía de banda prohibida mediante el método gráfico de Tauc para los materiales calcinados a 450°C.	46
5.4	Difractogramas de rayos-X de polvos de los materiales calcinados a 450°C con sus distintas fases cristalinas.	47
5.5	Espectro ¹³ C-RMN del material fotocatalítico 20ST.	48
5.6	Estructura de los OT _n mediante una simulación utilizando ACD Labs 3.5 realizada por Rivera et al. (2020).	49
5.7	Espectro FTIR de los materiales con diferentes cargas de TiO ₂ calcinados a 450°C.	50
5.8	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales TiO ₂ – DP25, zeolita HY, 20T y 30T.	51
5.9	Disposición del TiO ₂ en la superficie de la zeolita HY de los materiales a) 20T y b) 30T (figura tomada y modificada de Easwaramoorthi & Natarajan (2005)).	52
5.10	Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales 20T y 30T utilizando el método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).	53
5.11	Espectro XPS general del material 20ST.	53
5.12	Espectros XPS de alta resolución de: (a) C1s, (b) O1s, (c) Ti2p, (d) S2p, (e) Si2p y (f) Al2p del material 20ST.	55
5.13	Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales 20ST, 30ST y 40ST con magnificaciones de 200x, 800x y 25000x.	56
5.14	Histograma de la distribución de tamaño de partícula del TiO ₂	57
5.15	Porcentaje atómico de los elementos presentes en los materiales 20ST y 40ST obtenidos mediante el análisis SEM-EDS.	58
5.16	Degradación fotocatalítica de índigo carmín con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-A.	59
5.17	Degradación fotocatalítica de índigo carmín con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz visible.	60

5.18	Degradación fotocatalítica de a) 4-clorofenol bajo luz UV-A, b) 4-clorofenol bajo luz visible y c) fenol bajo luz UV-A con diferentes fotocatalizadores.	61
5.19	Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.	62
5.20	Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con luz UV-C tras 360 minutos de reacción.	63
5.21	Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz visible.	64
5.22	Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con luz visible tras 360 minutos de reacción.	65
5.23	Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con LEDs.	66
5.24	Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con LEDs tras 360 minutos de reacción.	67
5.25	Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de metanol.	69
5.26	Porcentaje de degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de metanol.	70
5.27	Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de 1,4-benzoquinona.	71
5.28	Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de oxalato de amonio.	72
5.29	Porcentaje de degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de oxalato de amonio.	73
8.1	Espectros UV-Vis de los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C para el cálculo de la energía de banda prohibida.	79
8.2	Estimación de la energía de banda prohibida mediante el método gráfico de Tauc para los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C.	80

8.3	Difractogramas de rayos-X de polvos de los materiales sintetizados calcinados a 450°C con sus distintas fases cristalinas.	81
8.4	Espectro FTIR de los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C. . .	82
8.5	Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados calcinados a 450°C. . . .	83
8.6	Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales sintetizados calcinados a 450°C utilizando el método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).	85
8.7	Espectros de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados y calcinados a 450°C. . . .	86
8.8	Espectros UV-Vis de la fotodegradación de 4-clorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.	89
8.9	Porcentaje de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.	89
10.1	Estructura química del monómero de tiofeno (Suárez-Méndez et al., 2022)	101
10.2	Tiofeno unido al sitio ácido de Brønsted (Suárez-Méndez et al., 2022).	102
10.3	Mecanismo de oligomerización de tiofeno (Suárez-Méndez et al., 2022).	102
10.4	Espectros de emisión de: a) LED UV-A 1 W, b) LED visible 1 W, c) LED UV-A 10 W, d) LED visible 10 W, e) Lámpara de mercurio Pen-Ray (UV-C), y f) LED visible 100 W.	103

Índice de tablas

2.1	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.	9
2.2	Materiales con óxido de titanio para degradar y mineralizar diferentes compuestos recalcitrantes.	13
2.3	Materiales fotocatalíticos sensibilizados con semiconductores orgánicos.	16
2.4	Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de índigo carmín.	19
2.5	Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de fenol y 4-clorofenol.	20
2.6	Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de 2,4-diclorofenol.	21
5.1	Fotocatalizadores con su respectiva nomenclatura.	43
5.2	Tamaño de cristalito del TiO ₂ en su fase anatasa calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.	47
5.3	Propiedades texturales de los materiales.	52
8.1	Fotocatalizadores con su respectiva nomenclatura.	77
8.2	Tamaño de cristalito del TiO ₂ en su fase anatasa calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.	82
8.3	Propiedades texturales de los materiales sintetizados y calcinados a 450°C.	84

Nomenclatura

OT_n	α -oligotiofenos
OT_n^+	α -oligotiofenos protonados
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
4-CF	4-clorofenol
DP25	Degussa P25
2,4-DCF	2,4-diclorofenol
e^-	Electrón
E_g	Energía de banda prohibida
$h\nu$	Energía de fotón
h^+	Hueco
IC	Índigo carmín
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
TiO_2	Óxido de titanio
TiO_2/HY	Óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica
20T	Óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica con 20% en peso de TiO_2
$TiO_2 - OT_n^+/HY$	Óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica sensibilizado con α -oligotiofenos protonados
20ST	Óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica sensibilizado con α -oligotiofenos protonados con 20% en peso de TiO_2
$\bullet OH$	Radicales hidroxilos
$O_2^{\bullet -}$	Radicales superóxidos
u.a.	Unidades arbitrarias para intensidad y absorbancia
BZQ	1,4-Benzoquinona o p-Benzoquinona
Zeolita HY	Zeolita Y protónica

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la purificación del agua y el aire representan un desafío tanto a nivel nacional como mundial. A pesar de que existen procesos de tratamiento convencionales como la filtración y la desinfección, o procesos biológicos basados en el uso de lodos activados, algunos contaminantes como el fenol y sus derivados clorados y nitrogenados, así como algunos colorantes y fungicidas, no pueden ser eliminados eficazmente del efluente debido a que poseen una estructura química estable, lo que los hace resistentes al ataque de microorganismos o procesos de degradación, ya sean biológicos o químicos. Como resultado, se han investigado otro tipo de procesos como los de oxidación avanzada, siendo la fotocatalisis heterogénea uno de los más prometedores para degradar y mineralizar este tipo de compuestos (Cipagauta et al., 2012; Gómez-Llanos et al., 2021).

Una de las ventajas de la fotocatalisis es la capacidad de oxidar compuestos orgánicos usando un catalizador sólido que se activa con luz solar o artificial (ultravioleta o visible); es decir, el catalizador se activa cuando se irradia un haz de fotones sobre la superficie del catalizador, ocasionando que se excite un electrón hacia la banda de conducción y se genere un hueco en la banda de valencia en femtosegundos (10^{-15} s) (Gómez-Llanos et al., 2021). Estas cargas generadas se transportan a la superficie del material catalítico y dependiendo su concentración, reactividad y resistencia pueden producir radicales para llevar a una oxidación total de los contaminantes orgánicos presentes en agua y aire, normalmente la oxidación total se relaciona con la generación de radicales hidroxilos o superóxidos.

Desde el punto de vista de la ingeniería, la fotocatalisis enfrenta actualmente dos desafíos principales. En primer lugar, el diseño de un material con propiedades fotoeléctricas (banda prohibida, capacidad de crear pares electrón-hueco que generan radicales libres) adecuadas para activarse en presencia de luz visible o ultravioleta y que a su vez tenga propiedades fotocatalíticas (conversión, selectividad, velocidad de reacción) que permitan oxidar totalmente moléculas orgánicas recalcitrantes. Y en segundo lugar, el diseño de reactores industriales optimizados para mejorar la interacción entre la cinética y los fenómenos de transporte durante el proceso de fotocatalisis.

El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más estudiados en fotocatalisis heterogénea, sin embargo, el valor de su banda prohibida efectiva es de 3.2 eV, lo que causa que sea esencialmente

activo en luz UV, por lo que han surgido nuevas propuestas para mejorar su fotorrespuesta al espectro de luz visible $\lambda = 400 - 700$ nm. Una alternativa actual es el uso de fotosensibilizadores, los cuales son moléculas orgánicas activas en luz visible. Estas moléculas donan electrones a la banda de conducción del óxido de titanio para producir radicales superóxidos. El uso de estas moléculas permite extender el rango de fotorrespuesta del fotocatalizador hacia la región visible (Suárez-Méndez et al., 2022), lo cual es una alternativa para utilizar fuentes renovables como la luz solar.

En un estudio reciente, Suárez-Méndez et al. (2022) desarrollaron un catalizador innovador compuesto por TiO_2 y sensibilizado con un semiconductor orgánico, logrando una degradación de hasta un 99% del naranja de metilo utilizando luz visible en 360 minutos. Este catalizador, denominado $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$, consistió en óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica y sensibilizado con α -oligotiofenos protonados. Aunque lograron una alta eficiencia en la degradación del naranja de metilo, no se proporcionaron detalles sobre la mineralización del contaminante ni sobre la efectividad del catalizador en la degradación de otros compuestos recalcitrantes.

Considerando lo anterior, el objetivo principal de esta investigación es evaluar cómo las características físicoquímicas del catalizador $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ influyen en el proceso de degradación y mineralización de diversos compuestos recalcitrantes, utilizando tanto luz ultravioleta como visible como fuentes de activación.

La estructura del proyecto se organiza de la siguiente manera: el Capítulo 2 ofrece una revisión bibliográfica sobre el estado del arte y las generalidades relacionadas con el proyecto. Esta revisión se divide en subsecciones como: i) Impacto de compuestos recalcitrantes en la contaminación del agua, ii) Procesos de oxidación avanzada, iii) Fotocatálisis heterogénea, iv) Catalizadores prometedores basados en TiO_2 , v) Catalizadores sensibilizados con moléculas orgánicas, vi) Catalizadores utilizados para degradar y mineralizar diferentes tipos de compuestos recalcitrantes, y vii) Historia de un catalizador prometedor. En el Capítulo 3 se definen las preguntas de investigación, las hipótesis y los objetivos, que se derivan de la revisión bibliográfica realizada en el Capítulo 2. Para lograr estos objetivos, en el Capítulo 4 se describe la metodología experimental empleada, que incluye la síntesis y caracterización físicoquímica del fotocatalizador, el sistema experimental utilizado para la fotodegradación de compuestos recalcitrantes, y las técnicas utilizadas para detectar radicales hidroxilos, superóxidos y huecos. El Capítulo 5 aborda la discusión de los resultados obtenidos mediante la metodología propuesta, mientras que el Capítulo 6 presenta las conclusiones que responden a las preguntas de investigación planteadas. En el Capítulo 7 se exponen las perspectivas, y el Capítulo 8, titulado "Perspectivas logradas", introduce una nueva propuesta de síntesis para obtener óxido de titanio soportado sobre la zeolita HY (TiO_2/HY). En este contexto, se llevó a cabo la caracterización físicoquímica y la evaluación fotocatalítica de diferentes porcentajes de TiO_2 en la fotodegradación del 4-clorofenol bajo luz UV. Finalmente, el Capítulo 9 detalla las referencias bibliográficas y el Capítulo 10 incluye los Apéndices.

GENERALIDADES Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Contaminantes orgánicos recalcitrantes

La Red Nacional de Medición de la Calidad del Agua (RENAMECA), en colaboración con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2021), mencionan que aproximadamente el 59.1% de los sistemas fluviales en México que se monitorean presentan signos de contaminación. Esta contaminación se desencadena por el escurrimiento de pesticidas y fertilizantes de cultivos agrícolas, así como por la continua descarga de efluentes de aguas residuales provenientes de sectores urbanizados e industriales. Además, diariamente una gran cantidad de contaminantes ingresan al medio ambiente a través de fuentes industriales y domésticas.

Dentro de estos contaminantes se encuentran los compuestos biodegradables que a menudo se degradan o mineralizan por varios procesos químicos, físicos o biológicos. Sin embargo, hay otros contaminantes, como los orgánicos recalcitrantes, que solamente se transforman o dispersan y permanecen en los ambientes receptores (IMTA, 2012). Este último tipo de contaminantes poseen una estructura química muy estable, esto hace que resistan a cualquier mecanismo de degradación, ya sea biológico o químico (IMTA, 2012). Algunos ejemplos de estas moléculas son el fenol y sus derivados clorados y nitrogenados, así como fungicidas, colorantes y fármacos.

2.1.1 Los colorantes como contaminantes

Los colorantes son compuestos químicos que poseen un conjunto de átomos conocidos como cromóforos, los cuales son responsables de la coloración de la sustancia. Los cromóforos más frecuentes incluyen los grupos azo ($-N=N-$), nitro ($-NO_2$), trifenilmetano ($(C_6H_5)_3CH$), carbonilo ($C=O$), entre otros. Dentro de los colorantes industriales, se destacan dos categorías importantes: los azoicos y los antraquinónicos. Además, existen otros tipos como los indólicos, donde el índigo es un ejemplo típico con su característico color azul, así como los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre que presenta un tono turquesa, y los derivados de triarilmetano, como el verde de malaquita (Bucio-Rodríguez, 2020).

Actualmente, se estima que se producen alrededor de cien mil variedades de colorantes, y aproximadamente la mitad de ellos son del tipo azo. Esto se debe a que los colorantes azo son ampliamente utilizados en la industria textil, ya que tienen la ventaja de ser solubles en agua, estables y resistentes a la acción de agentes químicos. Los principales países productores de colorantes son Alemania, Inglaterra y Suiza, aunque también hay una notable producción en países como India, Brasil y México (Bucio-Rodríguez, 2020).

Sin embargo, muchos de estos colorantes son altamente tóxicos y poseen propiedades carcinogénicas y mutagénicas, por lo que su eliminación de los efluentes industriales y/o domésticos ha sido una prioridad para la humanidad durante años (Islam et al., 2023). Además, uno de los principales problemas de los colorantes es su alta concentración en aguas residuales vertidas en diversos ecosistemas acuáticos, lo que dificulta la entrada de la luz solar en el agua y afecta procesos como la fotosíntesis de las plantas, causando un desequilibrio en los ecosistemas (De Andrade et al., 2012).

2.1.2 La molécula de índigo carmín como contaminante

El índigo carmín también conocido como azul ácido 74 es uno de los colorantes sintéticos de color azul más antiguos y, a su vez, uno de los más tóxicos en la actualidad. Su estructura química se basa principalmente en grupos aromáticos que le dan una alta estabilidad química, dificultando así su degradación y provocando una elevada toxicidad en organismos vivos (Hu et al., 2016). Se le considera como un sólido azul-púrpura, soluble en agua con una solubilidad de 10 g/L a 25°C, y cuya fórmula molecular empírica es $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$, con estructura química (Yao et al., 2014) como la que se observa en la Figura 2.1.

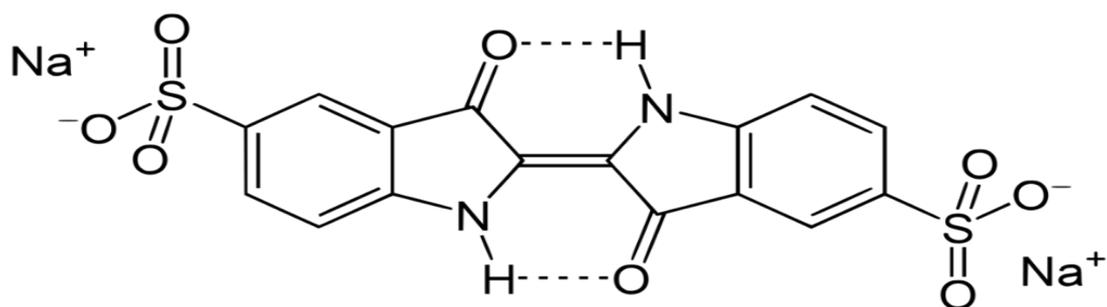


Figura 2.1: Estructura química del índigo carmín.

El índigo carmín es ampliamente empleado en la industria textil para teñir poliéster y jeans, además de ser utilizado como colorante en la industria alimentaria y cosmética. A pesar de su alta solubilidad en agua, lo que facilita el proceso de teñido, presenta algunas desventajas notables. Estas incluyen la coloración del agua en azul durante el proceso, su persistencia ambiental, la posible generación de

subproductos tóxicos debido a oxidaciones y reducciones parciales, y su resistencia a agentes químicos, luz y calor (De Keijzer et al., 2012).

Se han informado efectos adversos del índigo carmín en la salud humana cuando se ingiere, entra en contacto con la piel o los ojos. Se ha observado que la administración intravenosa de este compuesto en pacientes para evaluar el sistema urinario puede resultar en hipertensión, impactos cardiovasculares y respiratorios, así como irritación gastrointestinal que incluye náuseas, vómitos y diarrea (Quintero & Cardona, 2010). Dado que el índigo carmín se utiliza comúnmente como colorante en productos como confitería, bebidas y helados, la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) recomienda un consumo máximo diario de 2.5 mg/kg (S.S. Deshpande, 2002).

2.1.3 Los fenoles como contaminantes

Los fenoles son moléculas que poseen un anillo aromático con un grupo hidroxilo (OH), lo que abarca diferentes tipos como los fenoles dihidricos, nitrofenoles, cloroaminofenoles, metoxifenoles, entre otros. Estos compuestos son conocidos por sus efectos tóxicos y su capacidad de persistir y acumularse en seres humanos, plantas y organismos acuáticos. Principalmente afectan el sistema nervioso central y pueden ser mortales en exposiciones cortas (Ema et al., 1979). La exposición aguda al fenol puede provocar trastornos gastrointestinales graves, daño renal, fallos circulatorios, edema pulmonar y convulsiones, incluso puede ser letal si se absorbe en dosis altas a través de la piel (ATSDR, 2008). Tanto el fenol como sus derivados clorados y nitrogenados se encuentran comúnmente en los desechos de procesos industriales, como en refinerías (entre 6 y 500 ppm), plantas petroquímicas (entre 2.8 y 1220 ppm), fábricas de cerámica, textiles, así como en fungicidas y herbicidas (ATSDR, 2008).

2.1.4 La molécula de fenol como contaminante

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos es responsable de detectar los lugares con desechos peligrosos más críticos. El fenol ha sido detectado en al menos 595 de los 1699 sitios monitoreados, aunque el número total de sitios analizados en busca de esta sustancia no se ha revelado. Esta información es importante porque estos sitios pueden representar una fuente de exposición, lo cual es perjudicial tanto para la salud humana como para el medio ambiente (ATSDR, 2008).

La Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades de los Estados Unidos (ATSDR, por sus siglas en inglés) describe al fenol como un compuesto que, cuando está puro, es un sólido incoloro a blanco con un olor a alquitrán y dulce. Tiene una moderada solubilidad en agua, con una solubilidad de 83 g/L a 20°C. Su fórmula molecular empírica es C_6H_5OH y su estructura química se muestra en la Figura 2.2.

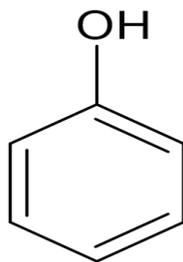


Figura 2.2: Estructura química del fenol.

El fenol se genera tanto de manera artificial como natural, y puede encontrarse en el aire y el agua como resultado del uso y la eliminación de productos que lo contienen. Se ha detectado principalmente en aguas superficiales, agua de lluvia, sedimentos, agua potable, aguas subterráneas y en los desechos industriales (ATSDR, 2008). En la actualidad, más del 95% del fenol se produce mediante la oxidación del cumeno, mientras que el resto se obtiene a través de la oxidación del tolueno o se recupera del alquitrán de hulla. En el año 2008, la producción mundial de fenol alcanzaba aproximadamente las 6 millones de toneladas por año. Algunas fuentes de aguas residuales que contienen fenoles provienen de la industria farmacéutica, la producción de plásticos, la fabricación de productos de madera, pinturas, pulpas y papel, con concentraciones que varían entre 0.1 y 1600 ppm (Busca et al., 2008).

2.1.5 La molécula de 4-clorofenol como contaminante

Es un compuesto químico generado al añadir cloro al fenol, siendo sólido a temperatura ambiente y con un marcado sabor y olor medicinal, lo que permite detectar incluso pequeñas cantidades en el agua (Amado, 2018). Según la base de datos de PubChem (PubChem, 2004), el 4-clorofenol se presenta como cristales blancos con un fuerte aroma a fenol. Su solubilidad en agua es ligera (27 g/L a 20°C), variando según el isómero. La fórmula molecular es C_6H_4ClOH y su estructura química se muestra en la Figura 2.3.

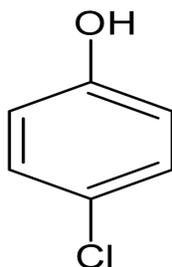


Figura 2.3: Estructura química del 4-clorofenol.

Este compuesto es utilizado en diversas actividades industriales como la producción de herbicidas, colorantes, resinas, y productos para la protección de la madera, entre otros usos. Las aguas residuales generadas por estos procesos industriales suelen contener una variedad de clorofenoles, siendo el 4-clorofenol (4-CF) uno de los más destacados debido a su uso en diferentes sectores industriales. Por ejemplo, en la industria farmacéutica se emplea como desnaturante de alcoholes (ATSDR, 1999). El 4-clorofenol puede tener un efecto significativo en el medio ambiente, especialmente cuando se vierte en aguas residuales. Dado su característico aroma distintivo y su alta solubilidad en agua, es detectable incluso en concentraciones mínimas. Esto subraya la necesidad de monitorear su presencia y controlar su liberación en el medio ambiente.

2.1.6 La molécula de 2,4-diclorofenol como contaminante

Las bases de datos Computer-Aided Management of Emergency Operation (CAMEO-Chemicals) y Pub-Chem describen al 2,4-diclorofenol como un derivado del fenol con sustituyentes cloro en las posiciones 2 y 4. Mencionan que es un sólido cristalino incoloro con olor medicinal que tiene un punto de fusión de 45°C. Su fórmula molecular empírica es $C_6H_3Cl_2OH$ y su estructura química es como se observa en la Figura 2.4 (National Center for Biotechnology Information, 2023).

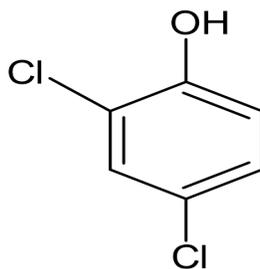


Figura 2.4: Estructura química del 2,4-diclorofenol.

Se emplea en la fabricación de herbicidas, colorantes, antisépticos y diversos productos químicos, siendo su uso principal como intermediario en la producción del herbicida 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Quienes participan en la elaboración de pesticidas pueden enfrentar un mayor riesgo de desarrollar sarcoma de tejidos blandos debido a la rápida absorción a través de la piel lo cual puede tener consecuencias graves e incluso fatales (National Center for Biotechnology Information, 2023). La exposición a compuestos clorofenólicos como el 2,4-diclorofenol es común entre la población debido al uso de agua clorada para desinfectar el suministro de agua potable. El 2,4-diclorofenol es volátil, altamente soluble en agua (4.5 g/L a 20°C) y se desplaza fácilmente en el suelo. Se estima que la producción global de este compuesto alcanza alrededor de 88 millones de libras por año (chemicalland, 2008).

2.1.7 Normatividad para colorantes

La regulación de los colorantes en México abarca la NOM-038-SSA1-1993, que define los requisitos sanitarios generales para los colorantes orgánicos sintéticos, y la NOM-119-SSA1-1994, que especifica los requisitos sanitarios para los colorantes orgánicos naturales (Diario Oficial de la Federación, 1995a, 1995b). Además, la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) en México es la entidad encargada de regular el uso de colorantes como aditivos alimentarios, asegurando su adecuada utilización en productos destinados al consumo humano (PROFECO, 2020). Es importante tener en cuenta estas regulaciones para garantizar el uso seguro y adecuado de los colorantes en alimentos y otros productos.

En particular, el límite máximo permisible de índigo carmín en agua en México no está específicamente establecido en las normativas oficiales referentes a aguas residuales. Las normas como la NOM-001-SEMARNAT-1996 y la NOM-065-ECOL-1994 regulan los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales, pero no mencionan un límite para el índigo carmín en particular. Por lo tanto, no hay una cifra precisa disponible en las normativas consultadas para este colorante específico en el agua (SEMARNAT, 2022).

2.1.8 Normatividad para compuestos fenólicos

La NOM-001-SEMARNAT-2021 y la NOM-002-SEMARNAT-1996 son regulaciones mexicanas diseñadas para controlar la liberación de aguas residuales. Estas normas se fundamentan en ocho parámetros de calidad de agua establecidos por la CONAGUA, como la temperatura, la presencia de materia flotante y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), entre otros indicadores (SEMARNAT, 2022). En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 2000) establece los estándares aceptables de calidad y los métodos de purificación del agua destinada al consumo humano. Estos requisitos deben ser cumplidos por los sistemas de suministro de agua. Por ejemplo, la norma especifica que las concentraciones máximas permitidas para fenoles o compuestos fenólicos son de aproximadamente 0.001 mg/L.

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011) proporciona información detallada sobre sustancias químicas perjudiciales presentes en el agua potable. Por ejemplo, menciona que el pentaclorofenol tiene un límite provisional de 9 $\mu\text{g/L}$, mientras que el 2,4,6-triclorofenol tiene un límite de 200 $\mu\text{g/L}$ según las guías de la OMS. Asimismo, la OMS enumera otras sustancias como el 2-clorofenol, con un rango de 0.1-10 $\mu\text{g/L}$, y el 2,4-diclorofenol, con un rango de 0.3-40 $\mu\text{g/L}$, que pueden causar daños a los humanos. Por otro lado, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, 1999) ha identificado once fenoles sustituidos como peligrosos para la salud humana y ha establecido límites máximos permitidos en agua potable, que varían de 60 a 400 $\mu\text{g/L}$ dependiendo de su toxicidad.

2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Existe una necesidad de estudiar el destino de los compuestos recalcitrantes para comprender y gestionar mejor sus efectos en la salud humana y el medio ambiente. También es importante encontrar procesos para degradar y mineralizar este tipo de moléculas, es decir, pasar de una molécula compleja a una simple y obtener dióxido de carbono, agua y otros compuestos minerales o inorgánicos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) surgen como una medida para degradar y mineralizar contaminantes altamente recalcitrantes. Estos procesos hacen uso del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que tiene una elevada capacidad oxidante. Los POA se emplean en situaciones donde los métodos convencionales de tratamiento físico o biológico, como la filtración, desinfección y sedimentación, no han sido efectivos en la eliminación de contaminantes. Estos procesos se clasifican en categorías fotoquímicas y no fotoquímicas, dependiendo de si emplean o no radiación luminosa en el proceso (J. Huesa Water Technology, 2021), y se muestran ejemplos específicos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino	Fotocatálisis homogénea
Ozonización con peróxido de hidrógeno	Fotocatálisis heterogénea
Procesos Fenton	Foto-fenton
Oxidación electroquímica	UV/H ₂ O ₂

En la actualidad, dentro de los POA, se ha tenido un interés especial en aquellos que involucran el uso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ozono (O₃) y radiación ultravioleta (UV) tales como foto-fenton y fenton modificado, así como la combinación de dos o más de estos métodos. Dentro de los POA, también se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual ha despertado un interés creciente debido a su amplio campo de aplicaciones. Entre las reacciones que se pueden llevar a cabo mediante este proceso se incluyen oxidaciones totales, deshidrogenación, remoción de contaminantes gaseosos, descontaminación de agua, entre otras (Cipagauta et al., 2012). En este proceso, se utiliza generalmente un fotocatalizador, que suele ser un semiconductor con una energía de banda prohibida capaz de absorber energía radiante, ya sea en forma de luz ultravioleta (UV) o visible.

2.2.1 Fotocatálisis heterogénea

En los procesos fotocatalíticos, se aprovechan las interacciones de los materiales semiconductores con los fotones para la generación de radicales. La reacción fotocatalítica comienza cuando un electrón (e^-) se excita y pasa de la banda de valencia a la banda de conducción del catalizador (semiconductor) debido a la incidencia de un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida (diferencia de energía entre la parte superior de la banda de conducción y la parte inferior de la banda de valencia) del catalizador (Ramos, 2016). Esto, a su vez, conlleva a la generación de un hueco (h^+) en la banda de valencia del semiconductor, el cual es capaz de oxidar directamente a los compuestos orgánicos o indirectamente a través de la formación de radicales hidroxilos (Ramos, 2016), como se observa en la Figura 2.5.

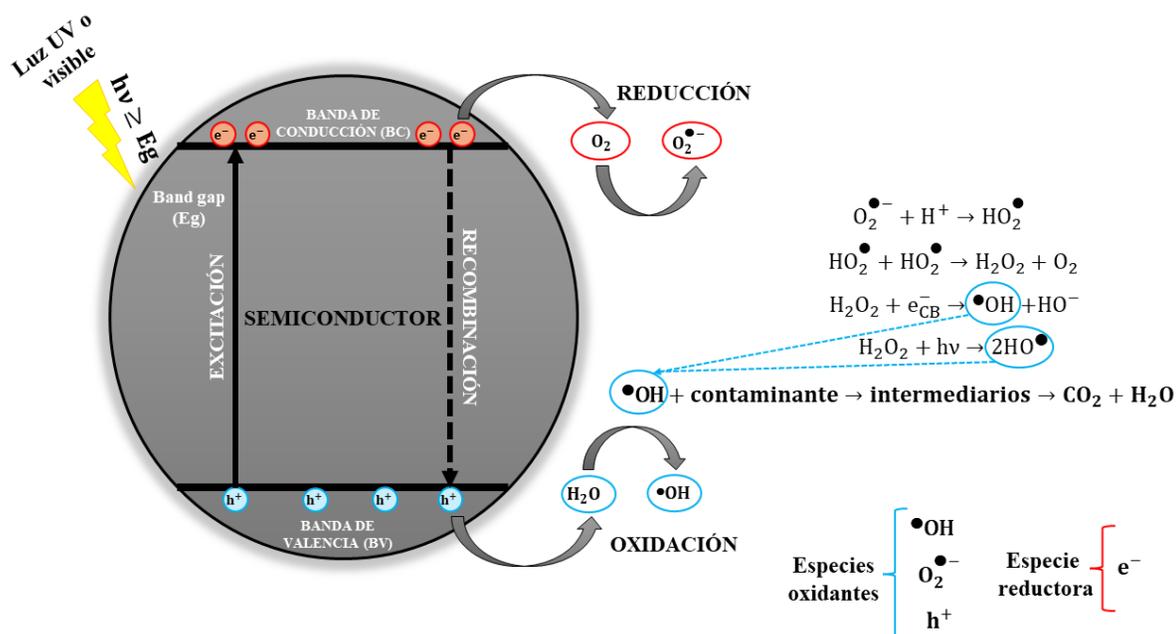


Figura 2.5: Fotoactivación del semiconductor y reacciones primarias que ocurren en su superficie.

Según lo reportado por De Lasa et al. (2005) los pasos para mineralizar compuestos recalcitrantes vía fotocatalisis heterogénea son como se observan a continuación:

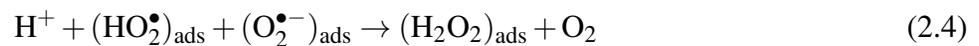
1. Se hace incidir un haz de luz sobre el material catalítico, ya sea que provenga de una fuente artificial o del sol. Esta luz debe tener una energía mayor que la energía de banda prohibida del material, por ejemplo $h\nu > E_g = 3.2 \text{ eV}$ para el TiO_2 . El material debe ser un semiconductor para que se produzca una excitación, lo que hace que un electrón de la banda de valencia migre hacia la banda de conducción del semiconductor y genere un par electrón-hueco, que sea relativamente estable:



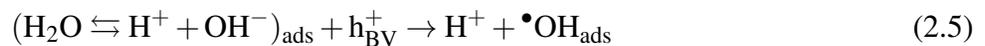
2. Los electrones reaccionan con oxígeno molecular para formar radicales superóxidos:



3. Una vez generados los radicales superóxidos se lleva a cabo una serie de reacciones para formar peróxido de hidrógeno:



4. El par electrón-hueco reacciona con las moléculas de agua o iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del semiconductor produciendo así los radicales hidroxilos:



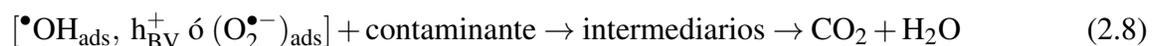
5. Se generan más radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrógeno formado anteriormente:



6. Por último, se lleva a cabo la oxidación del contaminante orgánico por ataques de los radicales hidroxilos generados:



Comúnmente, se suele asociar la descomposición del contaminante con la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$); no obstante, esta no es la única especie que puede originarse tras la exposición del semiconductor a la luz. Las otras especies involucradas en el mecanismo de degradación fotocatalítica del contaminante orgánico recalcitrante se detallan en la ecuación (2.8).



La fotodegradación de diversos contaminantes orgánicos recalcitrantes se puede llevar a cabo mediante tres vías: i) por interacción directa con los huecos, ii) al reaccionar con los radicales hidroxilos y

iii) al reaccionar con los radicales superóxidos (Rajendra C. Pawar & Caroline Sunyong Lee, 2015). Se debe tener en cuenta que en este tipo de proceso se debe evitar la recombinación del hueco generado y el electrón promovido a la banda de conducción, puesto que son estos los que participan activamente en la degradación de los productos. Esto puede reducirse suministrando suficiente oxígeno que puede actuar como aceptor de electrones y, por ende, evitar la recombinación electrón promovido/hueco (Ramos, 2016).

2.3 Materiales fotocatalíticos

Se ha experimentado un crecimiento en los últimos años en el uso de materiales semiconductores para el proceso de fotocatalisis. Estos tipos de materiales son los encargados de acelerar el proceso en el que los compuestos contaminantes presentes en el aire y agua se oxidan y reducen, dando lugar a sustancias químicas más simples y menos contaminantes como el CO₂. Desde el inicio de la fotocatalisis, uno de los catalizadores más utilizados es el óxido de titanio (TiO₂), que se sintetiza con otro tipo de materiales para mejorar sus propiedades descontaminantes (Albergrass, 2023).

2.3.1 Materiales híbridos con óxido de titanio

Debido a la limitada fotorrespuesta del TiO₂ en el rango de luz visible, incluyendo su fotoactividad en el rango de luz ultravioleta ($\lambda = 390$ nm), diversos materiales basados en TiO₂ dopados con metales de transición o tierras raras, o sensibilizado con moléculas orgánicas, han mejorado la fotocatalisis heterogénea, al otorgar una mayor área interfacial, una mayor cantidad de sitios y una disminución de la energía de banda prohibida (Suárez-Méndez et al., 2022).

Algunos ejemplos de estos materiales se observan en la Tabla 2.2, donde se puede apreciar que el TiO₂ ha sido modificado principalmente con metales para degradar desde colorantes como el naranja de metilo hasta compuestos fenólicos como el 4-clorofenol. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el tipo de luz que ha sido irradiada proviene de lámparas que tienen potencias altas, que van desde los 250 hasta los 500 W, y que abarcan desde el espectro de la luz UV hasta la visible, como es el caso de las lámparas de xenón. Si bien, autores como Wang et al. (2015) pudieron degradar al naranja de metilo hasta un 91% y mineralizarlo hasta el 49%, hay que destacar que la concentración de este contaminante es mínima (10 ppm) y la potencia de la lámpara es alta (300 W). Por otra parte, Shojaie et al. (2018) lograron degradar el 4-clorofenol hasta un 97% usando lámparas UVC con baja potencia; sin embargo, no llegaron a mineralizarlo, lo que da pie a entender que el 4-clorofenol pasó a intermediarios, algunos de los cuales en muchas ocasiones pueden llegar a ser más tóxicos que el compuesto principal.

Tabla 2.2: Materiales con óxido de titanio para degradar y mineralizar diferentes compuestos recalcitrantes.

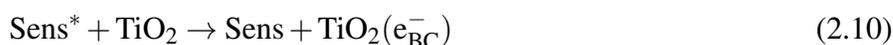
Año	Fotocatalizador		Contaminante		Irradiación		% Degradación	% Mineralización	Datos adicionales	Autor
	Tipo	Dosis (ppm)	Tipo	Concentración (ppm)	Fuente de luz	Tiempo (min)				
2015	TiO ₂ /BiOBr	200	Naranja de metilo	10	Lámpara de arco de xenón de 300 W	360	91	49	30 min en oscuridad	Wang et al.
2017	TiO ₂ /ZnO/GO	1000	Naranja de metilo	50	Luz visible (lámpara de xenón de 450 W)	170	45	-	45 min en oscuridad pH=4.0	Raliya et al.
2018	TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	500	Tetraciclina	50	Lámpara UVC de 10 W	60	98	23.4	20 min en oscuridad pH=7.0	Yu et al.
2018	CdS – TiO ₂	100	Clorhidrato de tetraciclina	50	Luz visible (lámpara de xenón de 500 W)	480	87.06	-	60 min en oscuridad	Li et al.
2018	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /Ag	500	4-clorofenol	30	Dos lámparas UVC de 8 W	190	97	-	60 min en oscuridad	Shojaie et al.
2019	TiO ₂ /WO ₃	500	Rojo congo y rojo de metilo	20	Luz visible (lámpara de xenón de 250 W)	120	90	-	30 min en oscuridad	Patil et al.
2019	Fe – N – Cr – TiO ₂	1000	Negro ácido	25	LED visible de 20 W	60	74.5	-	60 min en oscuridad	Pirinejad et al.

2.3.2 Semiconductores orgánicos como sensibilizadores del óxido de titanio

Si bien, se han observado mejoras en los procesos de fotocatalisis del TiO_2 con materiales inorgánicos, otra alternativa que ha surgido es hacer interactuar al TiO_2 con moléculas orgánicas denominados sensibilizadores cuya tarea es extender el rango de fotorrespuesta de un fotocatalizador, incluso en el espectro de luz visible y donar sus electrones a la banda de conducción del TiO_2 para producir radicales superóxidos (Suárez-Méndez et al., 2022). Para que una molécula se considere como sensibilizador debe cumplir con las siguientes características:

- Una importante absorción en la región del espectro donde el aceptor no absorbe considerablemente, es decir, bandas de absorción en el espectro de luz visible.
- Ser fotoquímicamente estable, es decir, que el material pueda absorber luz y promover electrones sin sufrir degradación o cambios químicos significativos en su estructura con el tiempo.
- El potencial relacionado con su orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) debe ser siempre menor al de la banda de conducción del TiO_2 , que se encuentra aproximadamente ± 0.5 V en relación con el nivel de energía del vacío. Sin embargo, este valor puede variar según factores específicos como la estructura cristalina del TiO_2 , su estado de dopaje y otros factores.

El mecanismo de sensibilización se basa en que el sensibilizador absorbe un fotón con la energía adecuada para promover un electrón del HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) hacia el LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía), haciendo que este pase de un estado fundamental a uno excitado. Posteriormente, el sensibilizador transfiere el electrón hacia la banda de conducción del TiO_2 , como se observa en las ecuaciones (2.9)-(2.10), sin afectar su banda de valencia. Estos electrones pueden interactuar con el O_2 disuelto en el medio para formar radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), lo cual facilita la degradación de moléculas contaminantes (Pelaez et al., 2012).



En la Tabla 2.3 se presentan trabajos reportados usando este tipo de moléculas. De dicha tabla se puede observar que las moléculas que actúan como sensibilizadores y que han sido utilizadas por los autores son la eosina Y, el polipirrol, la antocianina, la clorofila, politiofenos (PTh) y los α -oligómeros de tiofeno protonados (OT_n^+). Estos estudios reportan altas tasas de degradación, cercanas al 100%, sin

embargo, no proporcionan información sobre la mineralización de los compuestos recalcitrantes, que generalmente son colorantes. Además, es notable que las concentraciones de estos colorantes en los estudios son bajas, oscilando entre 5 y 25 ppm, mientras que las cantidades de fotocatalizador utilizadas son altas.

Por otro lado, se destaca que las potencias de las fuentes de irradiación son elevadas, siendo las lámparas de xenón las más utilizadas para activar el material fotocatalítico. También se menciona que el tiempo de irradiación juega un papel crucial, siendo de 360 minutos en la mayoría de los casos estudiados. Estos detalles son importantes para comprender el contexto en el que se realizan las investigaciones y los resultados obtenidos.

En conclusión, aunque se han logrado altas tasas de degradación de compuestos colorantes utilizando moléculas sensibilizadoras, sigue siendo un desafío la mineralización de estos compuestos recalcitrantes, especialmente en comparación con los compuestos fenólicos. Queda por investigar si estas moléculas orgánicas pueden ser efectivas para degradar y mineralizar compuestos fenólicos utilizando potencias de irradiación más bajas, lo cual representa un área de interés y futuras investigaciones en el campo de la fotocatálisis heterogénea.

Tabla 2.3: Materiales fotocatalíticos sensibilizados con semiconductores orgánicos.

Año	Fotocatalizador		Contaminante		Irradiación		% Degradación	% Mineralización	Datos adicionales	Autor
	Tipo	Dosis (ppm)	Tipo	Concentración (ppm)	Fuente de luz	Tiempo (min)				
2011	AC/TiO ₂ con antocianina	2400	Naranja de metilo	5	Simulador de luz solar de 0.0212 W/cm ²	90	99	-	60 min en oscuridad	Zyoud et al.
2012	EY – TiO ₂ /Pt	800	Fenol	40	Luz solar visible de 100 mW/cm ² (lámpara de arco Xe de 1000 W y un filtro AM 1.5G)	120	100	-	60 min en oscuridad	Chowdhury et al.
2017	PTh/Sn – TiO ₂	670	Rojo congo	25	Luz visible (lámpara de mercurio de 400 W)	120	95	-	45 min en oscuridad	Chandra et al.
2018	TiO ₂ , polipirrol y polianilina	1000	Rodamina B y naranja de metilo	10	Lámpara de xenón de 500 W	360	99	-	60 min en oscuridad	Gao et al.
2020	TiO ₂ con clorofila	-	Azul de metileno	-	Lámpara de halógeno 150 W	120	60	-	60 min en oscuridad	Samuel & Yam
2022	TiO ₂ – OT _n ⁺ /HY	1000	Naranja de metilo	10	Luz visible (lámpara de xenón de 35 W)	360	99	-	60 min en oscuridad	Suárez-Méndez et al.

2.3.3 Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de índigo carmín, fenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol

Considerando lo expuesto anteriormente, se busca identificar los materiales fotocatalíticos propuestos para llevar a cabo la degradación y mineralización de moléculas modelo como el índigo carmín, el fenol, el 4-clorofenol y el 2,4-diclorofenol. Estos datos se encuentran detallados en las Tablas 2.4, 2.5 y 2.6, respectivamente.

La Tabla 2.4 muestra que la concentración del contaminante índigo carmín se encuentra en su mayoría alrededor de 10 ppm, y que las fuentes de irradiación utilizadas son lámparas de mercurio y xenón con potencias superiores a 100 W. En un caso específico, Oppong et al. (2021) lograron una degradación y mineralización del 90% en 210 minutos utilizando un fotocatalizador de GO/Gd/ZnO con una carga de 1000 ppm, una concentración de contaminante de 10 ppm y una irradiación de lámpara de 150 W. Aunque se logró la mineralización, no se proporciona información sobre la fotólisis, que en algunos casos puede ser más efectiva que la fotocatalisis. Por otro lado, AbouSeada et al. (2022) propusieron un fotocatalizador basado en $\text{COFe}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ y una lámpara de mercurio de 15 W como fuente de irradiación para degradar el mismo contaminante. Sin embargo, la degradación alcanzó solo el 55%, lo que sugiere que este tipo de lámpara no activó adecuadamente el fotocatalizador o que el fotocatalizador propuesto no es efectivo para este tipo de contaminante.

En la Tabla 2.5, se observa que la mayoría de los estudios proponen materiales basados en TiO_2 para el fenol y el 4-clorofenol, el cual ha sido modificado con diversos metales. Además, se aprecia que la concentración del contaminante fluctúa en las 50 ppm y que las fuentes de irradiación incluyen lámparas con potencias variables, desde 4.4 mW/cm^2 hasta 300 W. Es importante señalar que en algunos casos se utiliza peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante adicional, lo cual genera una mayor cantidad de radicales hidroxilos que ayudan a oxidar el contaminante en cuestión. En un ejemplo específico, Yuan et al. (2019) propusieron el polipirrol como fotocatalizador para tratar 50 ppm de fenol, pero solo lograron degradarlo hasta un 20% en aproximadamente 300 minutos, utilizando una potencia de irradiación de 300 W. En cambio, el material propuesto por Castillo-Rodríguez et al. (2023) logró degradar el 4-clorofenol hasta un 82% y mineralizarlo hasta un 77% en 360 minutos, mediante una lámpara Pen-Ray de 4.4 mW/cm^2 .

La Tabla 2.6 detalla los materiales fotocatalíticos estudiados para degradar y mineralizar el 2,4-diclorofenol. Investigadores como Ai et al. (2019) y Ramos-Ramírez et al. (2022) lograron degradar este compuesto en más del 90% en 120 minutos, empleando diferentes niveles de intensidad lumínica. Ai et al. (2019) emplean un catalizador a base de TiO_2 con talc (silicato de magnesio), mientras que Ramos-Ramírez et al. (2023) utilizan un compuesto $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ junto a una lámpara UVC tipo Pen-Ray de 2.5 mW/cm^2 . Si bien en la mayoría de los casos se ha logrado degradar más del 90% del contaminante, no se han reportado resultados sobre su mineralización ni detalles acerca de la fotólisis.

Cabe mencionar que las concentraciones del contaminante oscilan entre 5 y 50 ppm, y los tiempos de exposición lumínica generalmente alcanzan los 180 minutos.

Los investigadores han evaluado la efectividad de distintos materiales fotocatalíticos y las fuentes de luz empleadas para activar la superficie de estos materiales durante la degradación de las moléculas modelo mencionadas. Este análisis indica que hay un vasto campo por explorar, desde el material fotocatalítico hasta el comportamiento de estos compuestos resistentes cuando se exponen únicamente a la luz (fotólisis). También se plantea la posibilidad de alcanzar una degradación y mineralización en tiempos de exposición lumínica más cortos, y se cuestiona si los radicales hidroxilos serán suficientes para oxidar las moléculas sin recurrir a otros agentes oxidantes. Estos aspectos de investigación son fundamentales para los objetivos futuros de este proyecto, destacando que la fotocatalisis heterogénea posee un gran potencial en el tratamiento de aguas residuales, aunque persisten interrogantes sobre cómo optimizar el proceso para obtener resultados más efectivos y económicos.

Tabla 2.4: Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de índigo carmín.

Año	Fotocatalizador		Contaminante		Irradiación		% Degradación	% Mineralización	Datos adicionales	Autor
	Tipo	Dosis (ppm)	Tipo	Concentración (ppm)	Fuente de luz	Tiempo (min)				
2001	TiO ₂	250	Índigo carmín	200	Lámpara de mercurio de 125 W	1260	99	-	30 min en oscuridad pH=4.8	Vautier et al.
2015	C, N, S – ZrO ₂	1000	Índigo carmín	20	Lámpara de xenón libre de ozono de 150 W	210	100	-	60 min en oscuridad	Agorku et al.
2021	GO/Gd/ZnO	1000	Índigo carmín	20	Lámpara de xenón de 150 W	210	96	92	60 min en oscuridad	Oppong et al.
2021	Ag/TiO ₂	500	Índigo carmín	10	No especificada	30	97.23	71.36	30 min en oscuridad	G. Sukhadeve et al.
2022	COFe ₂ O ₄ /SrO ₂	1000	Índigo carmín	23	Lámpara de mercurio UV-A de 15 W	120	55	-	60 min en oscuridad	AbouSeada et al.
2022	Al – TiO ₂ /ZnFe ₂ O ₄	1000	Índigo carmín	20	Lámpara fluorescente de 30 W	120	98	98	90 min en oscuridad pH= 6.0	Zadeh et al.
2022	Fe/TiO ₂	500	Índigo carmín	10	Bombilla fluorescente de 100 W	60	94.76	68	30 min en oscuridad pH= 6.5	Sukhadeve et al.

Tabla 2.5: Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de fenol y 4-clorofenol.

Año	Fotocatalizador		Contaminante		Irradiación		% Degradación	% Mineralización	Datos adicionales	Autor
	Tipo	Dosis (ppm)	Tipo	Concentración (ppm)	Fuente de luz	Tiempo (min)				
2013	TiO ₂	700	Fenol	10	Luz LED UV (potencia no especificada)	240	42	60 min en oscuridad, pH=4.8 y H ₂ O ₂ como medio oxidante	Jamali et al.	
2017	Fe – TiO ₂ – Ag	1500	4-clorofenol	40.4	Dos lámparas UVC de 8 W	165	97.12	60 min en oscuridad pH=4.86	Shojaie et al.	
2018	rGO/ZnO/TiO ₂	600	Fenol	60	Tres lámparas de cadmio de 150 W	160	86.4	60 min en oscuridad pH=4.0	Hayati et al.	
2018	Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /Ag	500	4-clorofenol	30	Dos lámparas UVC de 8 W	190	97	60 min en oscuridad	Shojaie et al.	
2019	Polipirrol	100	Fenol	50	Lámpara de xenón de 300 W	300	20	120 min en oscuridad y O ₂ como medio oxidante	Yuan et al.	
2019	Fe – TiO ₂	100	Fenol	50	Luz visible (cuatro lámparas de xenón de 15 W)	480	99	H ₂ O ₂ como medio oxidante	Gao et al.	
2023	Zr _x O _y – Bi ₂ O ₃ (CO ₃)	1000	4-clorofenol	55	Lámpara Pen-Ray de 4.4 mW/cm ²	360	82	60 min en oscuridad pH=8.5	Castillo-Rodríguez et al.	

Tabla 2.6: Materiales fotocatalíticos para la degradación y mineralización de 2,4-diclorofenol.

Año	Fotocatalizador		Contaminante		Irradiación		% Degradación	% Mineralización	Datos adicionales	Autor
	Tipo	Dosis (ppm)	Tipo	Concentración (ppm)	Fuente de luz	Tiempo (min)				
2014	BiVO ₄	1000	2,4-diclorofenol	5	Lámpara fluorescente de 8 W	180	55.42	-	24 h en oscuridad	Pookmanee et al.
2018	ZnAl ₂ O ₄ dopado con Sr	2000	2,4-diclorofenol	40	Tres lámparas UV de 8 W	180	90	-	60 min en oscuridad pH=3.0	Ziyaadini et al.
2018	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	500	2,4-diclorofenol	10	Lámpara de mercurio de 400 W	160	99	-	60 min en oscuridad	Tehrani Nejad et al.
2019	talc – TiO ₂	2000	2,4-diclorofenol	10	Lámpara de mercurio de 250 W ultravioleta	120	99	99	25 min en oscuridad	Al et al.
2020	ZnIn ₂ S ₄ – In ₂ O ₃	500	2,4-diclorofenol	20	Lámpara de xenón de 300 W	120	95.8	-	30 min en oscuridad	Zhu et al.
2020	NiO – NiAl ₂ O ₄	2000	2,4-diclorofenol	40	Lámpara Pen-Ray de 2.5 mW/cm ²	150	94	-	60 min en oscuridad	Ramos-Ramírez et al.
2021	Ag/AgBr	500	2,4-diclorofenol	10	LED visible de 72 W y UV de 36 W	300	89.39	-	60 min en oscuridad	Moja et al.
2022	NaBiS ₂	200	2,4-diclorofenol	50	LED visible de 50 W	1080	86	-	30 min en oscuridad pH=5.3	Kumar et al.
2022	MgO – MgAl ₂ O ₄	1000	2,4-diclorofenol	40	Lámpara Pen-Ray de 2.5 mW/cm ²	120	100	94	60 min en oscuridad pH= 5.3	Ramos-Ramírez et al.

2.4 Heterouniones

En los últimos años se han utilizado numerosos fotocatalizadores, tales como TiO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 y otros, para degradar contaminantes orgánicos. Para que estos fotocatalizadores sean considerados “ideales” deben poseer ciertas propiedades deseables, tales como una alta actividad bajo luz solar o visible, fácil acceso o disponibilidad, bajo costo y no ser tóxicos (Boningari et al., 2018), entre otras. La actividad fotocatalítica se puede evaluar mediante diversos factores, incluyendo la eficiencia de la reacción catalítica, así como la transferencia de carga y la absorción de fotones. Sin embargo, la actividad fotocatalítica de varios semiconductores tiene limitaciones, como la absorción en la región de luz visible, una gran energía de banda prohibida, una baja eficiencia de separación de portadores fotogenerados (electrón-hueco), una velocidad de recombinación rápida, así como defectos e impurezas (D. Chen et al., 2020). Por lo tanto, tener una gran energía de banda prohibida puede reducir la absorción de luz en la región visible, lo que conduce a una menor actividad en esa región y aumenta el costo del tratamiento. Además, algunos fotocatalizadores pueden mostrar una alta eficiencia en la absorción de fotones pero tener una baja actividad fotocatalítica, porque es esencial que estos fotones generen pares electrón-hueco de forma efectiva. Si los electrones y huecos se recombinan rápidamente antes de tener la oportunidad de participar en las reacciones químicas, la actividad fotocatalítica se verá reducida (Jabbar & Graimed, 2022).

Para superar algunas limitaciones mencionadas anteriormente, se han adoptado varios enfoques para mejorar la actividad fotocatalítica tales como modificaciones en las propiedades morfológicas, así como electrónicas. Dichas modificaciones incluyen lo que se conoce como heterouniones de semiconductores, sensibilizadores de superficie o colorantes (Kim et al., 2009), deposición de metales, dopaje con elementos extraños (X. Chen & Burda, 2008), entre otros. Las estrategias mencionadas pueden modificar la energía de banda prohibida, reducir la tasa de recombinación del par electrón-hueco y aumentar la absorción de fotones en la región de luz visible, lo que lleva a obtener un tratamiento de fotocatalisis más rentable (G. Li et al., 2014). Se sabe que las heterouniones son la interfaz entre dos o más semiconductores con diferentes estructuras de bandas. Entre la modificación de los fotocatalizadores y los enfoques de diseño, la construcción del sistema de heterounión ha sido uno de los métodos más comúnmente empleados para la fabricación de fotocatalizadores debido a su viabilidad, respuesta en la región de la luz visible, alta actividad y efectividad en la separación espacial de pares de electrones/huecos, conllevando a una menor tasa de recombinación.

La heterounión semiconductor-semiconductor (heterounión S-S) ha sido una de las tecnologías más eficaces para aumentar el número de cargas e inhibir la recombinación del par electrón-hueco a través del efecto sinérgico entre los dos semiconductores. También se conocen dos tipos de heterouniones de semiconductores: las heterouniones p-n y las heterouniones no p-n. Las heterouniones tipo p-n se producen cuando se combinan dos semiconductores de diferentes tipos de dopaje: uno tipo p (con exceso de huecos) y otro tipo n (con exceso de electrones) (Q. Xu et al., 2020). Por otro lado, las heterouniones no p-n se forman al unir dos semiconductores que no presentan una diferenciación simple entre tipo p y tipo

n. Esto puede incluir combinaciones de semiconductores con diferentes bandas de energía o estructuras cristalinas. Estas heterouniones se clasifican en tres tipos según cómo se produce la transferencia entre los electrones y los huecos en los semiconductores: tipo I, tipo II y heterounión de esquema Z (Q. Xu et al., 2020). En resumen, las heterouniones p-n tienen una estructura más simple basada en la unión de materiales dopados, mientras que las heterouniones no p-n pueden involucrar una variedad más amplia de combinaciones de materiales con propiedades diferentes.

2.5 Historia de un material fotocatalítico prometedor

En el año 2022, Suárez-Méndez et al. propusieron un material novedoso basado en α -oligómeros de tiofeno como sensibilizadores de óxido de titanio soportado en zeolita Y protónica ($\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$). Realizaron los primeros estudios con el objetivo de hacer que el TiO_2 fuera fotoactivo bajo radiación visible, ya que como se ha mencionado en las secciones anteriores presenta limitaciones. Como resultado, algunos autores han recurrido a diversos sensibilizadores para aumentar la fotorrespuesta de este semiconductor, y han observado que los sistemas π conjugados son factibles para alcanzar este objetivo.

Basados en lo anterior, Suárez-Méndez et al. (2022) probaron el uso de α -oligómeros protonados a base de tiofeno (OT_n^+ donde $n=2-5$), como posibles sensibilizadores del óxido de titanio debido a su estabilidad tanto térmica y química. Sin embargo, este compuesto solo se forma gracias a la reacción que ocurre entre el tiofeno y los sitios ácidos de Brønsted en la zeolita Y protónica, un hallazgo de Rivera et al. (2020). Esta es la idea en la que se basa la propuesta de Suárez-Méndez et al. (2022) que utiliza la zeolita Y protónica como soporte de la titania, quedando está en la superficie del aluminosilicato, generando a su vez los α -oligotiofenos protonados mediante el uso de vapores de tiofeno.

Una vez que lograron obtener el fotocatalizador en la forma deseada, su siguiente desafío fue comprobar que era activo bajo la luz visible. En el mismo año, propusieron degradar el colorante naranja de metilo bajo luz visible y observaron una degradación de hasta el 99% del mismo en comparación con el óxido de titanio comercial DP25 que tuvo una degradación del 7.71%. Esto se logró a través del uso de una lámpara de xenón de 35 W y una irradiación durante 360 minutos. También observaron que dicha degradación se llevó a cabo por radicales superóxidos, los cuales fueron los principales agentes oxidantes de esta molécula modelo (Suárez-Méndez et al., 2022).

2.5.1 Mecanismo de activación del material fotocatalítico

La Figura 2.6 muestra la propuesta de Suárez-Méndez et al. (2022) sobre el mecanismo de activación del $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ bajo irradiación con luz visible. Este fotocatalizador es reconocido por su capacidad de activarse con luz visible, lo que sugiere que los sensibilizadores pueden transferir electrones a la banda

de conducción del TiO₂.

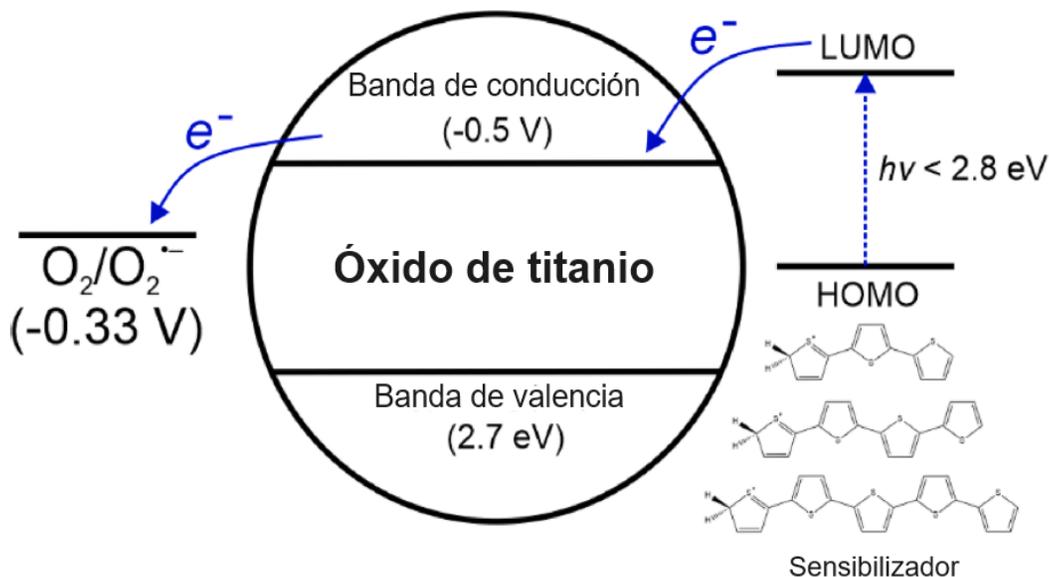
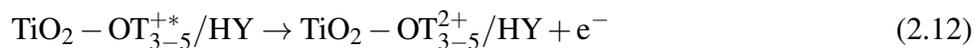


Figura 2.6: Mecanismo de activación del TiO₂ – OT_n⁺/HY bajo irradiación con luz visible (figura tomada y modificada de Suárez-Méndez et al., 2022).

El mecanismo propuesto detalla los pasos previos a la degradación del naranja de metilo. En la etapa inicial de la fase fotoquímica, los sensibilizadores se activan con energías de 2.72, 2.37 y 2.25 eV, permitiendo la transición del estado fundamental de la molécula (S₀) al primer estado excitado (S₁), como indican los autores en la ecuación (2.11).

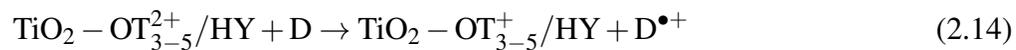


Posteriormente, se lleva a cabo la transferencia de electrones desde el LUMO del sensibilizador a la banda de conducción del TiO₂, como se muestra en la ecuación (2.12).

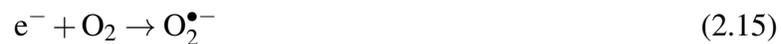


Tras la transferencia de carga, los sensibilizadores pueden regenerarse para mantener su estabilidad fotoquímica a través de dos mecanismos: i) mediante un proceso de recombinación (ver ecuación (2.13)), o ii) utilizando especies donantes de electrones (D), como el agua, para generar radicales hidroxilo, los cuales tienen un impacto limitado en el proceso de degradación (ver ecuación (2.14)).





Después, los electrones reaccionan con el oxígeno disuelto para generar las especies reactivas clave, específicamente los radicales superóxido, como se indica en la ecuación (2.15). Por último, se procede con la degradación fotocatalítica del naranja de metilo utilizando los radicales superóxido como las especies reactivas principales.



PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Preguntas de investigación

- ¿El catalizador de $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ será capaz de producir radicales hidroxilos y superóxidos que puedan degradar y mineralizar compuestos más recalcitrantes que un colorante?
- ¿El catalizador de $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ será capaz de degradar y mineralizar compuestos recalcitrantes con el uso de luz UV y visible?
- ¿Cuál es el impacto de las partículas de TiO_2 , la zeolita HY y el sensibilizador en la producción de $\bullet\text{OH}$, superóxidos y huecos para la degradación o mineralización del compuesto recalcitrante?

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Analizar el impacto de las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador de $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ durante la degradación y mineralización de compuestos recalcitrantes de distinta naturaleza con el uso de luz UV y visible.

3.2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el material fotocatalítico en la fotodegradación de compuestos recalcitrantes con el uso de distintas fuentes de luz.

- Estudiar el efecto del contenido de TiO_2 sobre HY y los OT_n^+ en la reacción de fotodegradación de los compuestos recalcitrantes presentes en medio acuoso.
- Conocer el impacto que tienen los $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ y h^+ en la degradación y mineralización del compuesto recalcitrante, con el fin de identificar el posible mecanismo de reacción.

3.3 Hipótesis

Las nanopartículas de TiO_2 depositadas en la zeolita Y protónica y sensibilizadas con α -oligotiofenos protonados ($\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$) se activarán en la región visible, mejorando la formación de radicales hidroxilos, superóxidos y huecos. Esto conducirá a una degradación y mineralización más eficaz de compuestos recalcitrantes en comparación con el catalizador comercial $\text{TiO}_2 - \text{DP25}$.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La Figura 4.1 muestra la metodología que será implementada en este proyecto, la cual se compone de tres fases: la síntesis del fotocatalizador, la caracterización físicoquímica del mismo y la evaluación fotocatalítica. Estos pasos contribuirán a dar respuesta la hipótesis planteada.

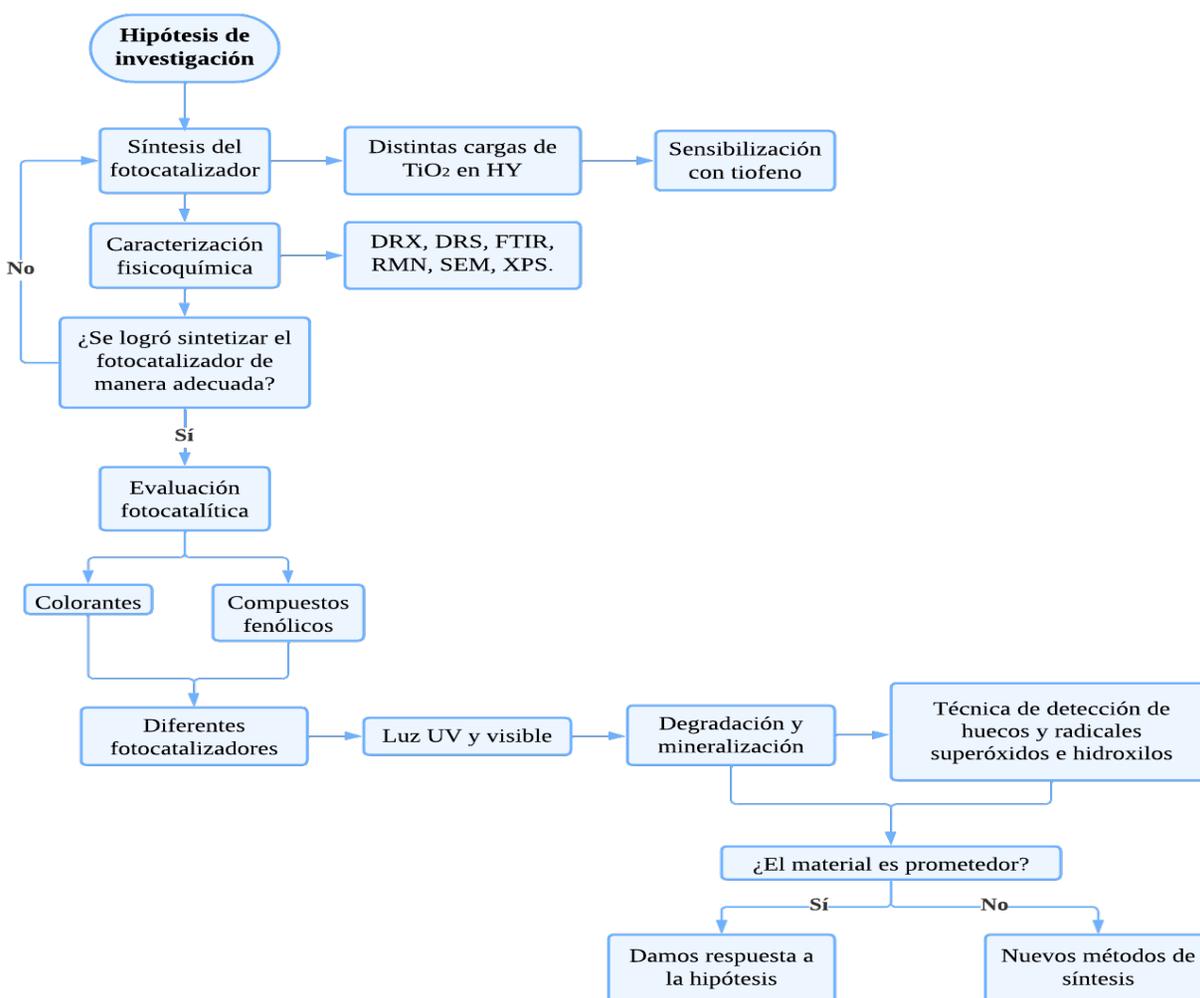


Figura 4.1: Metodología experimental.

4.1 Síntesis del material fotocatalítico

Se realizó mediante la técnica sol-gel catalizada por ácido reportada por Y. Xu & Langford (1997) para posteriormente sensibilizar mediante lo propuesto por Suárez-Méndez et al. (2022).

- Formación del sol: El sol de TiO_2 se formó mezclando 14.5 mL de isopropóxido de titanio ($\geq 97\%$ Aldrich) en 5 mL de etanol ($\geq 99.5\%$ Sigma-Aldrich) bajo agitación constante a 500 rpm durante 10 min. La mezcla resultante se añadió a 100 mL de una solución 0.12M de HNO_3 (69-70% J.T. Baker) dicha mezcla se dejó bajo agitación a 900 rpm durante 6 h a temperatura ambiente.
- Soportar el sol en la zeolita: Se utiliza zeolita Y en su forma amónica (Aldrich Molecular sieves Si/Al=3.1). Se llevó a cabo la hidratación de la zeolita poniendo en contacto 2.25 g de zeolita con 5 mL de agua desionizada por 30 min. Posteriormente, se agregaron ciertas cantidades del sol de TiO_2 (20, 30 y 40 mL) obtenido previamente y se mantuvo en agitación a 700 rpm durante 1 h. La mezcla resultante se filtró al vacío usando papel filtro Whatman #40 con diámetro de 70 mm y se secó con ayuda de una mufla programable Felisa FE-341 a 120°C durante 1 h. Para la obtención de los polvos se calcinó a 450°C durante 12 h en aire estático usando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Sensibilización con tiofeno: Se puso en contacto cierta cantidad de cada una de las muestras sintetizadas de TiO_2/HY con vapores de tiofeno ($\geq 99\%$ Aldrich) a 45°C durante 2 h en una parrilla de calentamiento Thermo Scientific SP-131325.

4.2 Caracterización fisicoquímica del material fotocatalítico

Han sido desarrolladas diversas técnicas de caracterización para conocer la estructura, propiedades y fases cristalinas de diferentes tipos de semiconductores, incluyendo el TiO_2 . Estas técnicas no solo se utilizan para comprender los mecanismos que conllevan a la fotocatalisis, sino también para mejorar los métodos de síntesis propuestos para diversos materiales fotocatalíticos, logrando un mejor desempeño en la evaluación de dichos materiales (Luo et al., 2017). De este modo, las técnicas de caracterización proporcionan información sobre la composición química, estructura, textura, actividad y selectividad catalítica. A continuación, se describen con mayor detalle las técnicas de caracterización propuestas para el material fotocatalítico.

4.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Es una técnica espectroscópica no destructiva que se utiliza principalmente para obtener información sobre las características ópticas de materiales en estado sólido. Su principio se fundamenta en el efecto

fotoeléctrico, que consiste en medir la cantidad de luz reflejada por una muestra en relación con la longitud de onda en la región ultravioleta (200-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético. En dichas regiones ocurren principalmente, pero no exclusivamente, las transiciones electrónicas que son detectables por el espectrómetro (Holguin, 2018). En el caso de las moléculas, iones moleculares y radicales, la presencia de bandas en el espectro UV-Vis son debido a las transiciones de estados fundamentales a excitados de estas ($n \rightarrow \pi^*$ o $\pi^* \rightarrow \pi^*$).

Se han creado diversas teorías para entender cómo la luz se comporta en sistemas dispersivos, siendo una de las más utilizadas y reconocidas en tiempos recientes el modelo de Kubelka-Munk. Este modelo explica la disminución en la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción en dichos sistemas. La ecuación de Kubelka-Munk establece una relación entre la intensidad de la luz detectada y los coeficientes de absorción (K) y dispersión (S) (Holguin, 2018), tal como se muestra en la ecuación (4.1).

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (4.1)$$

Donde $F(R_\infty)$ es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk, (R_∞) es la medida de la intensidad de la luz reflectada de la muestra dividida entre la intensidad de la luz reflectada de un blanco estándar.

Esta técnica permite determinar de manera cuantitativa la energía de banda prohibida de un semiconductor, el cual depende principalmente de sus transiciones electrónicas y del método de extrapolación empleado. En el caso del óxido de titanio, su energía de banda prohibida puede ser obtenida modificando la función de Kubelka-Munk cuando esta se aproxima al coeficiente de extinción, mismo que tiene distintas definiciones matemáticas (Holguin, 2018).

Esta espectroscopía se obtuvo mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 35 con una resolución de 1 nm en el modo de reflectancia difusa. El estudio se llevó a cabo en un rango de 200-600 nm utilizando la función de Kubelka-Munk, $F(R)$. Para determinar si la zeolita HY altera la banda de energía prohibida de la titania se empleó el método recomendado por Rodríguez & Ibarra (2014), donde se modificó la función de Kubelka-Munk como se observa en la ecuación (4.2).

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

Donde: α : coeficiente de extinción; B: constante de absorción; E_g : energía de banda prohibida; h: constante de Planck (Js); ν : frecuencia de la luz (1/s) y n: valor que depende de la naturaleza de la transición electrónica.

La modificación de la ecuación (4.2) produce la expresión mostrada en la ecuación (4.3), donde la función $F(R)$ se acerca a α . Por consiguiente, al realizar una regresión lineal de esta función, se puede determinar el valor de E_g obtenido cuando $\alpha = 0$, tal como se indica en la ecuación (4.4).

$$[F(R)hv]^{\frac{1}{n}} = B(hv - E_g) \quad (4.3)$$

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad (4.4)$$

4.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

DRX es un método conocido para realizar análisis estructural de nanocompuestos, el cual ha sido utilizado por innumerables investigadores desde la década de 1950. Para determinar la estructura cristalina de materiales sólidos, se utiliza una técnica que implica el uso de un polvo fino del material en lugar de un único cristal, ya que la obtención de un cristal perfecto puede resultar complicada o incluso imposible en algunos casos. La técnica se basa en el fenómeno de difracción, que ocurre cuando una onda de rayos X incide sobre un cristal y se dispersa en distintas direcciones debido al interactuar con los átomos o iones que posee el cristal. Los patrones de difracción resultantes proporcionan información sobre la estructura cristalina del material (D. Rodríguez, 2020).

Se utiliza un difractómetro de rayos X para registrar los patrones de difracción en forma de picos de intensidad en función del ángulo de dispersión. Posteriormente, estos patrones de difracción se comparan con los reportados en base de datos de estructuras cristalinas conocidas para identificar el material y determinar su estructura. Esta técnica se utiliza en campos como la química, los nuevos materiales, la farmacología, la geología, entre otras, puesto que brindan una información detallada sobre materiales sólidos (D. Rodríguez, 2020).

Se utilizó un difractómetro Bruker D8 con radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) con un intervalo de barrido de $(2\theta)= 5^\circ-80^\circ$ para la obtención de los difractogramas de las muestras previamente sintetizadas. El tamaño de los cristales del TiO_2 se determinó con el uso de la ecuación propuesta por Scherrer:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (4.5)$$

Donde: D : tamaño de cristalito (nm); λ : longitud de onda de los rayos X (nm); $B(2\theta)$: ancho a la altura media del pico (FWHM) y θ : ángulo de Bragg (grados).

4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

Es una técnica utilizada para estudiar la estructura y composición molecular de compuestos que contienen átomos de carbono-13 (Merck, 2023). Se fundamenta en el fenómeno de la resonancia magnética nuclear (RMN) basada en la interacción de núcleos atómicos con un campo magnético y ondas de radiofrecuencia. A diferencia del isótopo más común del carbono, el carbono-12, que no tiene un momento magnético nuclear, el carbono-13 sí lo tiene, y puede ser detectado mediante RMN.

Durante el proceso, se expone una muestra que contiene compuestos orgánicos o inorgánicos con carbono-13 a un campo magnético intenso y se le aplica un pulso de radiofrecuencia. Los núcleos del carbono-13 absorben energía de la radiofrecuencia, lo que conlleva a su excitación y a un estado de mayor energía. Posteriormente, cuando los núcleos regresan a su estado de menor energía, emite esta energía en forma de una señal detectable. Dicha señal se registra y analiza para determinar la frecuencia o desplazamiento químico de los átomos de carbono en la muestra. Este desplazamiento brinda información sobre el entorno químico del carbono y se utiliza principalmente para identificar grupos funcionales presentes en la molécula (Merck, 2023). La RMN ^{13}C es una de las técnicas más valiosas para caracterizar compuestos orgánicos complejos, como productos naturales, fármacos y polímeros, debido a que brinda información detallada sobre la conectividad y disposición espacial de los átomos de carbono en las moléculas.

Para llevar a cabo la RMN ^{13}C , se empleó un espectrómetro Bruker modelo Avance NEO 600 con el detector CPMAS BroadBand de 4 mm para adquirir el espectro de carbono-13 a 150 MHz, utilizando una velocidad de giro de 10 kHz y un pulso de contacto de 2 milisegundos. Posteriormente, los datos recolectados fueron analizados utilizando el software TopSpin 3.6.5.

4.2.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta metodología se emplea en el análisis cualitativo de grupos funcionales, fundamentándose en el efecto fotoeléctrico que provoca cambios en el momento dipolar de las estructuras al absorber radiación infrarroja, generando movimientos vibracionales y rotatorios (Mondragón, 2020). El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano, medio y lejano, abarcando longitudes de onda entre 14,000 y 10 cm^{-1} , siendo el infrarrojo medio, que va de 4,000 a 400 cm^{-1} , la región más utilizada en aplicaciones de esta técnica (Mondragón, 2020). Esta técnica posibilita monitorear la interacción entre las moléculas adsorbidas y el fotocatalizador, identificando cualitativamente, a través del tamaño de los picos, los grupos funcionales y las vibraciones de diversos enlaces químicos presentes en el material sólido (Guzmán Jiménez et al., 2013). De este modo, se puede verificar la presencia de los grupos funcionales deseados en los materiales sintetizados.

Los espectros fueron adquiridos utilizando un espectrómetro IR PerkinElmer modelo Spectrum TwoTM con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , empleando una celda de reflexión

total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés). La interpretación de los datos se llevó a cabo utilizando el software denominado SPECTRUM 10.

4.2.5 Fisisorción de nitrógeno

Esta técnica es ampliamente utilizada para medir el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro en materiales sólidos, siguiendo el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Su principio básico radica en la adsorción de nitrógeno a 77 K, lo que permite obtener isothermas que describen el proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido. En la representación gráfica de estas isothermas, se observa cómo varía el volumen de nitrógeno adsorbido en el sólido en relación con la presión relativa del nitrógeno (Fraile Sainz, 2022).

El método de BET ha sido ampliamente utilizado para la determinación del área superficial, sin embargo, posee algunas limitaciones cuando se trata de sólidos microporosos. La estimación de esta área se debe principalmente al volumen de gas absorbido de la monocapa los cuales son volúmenes correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato que comprende entre 5 y 20% (Fraile Sainz, 2022). La interacción entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante puede ser seguida a través de la isoterma de adsorción producida; esta isoterma facilita la interpretación de los resultados experimentales mediante la aplicación de la ecuación de BET, que se emplea para determinar el área superficial específica del material:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.6)$$

Donde: P representa la presión, P_0 es la presión de saturación, V indica el volumen del gas adsorbido a la presión P, V_m es el volumen asociado a la monocapa, y C representa la constante de BET.

La interacción entre las moléculas adsorbidas y la presión relativa de equilibrio (P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación) a temperatura constante se representa en uno de los seis tipos de isothermas de adsorción, como se ilustra en la Figura 4.2, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985).

- La **isoterma tipo I** se distingue por la adsorción a bajas presiones relativas y es típica de materiales microporosos con un ancho de poro promedio de $< 20 \text{ \AA}$ o 2 nm.
- La **isoterma tipo II** es típica de materiales macroporosos o no porosos (anchura de poro media de $> 500 \text{ \AA}$ o 50 nm). Esta isoterma refleja una adsorción monocapa-multicapa sin restricciones.
- La **isoterma tipo III** ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja en sólidos no porosos. Esta isoterma tiene una forma convexa respecto al eje P/P_0 en toda su extensión.

- La **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos (anchura de poro media de 20-500 Å o 2-50 nm). Presenta un aumento significativo en la cantidad absorbida a presiones relativas intermedias y ocurre a través de un mecanismo de llenado en múltiples capas. Se caracteriza por presentar un bucle de histéresis.
- La **isoterma tipo V**, similar a la isoterma de tipo III, es típica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Sin embargo, se distingue de la isoterma tipo III porque el último segmento no es asintótico.
- La **isoterma tipo VI** es poco común y se observa únicamente en casos de adsorción en escalones, lo cual se presenta en materiales sólidos con una superficie uniforme y no porosa.

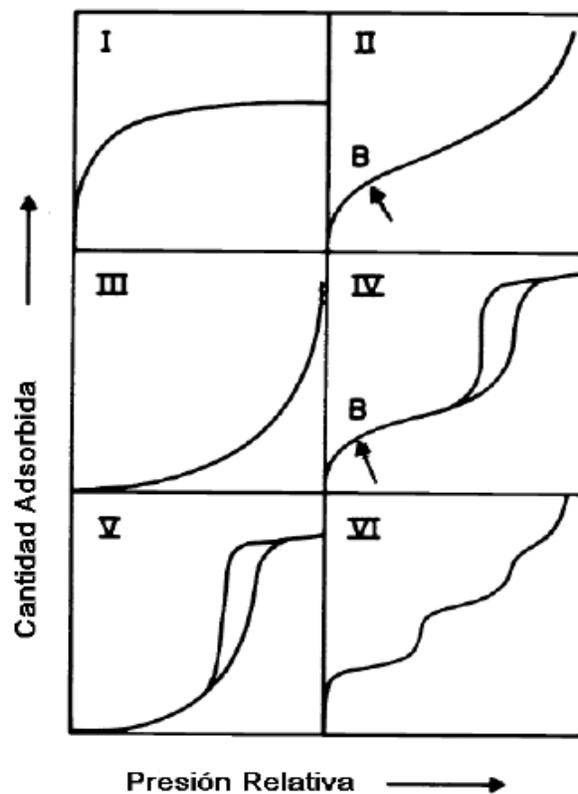


Figura 4.2: Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

La discrepancia entre las curvas de adsorción y desorción en algunas isothermas genera un fenómeno llamado ciclo de histéresis. Este ciclo indica la existencia de condensación capilar en los poros de la superficie del material adsorbente, especialmente en sólidos mesoporosos. Este fenómeno se manifiesta cuando se produce una adsorción física en múltiples capas en las isothermas. La forma específica del ciclo de histéresis está relacionada con la estructura particular de los poros, los cuales son clasificados por la IUPAC (Sing et al., 1985) como Tipo H1, H2, H3 y H4, como se ilustra en la Figura 4.3.

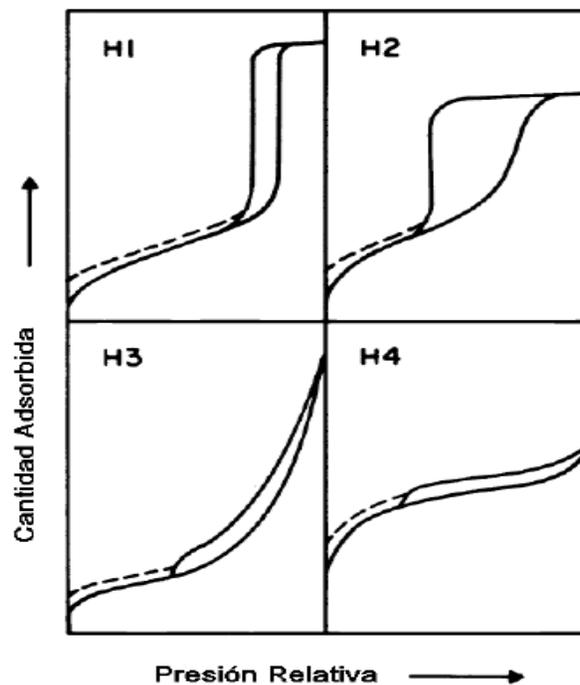


Figura 4.3: Ciclos de histéresis de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

- El **Tipo H1** se distingue por tener ramas de adsorción y desorción casi verticales y paralelas, indicando la presencia de aglomerados esféricos con cierto grado de orden y una distribución estrecha de tamaños de poros.
- El **Tipo H2** se caracteriza por estructuras de poro más complejas, con una rama de desorción más vertical que la rama de adsorción, y se forma en materiales con poros en forma de cuello de botella. Este tipo de estructura se atribuye a diferentes mecanismos de condensación y evaporación que ocurren en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos.
- El **Tipo H3** no muestra una meseta de adsorción límite en presiones relativas altas cercanas a la saturación, y se encuentra en materiales con agregados de partículas que tienen poros en forma de láminas.
- El **Tipo H4** exhibe ramas de adsorción y desorción casi horizontales y paralelas en un amplio rango de presión relativa, y se encuentra en estructuras porosas estrechas con forma de láminas, lo que sugiere la existencia de microporos adicionales.

Para determinar las características texturales de los materiales, se empleó un equipo Quantachrome NOVA 4200e. Previamente a los análisis de adsorción de nitrógeno, las muestras fueron desgasificadas a 100°C durante 24 horas.

4.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica se utiliza para realizar análisis de la composición química y electrónica en la superficie de un material sólido, tanto cualitativamente como cuantitativamente, y para determinar el estado de oxidación de los elementos químicos presentes en dicha superficie. Por lo tanto, es una herramienta valiosa en la investigación de materiales, especialmente de semiconductores, catalizadores y polímeros (SCAI, n.d.). Su fundamento está basado en el efecto fotoeléctrico y sucede cuando un haz de rayos X se dirige hacia la superficie del material de interés, lo que provoca la emisión de electrones fotoeléctricos desde la superficie. Dichos electrones son analizados para determinar la energía cinética y el número de electrones emitidos, lo que proporciona información sobre los átomos presentes en la superficie del material y su estado electrónico (SCAI, n.d.).

Para analizar el material mediante la técnica XPS, se utilizó un equipo SPECS de Alemania equipado con un analizador de energía PHOIBOS 150 1D-DLD. Se empleó una fuente de rayos-X Al $K\alpha$ (FOCUS 500) operada a 100 W para las mediciones. La energía de paso del analizador hemisférico se estableció en 100 eV para los espectros generales y en 20 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 50 μA -1.2 eV. Al final de cada análisis, se registró nuevamente la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de la muestra. La muestra se montó sobre cinta conductora de cobre en portamuestras metálicos de acero inoxidable. La interpretación de los datos se realizó utilizando el software CasaXPS.

4.2.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Esta técnica permite examinar la morfología de la superficie y obtener la distribución del tamaño de partícula de las muestras sólidas o líquidas. Su principio básico implica el bombardeo de un haz de electrones en la superficie a visualizar. Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos por detectores y proyectados sobre una pantalla de televisión que proporciona una imagen tridimensional del objeto. Mientras que la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica que permite la caracterización química y el análisis elemental de materiales (SCI, 2022).

Este estudio se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650. Los materiales fotocatalíticos fueron previamente colocados sobre portamuestras metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertos con una película delgada de oro. Las imágenes se tomaron en alto vacío, con un voltaje de aceleración de 30 kV. Para el análisis EDS, se utilizó un voltaje de aceleración de 30 kV y un detector EDAX APOLO X con una resolución de 126.1 eV (en. Mn $K\alpha$), junto con el software EDX Génesis, que proporcionó información semicuantitativa de los elementos químicos.

4.3 Evaluación fotocatalítica

Para la preparación de las soluciones y evitar la interferencia de iones durante la reacción, se utilizó agua desionizada. Se procedió a evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores sintetizados para la degradación individual de índigo carmín, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y fenol en un medio acuoso. Se emplearon diferentes configuraciones de reactores, que se describieron detalladamente a continuación.

En la configuración experimental denominada **Configuración 1**, como se muestra en la Figura 4.4, se llevó a cabo el análisis de la fotodegradación catalítica individual de 250 mL de índigo carmín, fenol y 4-clorofenol, cada uno a una concentración de 25 ppm, utilizando un fotocatalizador con una carga de 100 ppm. Este proceso se realizó en un fotorreactor tipo batch de vidrio cilíndrico con un volumen total de 300 mL. El fotorreactor estuvo equipado con tiras de LED de 1 W para emitir luz UV-A o visible alrededor de su superficie, cubriéndolo por completo, y un LED de 10 W en la parte superior que irradiaba la solución. La solución fue agitada durante 60 minutos en oscuridad a 800 rpm, a temperatura ambiente y con una corriente constante de burbujeo de aire. Una vez completada la etapa de adsorción-desorción, se procedió a iniciar la irradiación para llevar a cabo la reacción durante 360 minutos, manteniendo las condiciones mencionadas anteriormente y monitoreando el pH de manera continua.

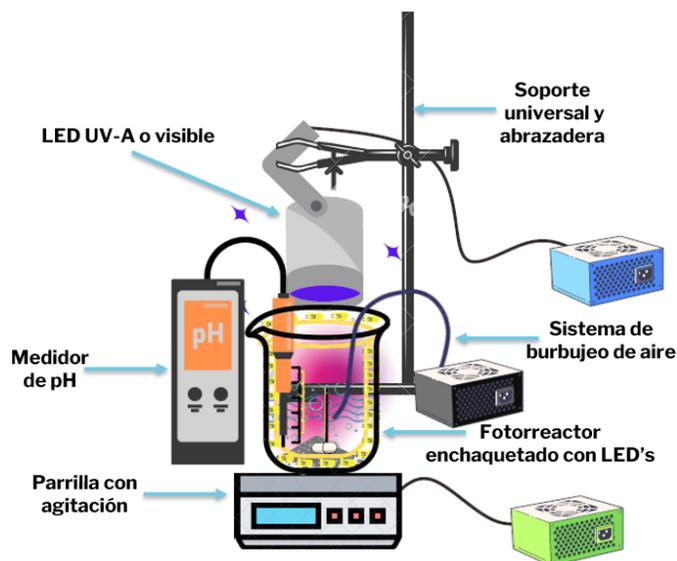


Figura 4.4: Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz UV-A o visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).

En la configuración experimental denominada **Configuración 2**, presentada en la Figura 4.5, se llevó a cabo la fotodegradación catalítica individual de 250 mL de 2,4-diclorofenol y 4-clorofenol, cada uno a una concentración de 50 ppm, utilizando una carga de fotocatalizador de 250 ppm. Esta mezcla se agregó en un fotorreactor tipo batch cilíndrico con un volumen total de 300 mL. Dentro del reactor, se colocó

un tubo de cuarzo con una lámpara UV de mercurio Pen-Ray que irradiaba a 2.5 mW/cm^2 a 254 nm . Se mantuvieron las mismas condiciones que en la Configuración 1.

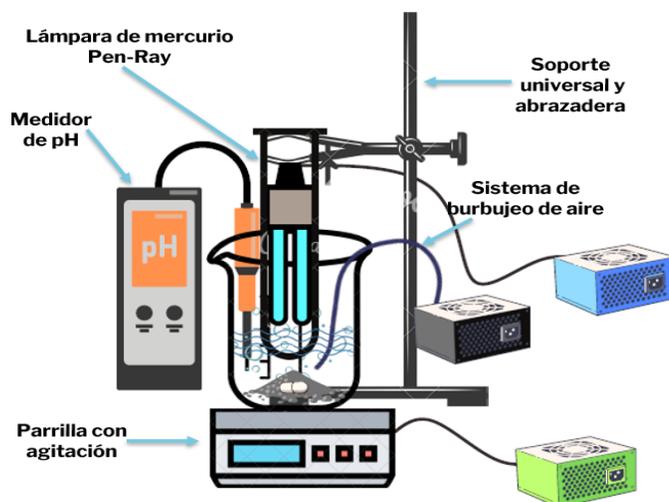


Figura 4.5: Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación con luz UV. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).

En la **Configuración 3** ilustrada en la Figura 4.6, se llevó a cabo el análisis de la fotodegradación catalítica de 250 mL de 2,4-diclorofenol a una concentración de 50 ppm , utilizando una carga de fotocatalizador de 250 ppm . Esta mezcla se colocó en un fotorreactor tipo batch con un volumen total de 300 mL . El fotorreactor estaba equipado con tiras de LED de 1 W para emitir luz visible alrededor de su superficie, cubriéndolo completamente, y un LED de 100 W en la parte superior y que irradiaba la solución. Se mantuvieron las mismas condiciones descritas para la Configuración 1.

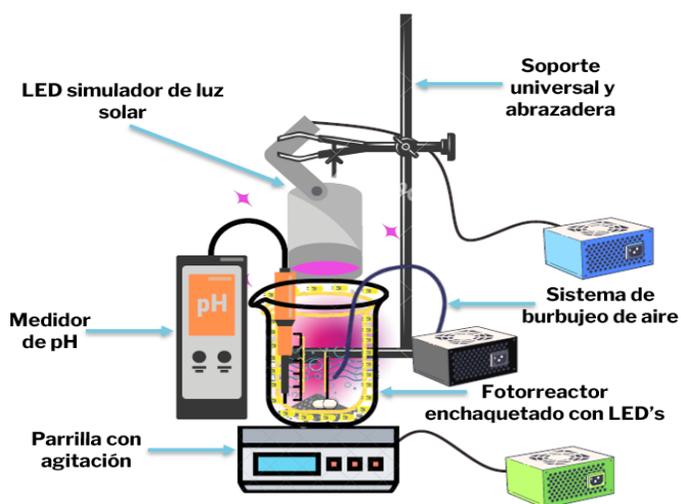


Figura 4.6: Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).

Finalmente, se implementó una configuración experimental denominada **Configuración 4**, como se mostró en la Figura 4.7, para evaluar la fotodegradación catalítica de 250 mL de 2,4-diclorofenol a una concentración de 50 ppm, utilizando 250 ppm de fotocatalizador. Esta mezcla se colocó en un fotorreactor tipo batch de vidrio cilíndrico con un volumen total de 300 mL. El fotorreactor estaba equipado con tiras de LED de 1 W para emitir luz UV-A o visible alrededor de su superficie, cubriéndolo completamente. Se mantuvieron las mismas condiciones descritas para la Configuración 1.

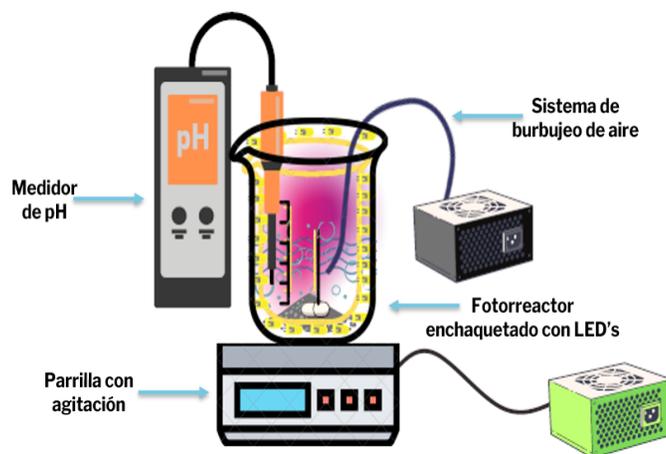


Figura 4.7: Sistema de reacción para la fotodegradación de moléculas recalcitrantes bajo irradiación de LEDs con luz UV-A o visible. Elaborado por: Jiménez & Anselmo (2024).

En todos los escenarios anteriores, se extrajeron muestras de 3 mL de la solución en períodos específicos de tiempo para determinar la concentración del contaminante. Se emplearon filtros con un tamaño de poro de 0.45 μm para eliminar los fotocatalizadores de la solución acuosa. La concentración del contaminante en la muestra se calculó de forma indirecta utilizando el espectrofotómetro UV-VIS Cary 60 para registrar la absorción específica, es decir, la longitud de onda de absorción máxima para cada contaminante: $\lambda_{\text{máx}} = 610 \text{ nm}$ (índigo carmín), $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$ (2,4-diclorofenol), $\lambda_{\text{máx}} = 280 \text{ nm}$ (4-clorofenol) y $\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$ (fenol). Además, se tomaron 2 muestras de 10 mL de la solución en diferentes momentos de la reacción ($t=0 \text{ min}$ y $t=360 \text{ min}$) para cuantificar el carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés). Antes del análisis, se filtró el fotocatalizador de la solución acuosa utilizando filtros de 0.45 μm . Los resultados se presentaron en partes por millón de carbono (ppmC) y se obtuvieron con el equipo Teledyne Termak TOC Torch. Las eficiencias de degradación y mineralización de las diferentes configuraciones de reactores se calcularon utilizando las ecuaciones (4.7)-(4.8):

$$\% \text{Degradación} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4.7)$$

$$\% \text{Mineralización} = \frac{(T_0 - T_t)}{T_0} \times 100 \quad (4.8)$$

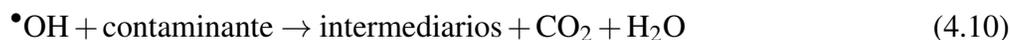
Donde C_0 representa la concentración inicial del contaminante en mg/L y C_t la concentración del contaminante en mg/L en un tiempo de reacción específico en minutos (t). T_0 y T_t representan la concentración de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) del contaminante en partes por millón de carbono (ppmC) al inicio y después de un tiempo de reacción dado, respectivamente.

4.4 Análisis de especies oxidantes y reductoras durante la evaluación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol

Los estudios presentados a continuación proporcionaron información sobre la interacción entre la molécula contaminante y las especies activas oxidantes y reductoras formadas, contribuyendo a esclarecer un posible mecanismo fotocatalítico.

4.4.1 Evaluación fotocatalítica de captura de radicales hidroxilos con metanol como agente de sacrificio

Con el propósito de investigar la contribución de los radicales hidroxilos en el mecanismo de degradación fotocatalítica, se examinó su posible generación mediante la utilización de metanol como agente de sacrificio. La rápida eliminación de los radicales y el consumo de $\bullet\text{OH}$ por el metanol pudieron explicar este fenómeno (Kumar et al., 2022), como se observa en las ecuaciones (4.9)-(4.10):



En caso de que se observe una reducción en la fotodegradación, esto indicaría la formación de este tipo de radicales, los cuales son de vital importancia para comprender el mecanismo de reacción. Para verificar su presencia, se supervisó la reacción fotocatalítica utilizando el fotocatalizador con la mayor eficacia de degradación en presencia de metanol y con una corriente de aire constante. Se empleó una solución acuosa con una concentración de 50 ppm de 2,4-diclorofenol, a la que se añadieron 250 ppm del material con mejor actividad fotocatalítica y 0.25 mL de metanol. La solución se expuso a un proceso de adsorción durante 60 minutos y luego se irradió con luz UV-A o visible durante 360 minutos, manteniendo las condiciones de agitación (800 rpm), burbujeo constante de aire y temperatura ambiente. Se recolectaron muestras de 3 mL cada hora para su análisis mediante espectroscopía UV-Vis.

4.4.2 Evaluación fotocatalítica de captura de radicales superóxidos con 1,4-benzoquinona como agente de sacrificio

Se empleó 1,4-benzoquinona para explorar otro posible mecanismo de fotodegradación de las moléculas modelo propuestas, con el fin de evitar la generación de radicales superóxidos y determinar si su presencia era crucial en la degradación de dichas moléculas (Suárez, 2021; Zhu et al., 2020). Una disminución en la fotodegradación habría indicado la formación de estos radicales, fundamentales para comprender el proceso de reacción. Para confirmar su aparición, se siguió de cerca la reacción fotocatalítica con el fotocatalizador más eficaz en presencia de 1,4-benzoquinona y con una corriente de aire constante. Se utilizó una solución acuosa con una concentración de 50 ppm de 2,4-diclorofenol, a la que se añadieron 250 ppm del material con mejor actividad fotocatalítica y una concentración de 1 mM de 1,4-benzoquinona. Tras un proceso de adsorción durante 60 minutos, la solución se expuso a la irradiación con luz UV-A o visible durante 360 minutos, manteniendo condiciones de agitación (800 rpm), burbujeo continuo de aire y temperatura ambiente. Se tomaron muestras de 3 mL por hora para su análisis mediante espectroscopía UV-Vis.

4.4.3 Evaluación fotocatalítica de captura de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio

Los h^+ o huecos son portadores de carga positiva generados en la banda de valencia por la excitación del semiconductor. Estos no son partículas como los e^- , sino la ausencia de estos en el semiconductor (Suárez, 2021). Este fenómeno se puede apreciar en la ecuación (4.11):



Los huecos tienen la capacidad de desplazarse hacia la superficie del semiconductor, donde pueden interactuar con los radicales superóxido formados durante la reacción, dando lugar a la generación de radicales hidropéroxilo, tal como se ilustra en la ecuación (4.12):



Los radicales hidropéroxilo al disociarse, generan peróxido de hidrógeno, como se muestra en la ecuación (4.13). Este compuesto tiene un impacto significativo en la eficacia de la reacción fotocatalítica, ya que puede contribuir a la degradación del compuesto orgánico.



Para verificar la presencia de los huecos, se supervisó la reacción fotocatalítica utilizando el fotocatalizador con la mayor eficacia de degradación en presencia de oxalato de amonio y con una corriente constante de aire. El oxalato de amonio es un compuesto que actúa como captador de huecos (Ramos-Ramírez et al., 2020). Asimismo, se empleó una solución acuosa con una concentración de 50 ppm de 2,4-diclorofenol, a la que se añadieron 250 ppm del material con mejor actividad fotocatalítica y una concentración de 1 mM de oxalato de amonio. Tras un proceso de adsorción durante 60 minutos, la solución se expuso a la irradiación con luz UV-A o visible durante 360 minutos, manteniendo condiciones de agitación (800 rpm), burbujeo continuo de aire y temperatura ambiente. Se recolectaron muestras de 3 mL por hora para su análisis mediante espectroscopía UV-Vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección se estructura en tres partes. En la primera parte, se presentan, describen y analizan los resultados obtenidos acerca de la caracterización fisicoquímica de los distintos materiales sintetizados. En la segunda parte, se presentan y discuten los resultados de los experimentos realizados bajo la irradiación de dos tipos de luz (UV o visible) con diferentes fotocatalizadores para la degradación y mineralización de las moléculas propuestas (índigo carmín, 2,4- diclorofenol, 4-clorofenol y fenol). En la última parte, se lleva a cabo el análisis sobre la identificación de las principales especies oxidantes involucradas en el mecanismo de degradación del 2,4-diclorofenol. En este contexto, se prepararon tres materiales de TiO_2/HY con diversas cargas nominales de TiO_2 , además del TiO_2 sin soportar y los materiales sensibilizados con OT_n^+ a los que se les agrega una "S" en su designación, cuya nomenclatura se detalla en la Tabla 5.1. La etiqueta de cada material será utilizada para referenciar cada una de éstas a lo largo de esta investigación.

Tabla 5.1: Fotocatalizadores con su respectiva nomenclatura.

Material	Nomenclatura
$\text{TiO}_2 - \text{DP25}$	—
TiO_2 sol – gel	—
Zeolita Y protónica	Zeolita HY
TiO_2/HY (20%)	20T
TiO_2/HY (30%)	30T
TiO_2/HY (40%)	40T
$\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ (20%)	20ST
$\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ (30%)	30ST
$\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$ (40%)	40ST

NOTA: Los materiales no sensibilizados (TiO_2/HY), el $\text{TiO}_2 - \text{DP25}$ (Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$) y el TiO_2 sol-gel se emplearon como blancos o materiales de referencia.

5.1 Caracterización fisicoquímica del material fotocatalítico

5.1.1 Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La Figura 5.1 muestra los espectros de absorción UV-Vis de los diversos fotocatalizadores dentro del rango de 200 a 600 nm. En todas las muestras se puede observar la banda correspondiente al óxido de titanio que da una fuerte absorción en la región de luz ultravioleta (200-400 nm), lo que sugiere su activación dentro de este rango y confirma la presencia de este semiconductor. También se puede observar que el TiO_2 sintetizado vía sol-gel absorbe ligeramente en la región de la luz visible. Esto puede deberse principalmente a impurezas en su red cristalina o a alteraciones en su estructura morfológica, las cuales podrían haber ocurrido durante la síntesis. Respecto a los materiales soportados, el material 20T muestra una menor intensidad en comparación con los materiales 30T y 40T. Esto podría estar relacionado con un aumento en la cantidad de TiO_2 en la superficie de la zeolita HY, lo que también podría resultar en aglomeraciones de TiO_2 . En contraste, tanto el sol-gel de TiO_2 como el TiO_2 – DP25 muestran intensidades similares. En cuanto a la zeolita HY, no presenta absorción de luz en el espectro UV-Vis debido a su composición de aluminosilicato, ya que los enlaces Si-O y Al-O no tienen transiciones electrónicas que puedan absorber luz. Además, su estructura cristalina es estable y ordenada.

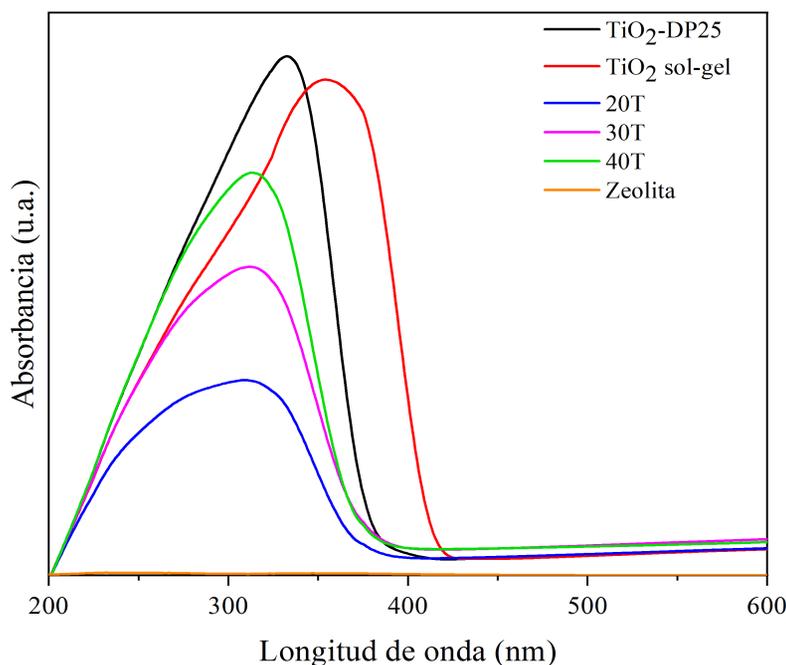


Figura 5.1: Espectros UV-Vis de los materiales calcinados a 450°C para el cálculo de la energía de banda prohibida.

En relación con los materiales sensibilizados, los espectros de absorción UV-Vis se muestran en la Figura 5.2 para identificar las especies oligoméricas formadas por la interacción entre la zeolita HY y el tiofeno. La banda de absorción en aproximadamente 260 nm corresponde al monómero de tiofeno protonado ($C_4H_4S^+$), la banda en aproximadamente 333 nm se asigna al ditiofeno protonado ($C_8H_6S_2^+$), la banda en aproximadamente 420 nm al tritiofeno protonado ($C_{12}H_8S_3^+$), la banda en aproximadamente 540 nm al tetratiofeno protonado ($C_{16}H_{10}S_4^+$) y la banda en aproximadamente 670 nm al pentatiofeno protonado ($C_{20}H_{12}S_5^+$), tal como lo reportaron Valencia et al. (2016) y posteriormente corroborado por Rivera et al. (2020).

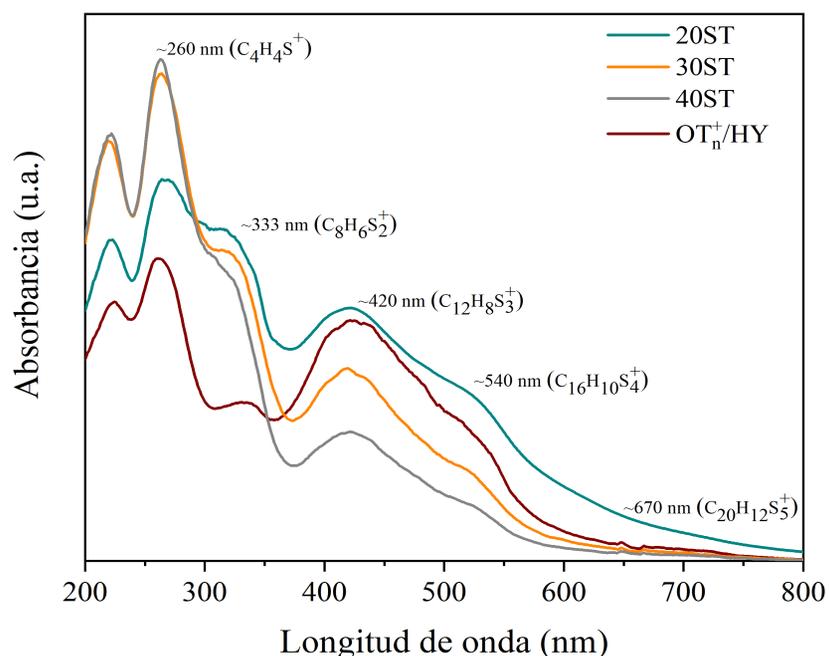


Figura 5.2: Espectros UV-Vis de los materiales sensibilizados y calcinados a 450°C.

Se determinó la energía de la banda prohibida de las diversas muestras mediante una modificación de la función de Kubelka-Munk $F(R)$, la cual fue presentada en el capítulo previo. Este procedimiento se llevó a cabo con el objetivo de evaluar si la presencia de la zeolita HY ocasiona una alteración en la energía. Para ello, se generó un gráfico de la ecuación (4.3) en función de la energía (eV), como se ilustra en la Figura 5.3. Los valores de la energía de la banda prohibida para las distintas muestras se calcularon utilizando la ecuación (4.4), detallada en el capítulo anterior. A partir de estos resultados mostrados en la Figura 5.3, se notó que el TiO_2 – DP25 posee una energía de banda prohibida de 3.34 eV, semejante a la del material soportado 40T. Por otro lado, se evidenció que el material sintetizado mediante sol-gel mostró una energía inferior a la del TiO_2 – DP25, lo cual sugiere que puede ser activado con una menor energía. Además, se observó que la disminución en la carga de TiO_2 conlleva una reducción en

la energía de la banda prohibida, un fenómeno que está estrechamente asociado con las absorbancias de estos materiales, como se ilustra en la Figura 5.1. Esta relación puede explicarse porque una menor cantidad de óxido de titanio en la superficie de la zeolita HY implica menos interacciones con defectos o impurezas generados durante la síntesis, los cuales suelen afectar el band gap de TiO_2 . Así, al reducirse la influencia de estos defectos superficiales, también se observa una disminución en la energía de la banda prohibida.

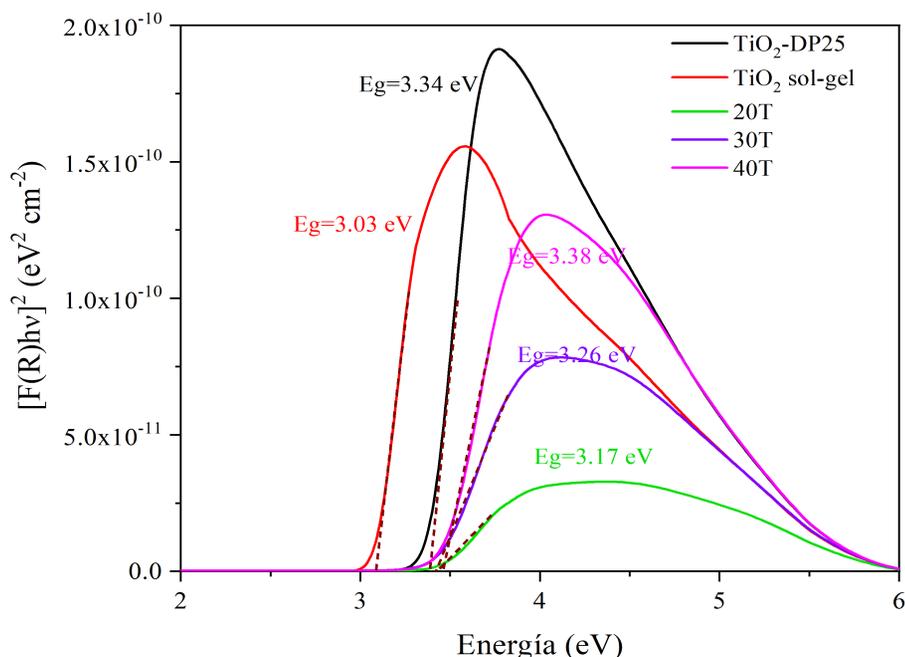


Figura 5.3: Estimación de la energía de banda prohibida mediante el método gráfico de Tauc para los materiales calcinados a 450°C.

5.1.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

En la Figura 5.4 se muestran los patrones DRX del TiO_2 – DP25, TiO_2 sol – gel y los materiales 20T, 30T y 40T calcinados a 450°C. A partir de la Figura 5.4, se puede observar que los picos característicos en $2\theta = 25.35^\circ$, 38.00° , 47.56° , 54.15° , 54.95° , 63.05° , 69.02° y 70.40° corresponden a la fase anatasa pura del cristal de óxido de titanio. Con la introducción de la zeolita HY se observaron nuevos picos en $2\theta = 15.39^\circ$, 23.24° , 30.85° y 33.49° ; Treacy & Higgins (2001) mencionan que la zeolita HY muestra picos típicos de una faujasita. Estos picos se observan tanto en la especie pura como en las que contienen óxido de titanio. Además, se puede observar que a medida que se aumenta la carga de TiO_2 , las señales características de la zeolita HY disminuyen. El tamaño del cristalito en las muestras preparadas se estimó

utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual se explicó en el capítulo anterior. En la Tabla 5.2 se muestra el tamaño del cristalito del TiO₂ en la fase anatasa para cada muestra. Se constató que tanto el TiO₂ – DP25 como el TiO₂ obtenido por el método sol-gel tienen tamaños de cristalito diferentes. Concretamente, se observó que los cristalitos del TiO₂ obtenido por el método sol-gel son la mitad del tamaño del cristalito del TiO₂ – DP25. Por otro lado, en las muestras de TiO₂ soportadas en la HY (20T, 30T y 40T), se observó que el tamaño del cristalito aumenta a medida que incrementa la cantidad de óxido de titanio. Este aumento en el tamaño del cristalito se debe a que tienden a aglomerarse. Debido a que el tamaño calculado del cristalito del TiO₂ es mayor que el diámetro de los poros o supercavidades de la zeolita HY, que tienen un diámetro aproximado de ~0.74 nm según lo reportado por Bossmann et al. (2003), el método de síntesis sólo produce cristalitos de TiO₂ ubicados en la superficie de la zeolita HY, lo cual fue mencionado por Easwaramoorthi & Natarajan (2005) en su estudio. Además, el análisis estructural también confirma que las condiciones de síntesis elegidas son más favorables para la formación de fase anatasa en medio ácido.

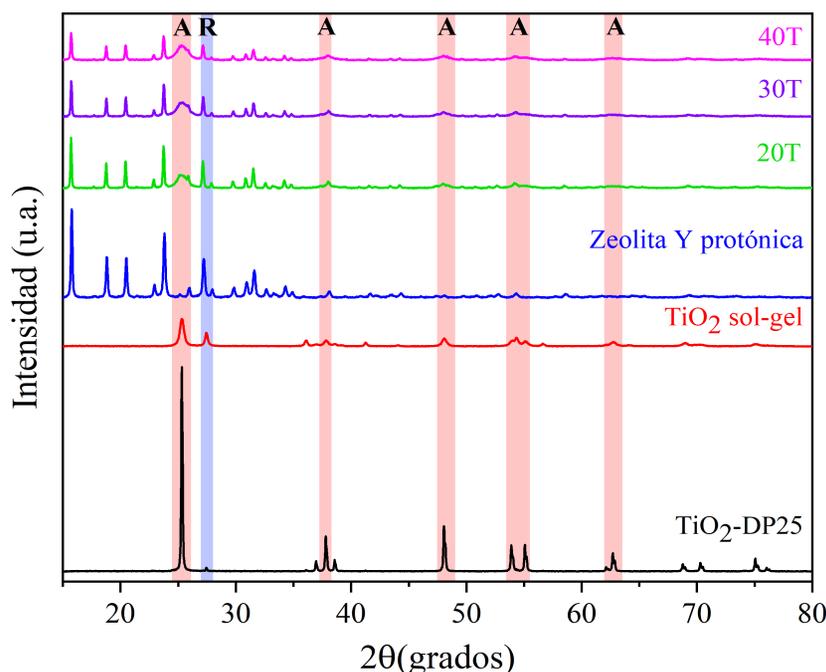


Figura 5.4: Difractogramas de rayos-X de polvos de los materiales calcinados a 450°C con sus distintas fases cristalinas.

Tabla 5.2: Tamaño de cristalito del TiO₂ en su fase anatasa calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

Material	TiO ₂ – DP25	TiO ₂ sol – gel	20T	30T	40T
Tamaño de cristalito (D nm)	62.7	32.8	20.7	22.9	24.2

5.1.3 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

El espectro RMN ^{13}C de la muestra sensibilizada con oligómeros de tiofeno 20ST se presenta en la Figura 5.5. En dicho espectro, se observan señales características a 44 ppm, 126 ppm y 144 ppm. Las señales cercanas a 144 ppm se atribuyen a carbonos ipso-cuaternarios de los oligómeros de tiofeno, según informes previos de Rivera et al. (2020) y corroborado más tarde por Suárez-Méndez et al. (2022). Según Rivera et al. (2020), la señal a 126 ppm corresponde a los carbonos unidos a hidrógeno en el anillo aromático del tiofeno y sus oligómeros. Dichas especies oligoméricas se forman dentro de los poros de la zeolita HY dado que los poros de la zeolita tienen un diámetro aproximado de 0.74 nm (Bossmann et al., 2003), mientras que el tiofeno tiene un diámetro de aproximadamente 0.58 nm. Respecto a los oligómeros de tiofeno, su tamaño puede variar dependiendo de su grado de oligomerización; sin embargo, hasta el tetratiofeno protonado se sabe que poseen un diámetro similar al del monómero, y dicha oligomerización se debe principalmente a la interacción entre el monómero de tiofeno y el sitio ácido de Brönsted. Las estructuras mencionadas se visualizan en la Figura 5.6, y se detalla su proceso de oligomerización en el Apéndice A. Este hallazgo fue corroborado nuevamente por Suárez-Méndez et al. (2022) mediante simulación en el software ChemDraw Professional 16.0. Finalmente, la señal a 44 ppm se identifica como arenos o tioles, según lo reportado por Rivera et al. (2020) y sugerido también por Chica et al. (2005). Es crucial destacar que estas especies deben ser eliminadas antes de utilizar el material en cualquier proceso para evitar posibles reacciones laterales no deseadas. Sin embargo, dentro de este proyecto no se desarrolló un procedimiento que permita eliminar dichas especies.

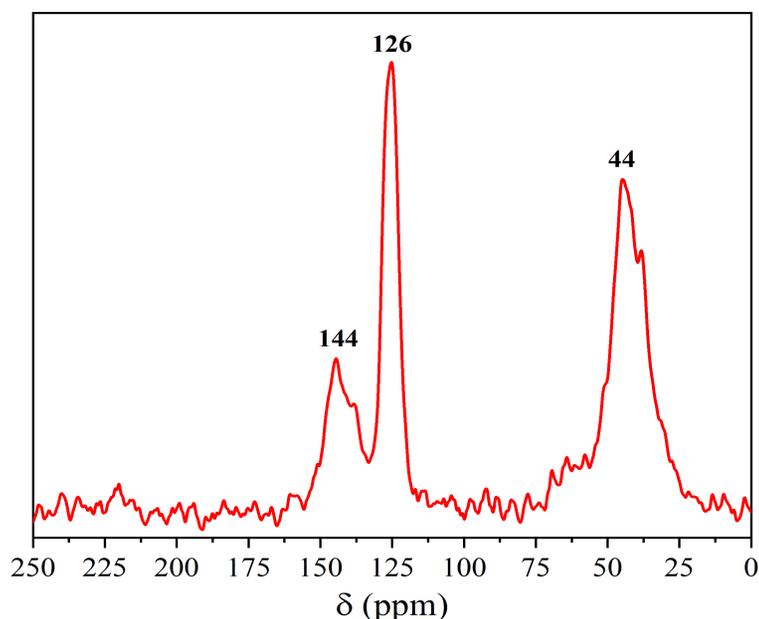


Figura 5.5: Espectro ^{13}C -RMN del material fotocatalítico 20ST.

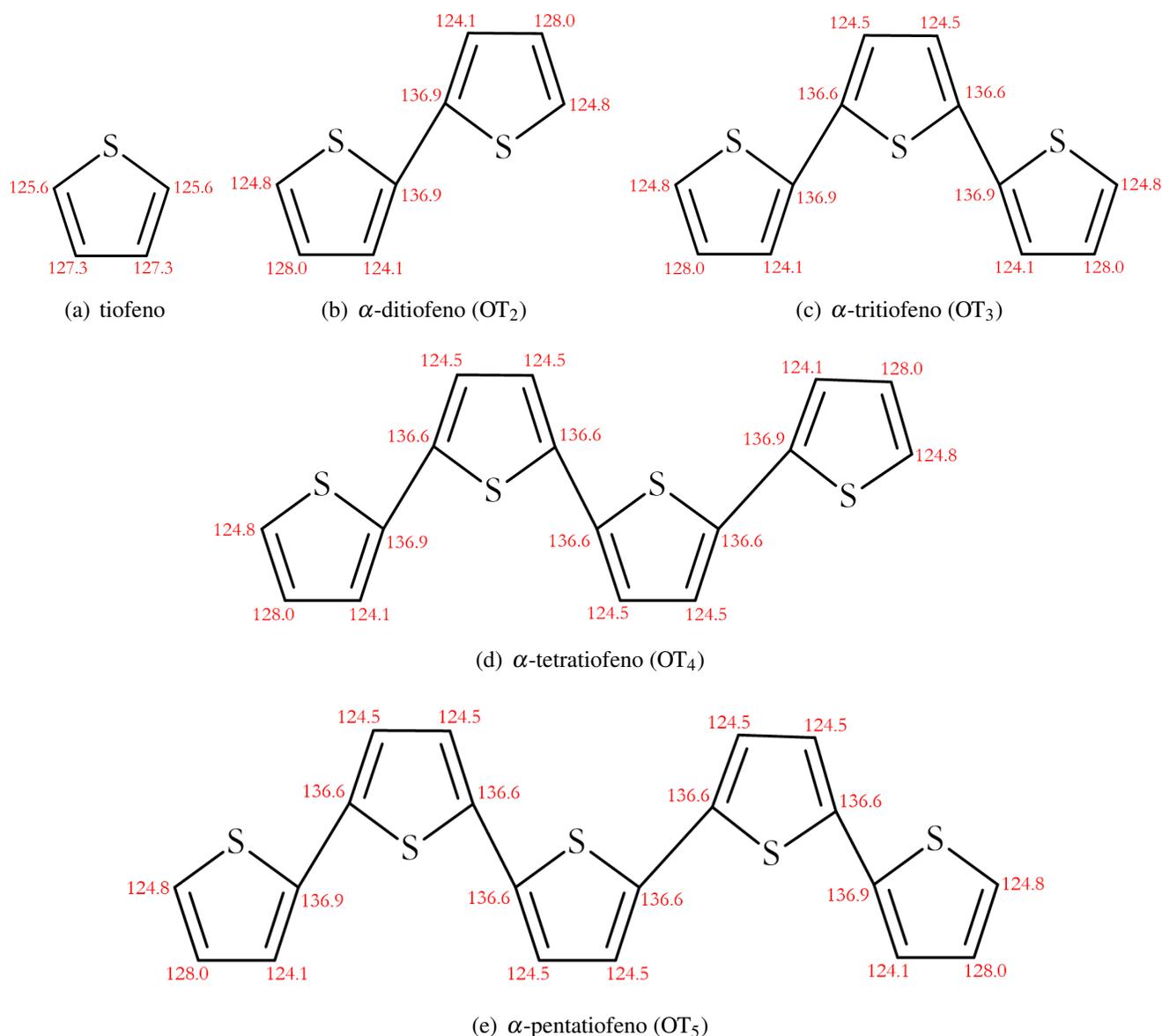


Figura 5.6: Estructura de los OT_n mediante una simulación utilizando ACD Labs 3.5 realizada por Rivera et al. (2020).

5.1.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 5.7 se observan los espectros FTIR en la región comprendida entre 4000 a 400 cm^{-1} de los materiales fotocatalíticos propuestos. Se observa una pequeña vibración en 1630 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento de grupos hidroxilo (O-H) y a la adsorción de moléculas de agua en la superficie del TiO_2 . Es importante señalar que estas señales aparecen con la misma intensidad en los materiales sinterizados (20T, 30T y 40T), indicando que la adición de óxido de titanio no promueve ningún incremento en la cantidad de agua adsorbida y de grupos hidroxilos superficiales. Mientras que

la banda que se observa en la región comprendida entre $850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ representa interacciones del tipo Ti-O-Ti y Ti-O. Por otro lado, para caracterizar la estructura vibracional de la zeolita HY y los materiales 20T, 30T y 40T, se observa una banda en la región de $1146\text{-}982\text{ cm}^{-1}$, la cual representa interacciones entre los grupos Si-O, SiO-Al y Al-OH. También se observa una vibración aproximadamente a 3410 cm^{-1} , que indica interacciones de los grupos Si-OH, Si-OH-Al y O-H proveniente del aluminosilicato. Estas bandas se observan con la misma intensidad en los diferentes materiales.

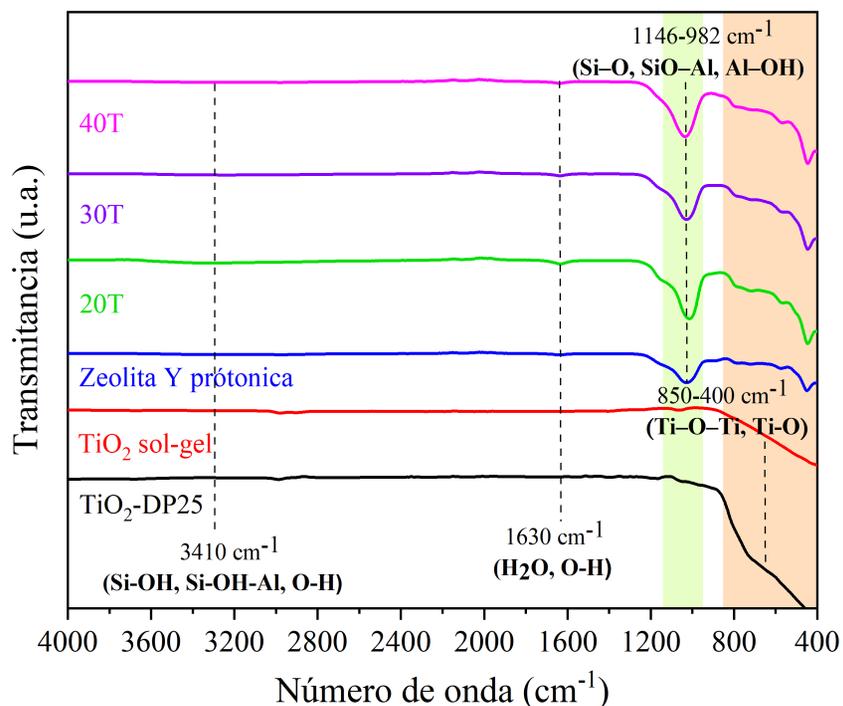


Figura 5.7: Espectro FTIR de los materiales con diferentes cargas de TiO_2 calcinados a 450°C .

5.1.5 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 5.8 se visualizan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales sintetizados (20T y 30T) y los blancos (TiO_2 – DP25 y zeolita HY). Según la clasificación de isotermas de fisisorción establecida por la IUPAC, los materiales sintetizados (20T y 30T) exhiben isotermas de adsorción-desorción que combinan características de tipo I y tipo IV. Estas isotermas inician la adsorción a volúmenes elevados y muestran una notable cantidad de nitrógeno adsorbido a altas presiones relativas. Ambas isotermas presentan una histéresis tipo H3 según la clasificación IUPAC, indicativa de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas con poros de tamaño y forma no uniforme. En el caso de los materiales soportados, se infiere que la adsorción del gas ocurre en sólidos mesoporosos, con un ancho de poro promedio de 2-50 nm. En contraste, los blancos TiO_2 – DP25 y la zeolita HY

exhiben características correspondientes a isothermas tipo I, donde la adsorción comienza a volúmenes muy cercanos a cero. En el caso del óxido de titanio comercial ($\text{TiO}_2 - \text{DP25}$), esto puede deberse a restricciones de difusión y efectos de aglomerados, lo que reduce el área superficial efectiva disponible para la adsorción. En cuanto a la zeolita, debido a su estructura microporosa y alta afinidad inicial por el adsorbato, se produce un llenado rápido de los microporos. En este contexto, se infiere que la adsorción del gas tiene lugar en sólidos microporosos, con un ancho de poro promedio de menos de 2 nm. Además, ambas isothermas presentan un bucle de histéresis tipo H4, lo que indica que la adsorción y desorción son prácticamente horizontales y paralelas en un amplio rango de presión relativa.

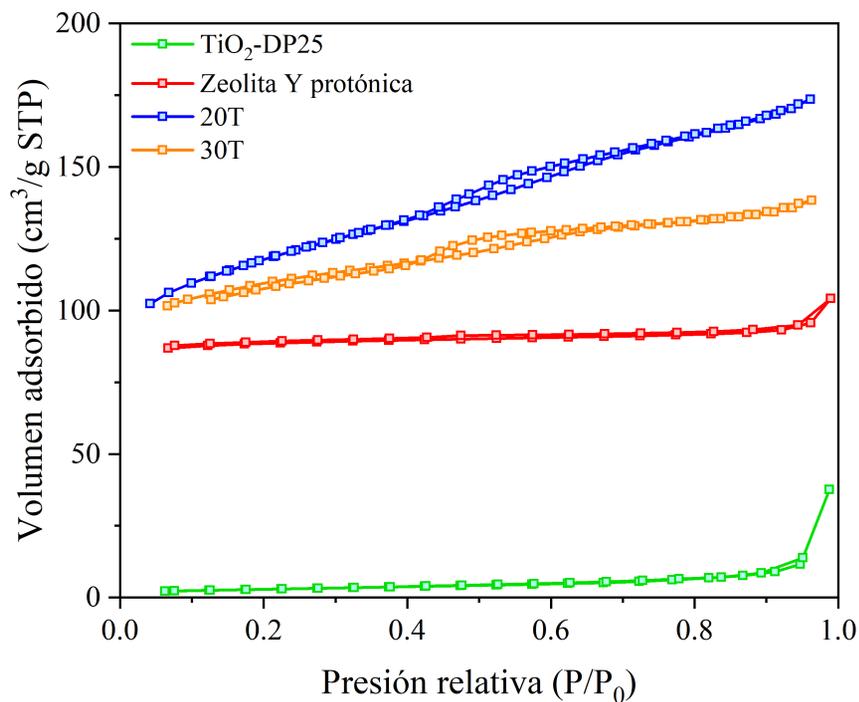


Figura 5.8: Isothermas de adsorción-desorción de los materiales $\text{TiO}_2 - \text{DP25}$, zeolita HY, 20T y 30T.

En la Tabla 5.3 se presentan los datos del área superficial específica y el volumen promedio de poro de los materiales utilizando la técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET). La tabla indica un aumento en el área superficial al comparar la zeolita HY con los materiales sintetizados (20T y 30T). La zeolita muestra un área superficial de $255 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que los materiales sintetizados 20T y 30T tienen áreas de 437 y $304 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Esto puede explicarse por la incorporación de óxido de titanio en la superficie de la zeolita, lo que incrementa el área superficial a medida que se reduce la cantidad de óxido de titanio, como se evidencia en la Figura 5.9. Sin embargo, no hay una relación directa, ya que el material 30T tiene un área superficial menor que el 20T. Además, se observa que el volumen promedio de poro disminuye a medida que aumenta la cantidad de óxido de titanio soportado en la zeolita HY. Esto

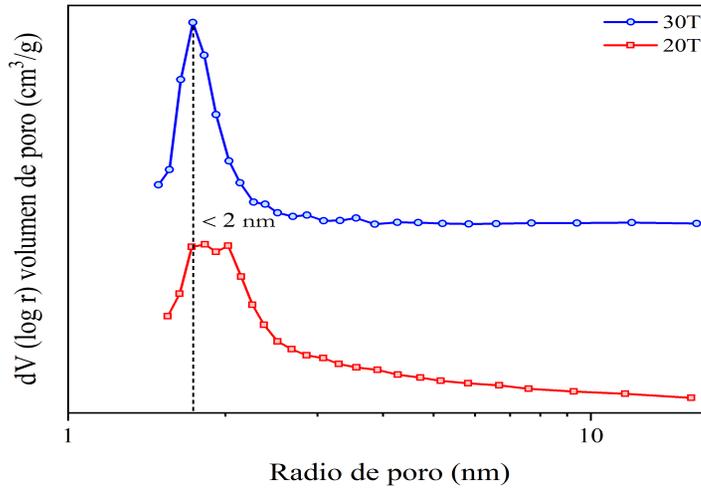


Figura 5.10: Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales 20T y 30T utilizando el método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).

5.1.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 5.11, se observa el espectro XPS correspondiente a la muestra 20ST, confirmando la presencia de elementos como O, Ti, C, S, Si y Al. Se calcularon los porcentajes atómicos a partir del espectro XPS general, obteniendo un 42.25% para O, 28.94% para C, 6.25% para Ti, 6.04% para S, 11.88% para Si y 4.64% para Al. Se observó que la relación Si/Al se acerca a 3, lo cual concuerda con lo esperado dada la composición de la zeolita comercial propuesta.

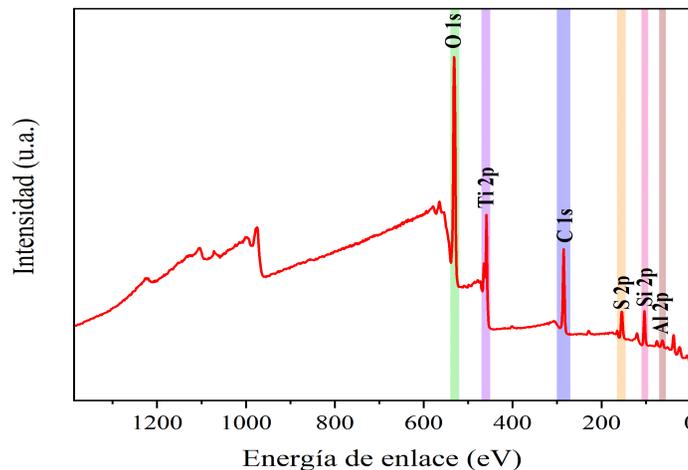


Figura 5.11: Espectro XPS general del material 20ST.

En la Figura 5.12 se presenta la deconvolución de los espectros XPS correspondientes a los niveles centrales del material 20ST. Se identificaron las especies relacionadas con cada nivel mediante el uso de la base de datos Lasurface y del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés). Al realizar la deconvolución del nivel C1s, como se aprecia en la Figura 5.12(a), se detectaron las especies C-C, Ti/SiC y SiC a 282.82, 283.17 y 281.62 eV, respectivamente. Esto está relacionado principalmente con el TiO₂ y la superficie de la zeolita HY.

En el caso del nivel O1s, mostrado en la Figura 5.12(b), se detectaron señales correspondientes a Si-O, Ti-O y vacancias de oxígeno a 531.82, 529.72 y 527.66 eV, respectivamente. La presencia de enlaces Si-O y Ti-O también fue corroborada mediante análisis de espectroscopía infrarroja. Las vacancias de oxígeno podrían desempeñar un papel crucial en la formación de estados localizados y servir como sitios de adsorción para moléculas donadoras de electrones (Carballo, 2018). Estas vacancias se conservan debido a la alta difusión de grupos hidroxilo en la superficie, facilitada por el TiO₂, lo cual también se corroboró mediante espectroscopía infrarroja, contribuyendo a la estabilización de la estructura de TiO₂.

Los componentes gaussianos de Ti2p muestran dos picos de dobletes, Ti2p_{1/2} y Ti2p_{3/2}, a 464.12 y 458.37 eV, respectivamente, como se ilustra en la Figura 5.12(c). Estos picos corresponden a la especie TiO₂, donde el titanio se encuentra en un estado de oxidación Ti⁴⁺. En el espectro S2p mostrado en la Figura 5.12(d), se observa un pico en 2p_{1/2} a 164.47 eV, que corresponde al azufre en su estado elemental, y otro pico a 163.21 eV que se atribuye a especies S-C. Esto confirma la presencia de azufre proveniente del tiofeno en la superficie del material.

En el espectro Si2p presentado en la Figura 5.12(e), se encontró que está vinculado a compuestos como Si-O a 103.62 eV, así como a compuestos de tipo Si-OH y Si-C a 102.77 y 101.52 eV, respectivamente. Esto está directamente relacionado con la zeolita Y protónica y el óxido de titanio, lo cual se había confirmado previamente mediante espectroscopía infrarroja. Por último, en el nivel Al2p se identificó Al-OH a 75.67 eV, junto con Al-O a 74.51 eV, originados en la zeolita al ser un aluminosilicato, tal como se muestra en la Figura 5.12(f).

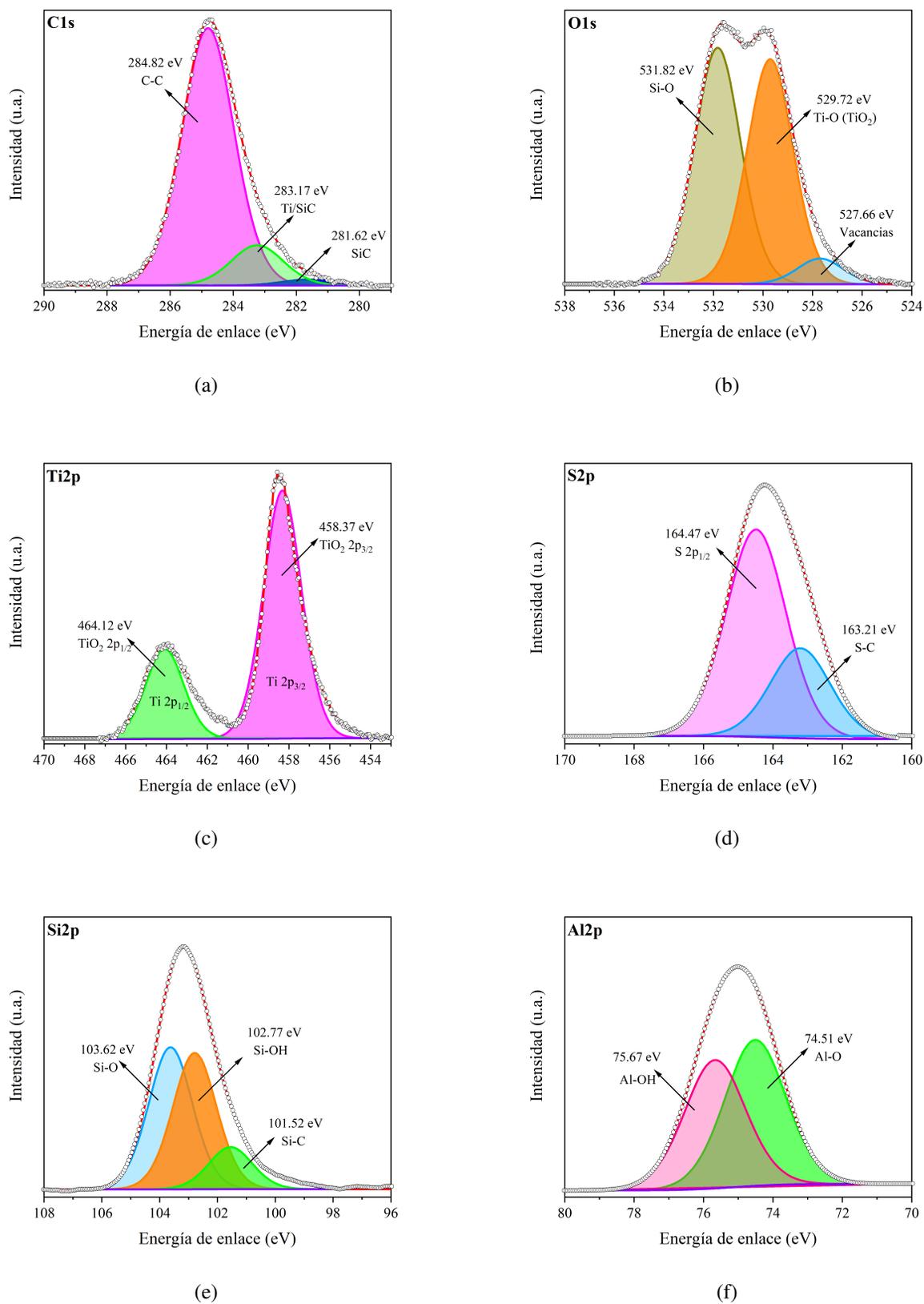


Figura 5.12: Espectros XPS de alta resolución de: (a) C1s, (b) O1s, (c) Ti2p, (d) S2p, (e) Si2p y (f) Al2p del material 20ST.

5.1.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La Figura 5.13 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales sensibilizados 20ST, 30ST y 40ST. En todos los casos, se observan variaciones en el tamaño de las partículas, especialmente al observar las imágenes con una magnificación de 200x y 800x. Al aumentar la magnificación a 25000x, se distinguen partículas esféricas no uniformes, compuestas principalmente por hojuelas y aglomerados de óxido de titanio. Estas características pueden atribuirse principalmente al método de síntesis propuesto.

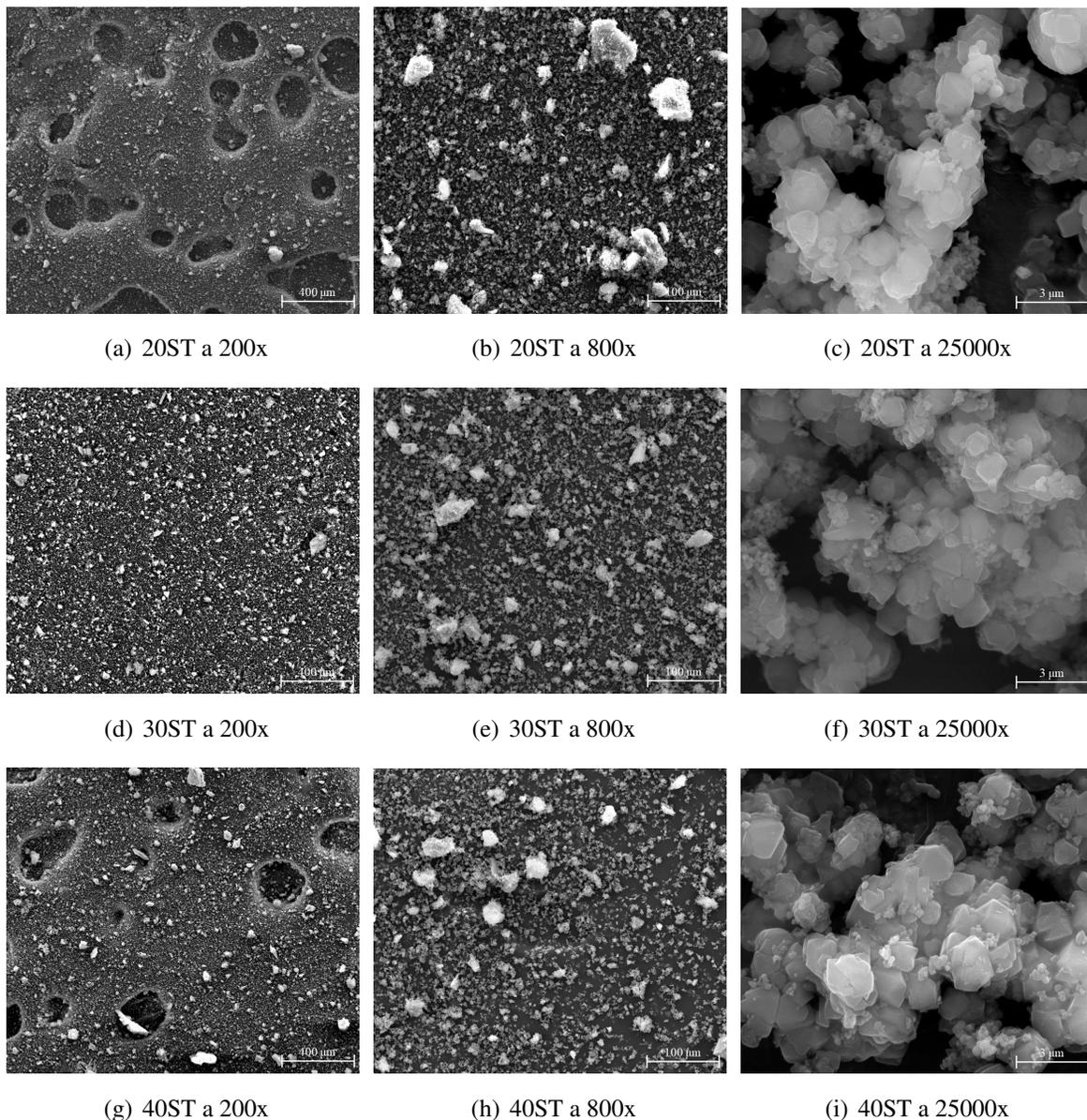


Figura 5.13: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los materiales 20ST, 30ST y 40ST con magnificaciones de 200x, 800x y 25000x.

Para determinar el tamaño promedio de las partículas, se realizaron mediciones utilizando la imagen con magnificación de 800x, y se elaboró un gráfico de distribución del tamaño de partícula para cada caso, los cuales se presentan en la Figura 5.14. Al analizar detenidamente las imágenes, se identificaron tamaños promedio de partículas alrededor de 8-10 μm para el TiO_2 . Tras la modificación del material mediante la adición de óxido de titanio, se observa un decrecimiento en la probabilidad de formación de aglomerados de partículas, junto con la presencia de partículas dispersas de mayor tamaño. Por consiguiente, los sólidos con un 40% de óxido de titanio están compuestos principalmente por partículas más pequeñas; sin embargo, este cambio no es muy significativo en comparación con los otros materiales.

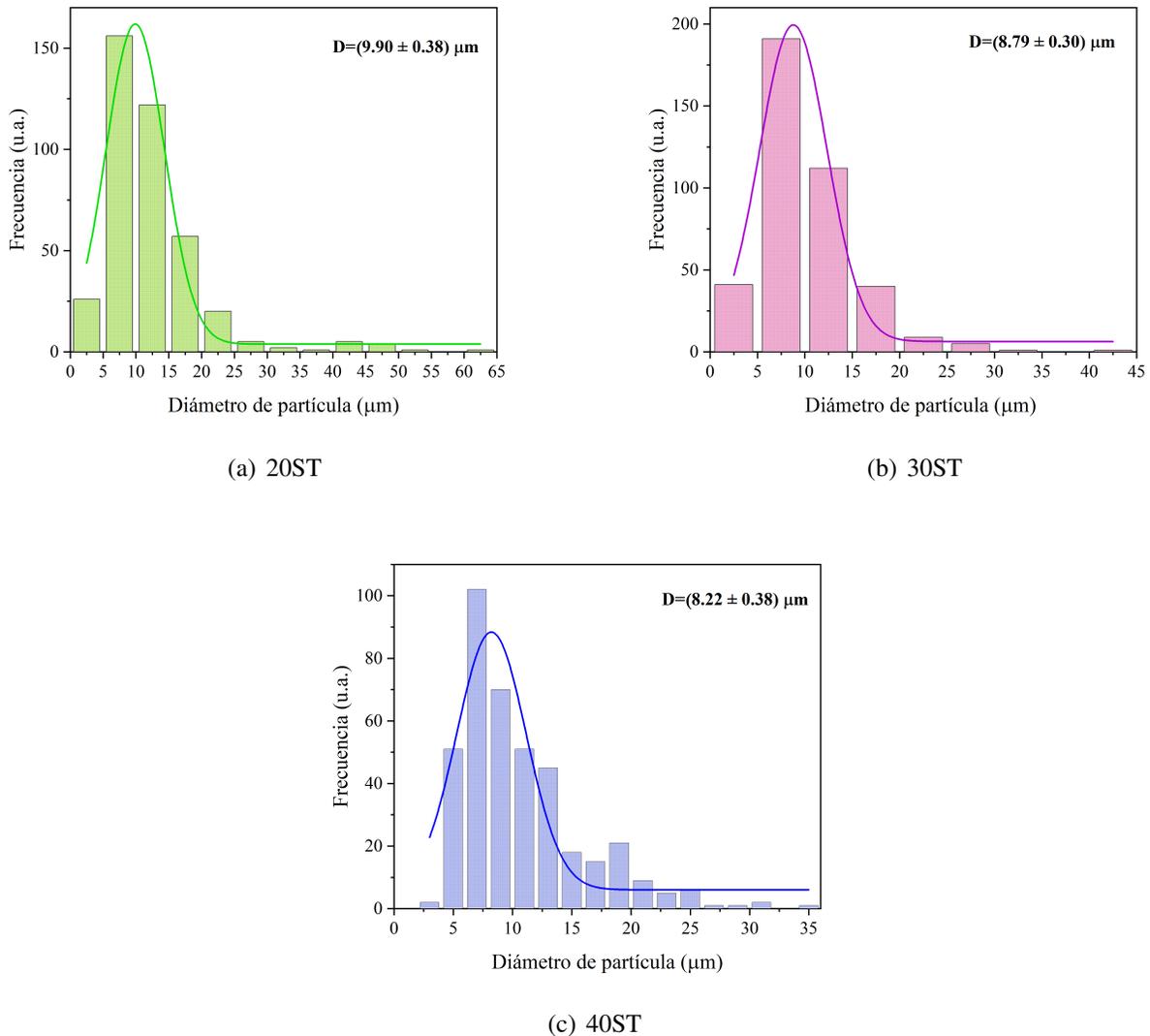


Figura 5.14: Histograma de la distribución de tamaño de partícula del TiO_2 .

Con el fin de analizar la distribución elemental superficial, se realizó un análisis elemental EDS mediante microscopía electrónica de barrido en los materiales 20ST y 40ST. Los porcentajes atómicos

de los elementos O, C, Si, Al, S, N y Na obtenidos mediante esta técnica se representaron en un gráfico, como se muestra en la Figura 5.15, con el fin de facilitar su interpretación. En dicho gráfico se observa que el elemento O está presente en un 43.42% y 42.83% en los materiales 20ST y 40ST, respectivamente. Se observa un leve aumento en el porcentaje atómico de S con la incorporación de tiofeno, pasando del 1.43% en 20ST al 2.06% en 40ST, lo cual puede atribuirse a la interacción entre la zeolita HY los oligómeros de tiofeno. Por otro lado, el porcentaje de C tiende a disminuir de un 40.08% en 20ST a un 38.28% en 40ST, debido a la disminución del volumen promedio de poro y del área superficial, lo que limita la entrada de tiofeno al material. En relación al porcentaje atómico de Si y Al en los materiales, se observa una proporción cercana a 3, como era de esperarse debido a la composición de la zeolita comercial, confirmada también mediante XPS. Por último, se detectaron trazas de N y Na asociadas a los iones nitruros y cationes de sodio remanentes de los precursores utilizados, siendo más prominentes en la muestra 40ST en términos de porcentaje atómico.

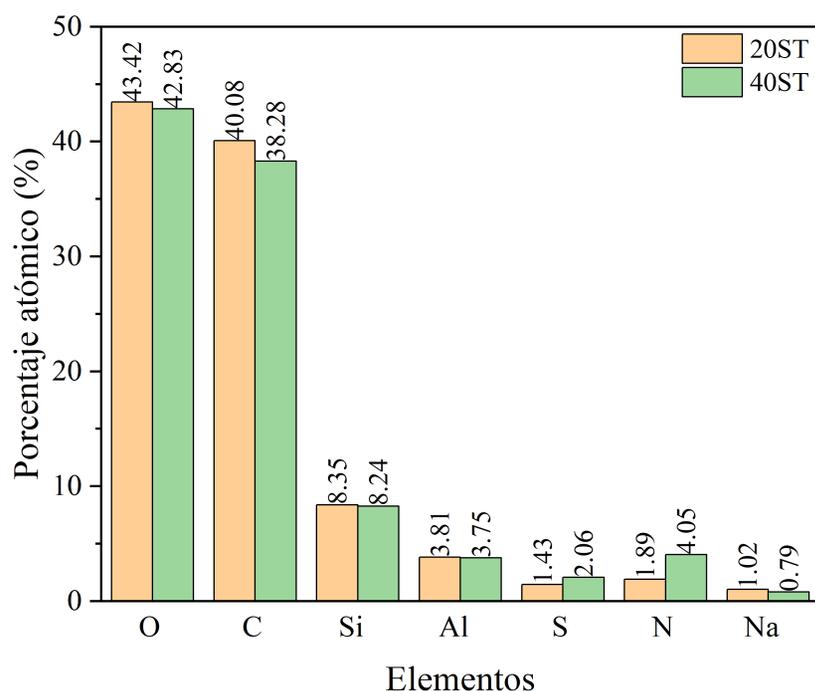


Figura 5.15: Porcentaje atómico de los elementos presentes en los materiales 20ST y 40ST obtenidos mediante el análisis SEM-EDS.

NOTA: La ausencia de datos del elemento Ti se debe a dificultades técnicas del equipo de medición, por lo tanto, no se presentan resultados para este elemento.

5.2 Evaluación fotocatalítica

5.2.1 Degradación fotocatalítica de índigo carmín

Como resultado, luego de la síntesis y caracterización fisicoquímica de los materiales, se realizaron pruebas de fotodegradación de índigo carmín (IC) utilizando la **Configuración 1** del fotorreactor. La Figura 5.16 muestra los perfiles de concentración de IC al degradar 25 ppm con distintos materiales bajo irradiación con luz UV-A, empleando 100 ppm de fotocatalizador en cada reacción. Durante el período de adsorción, los sólidos muestran niveles mínimos de adsorción. No obstante, la concentración de IC en la fase líquida fue inferior en el material 30ST en comparación con el TiO_2 – DP25, el TiO_2 sol-gel y la zeolita, indicando una mayor capacidad de adsorción de IC por parte de dicho material. Este fenómeno se atribuyó al incremento en el área superficial de los materiales con la zeolita HY, que puede ser aproximadamente veinte veces mayor que la del TiO_2 – DP25 y disminuye al aumentar la carga de TiO_2 soportado en la zeolita (Hsien et al., 2001). Tras el período de oscuridad, la concentración de IC cuando se puso en contacto con la zeolita HY se mantuvo constante, indicando ausencia de degradación. En contraste, el material 30ST logró degradar casi por completo el IC a $t=300$ min, mientras que el TiO_2 – DP25 y el TiO_2 sol-gel lograron una degradación del 80% a $t=360$ min. El $\text{Fe} : \text{TiO}_2$ mostró una degradación baja, superior al 20%. Este material, sinterizado por Gómez-Llanos et al. (2021), se evaluó por su capacidad fotocatalítica al estar dopado con un metal. En cuanto a la fotólisis, la concentración de IC permaneció invariable, confirmando que la fotocatálisis es responsable de la degradación del contaminante.

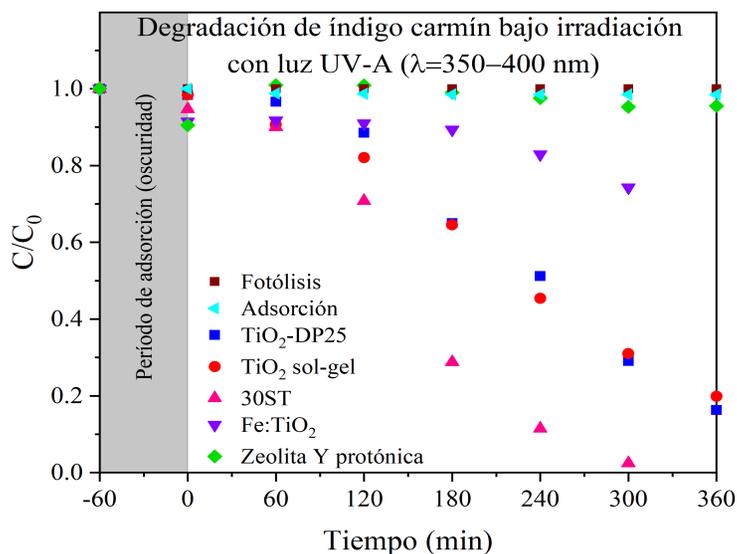


Figura 5.16: Degradación fotocatalítica de índigo carmín con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-A.

La Figura 5.17 muestra los perfiles de concentración de IC al degradar 25 ppm con distintos materiales bajo irradiación con luz visible, empleando 100 ppm de fotocatalizador en cada reacción. Se evidencia que durante el período de adsorción, los sólidos muestran niveles mínimos de adsorción. No obstante, la concentración de IC en la fase líquida fue inferior para el material 40ST en comparación con el TiO_2 – DP25, indicando una mayor capacidad de adsorción de IC por parte de dicho material. En lo que respecta a la fotólisis, es evidente que el perfil de concentración permanece invariable a lo largo del tiempo, lo que garantiza que la fotocatalisis es el proceso responsable de la degradación del contaminante. Después del período de adsorción, se puede observar que el material 40ST logró degradar el IC casi en su totalidad a $t=360$ min, mientras que el óxido de titanio comercial (TiO_2 – DP25) permanece casi constante a lo largo del tiempo, logrando degradar aproximadamente un 2% del IC. En este sentido, se puede observar que el material sensibilizado con OT_n^+ presenta un mayor porcentaje de degradación en comparación con el blanco.

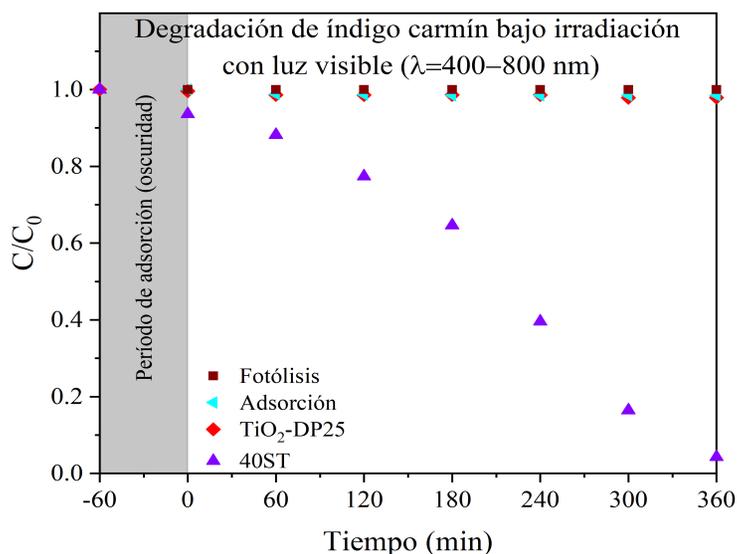


Figura 5.17: Degradación fotocatalítica de índigo carmín con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz visible.

5.2.2 Degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol

Hasta el momento, se ha observado que los catalizadores que muestran una mayor actividad fotocatalítica son aquellos materiales sensibilizados que se exponen tanto a la luz visible como a la UV-A. Por otro lado, el TiO_2 – DP25 muestra una buena actividad fotocatalítica cuando se utiliza luz UV-A, como se esperaba. Estos materiales fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de fenol y 4-clorofenol (4CF) utilizando la **Configuración 1** del fotorreactor propuesto.

En las Figuras 5.18(a) y 5.18(b) se muestran los perfiles de concentración del 4-CF al degradar 25 ppm bajo irradiación con luz UV-A y visible, respectivamente, utilizando 100 ppm de fotocatalizador. Durante el proceso de adsorción, los sólidos mostraron niveles mínimos de adsorción. Después del período de oscuridad, los materiales como el 30ST y 40ST, irradiados con luz UV-A, degradaron el 4-CF en un 5% y 10%, respectivamente, siendo el 40ST el más efectivo. Comparativamente, el blanco de TiO_2 – DP25 degradó casi un 50%, posiblemente debido al tamaño de partícula y área superficial. Los materiales sensibilizados con luz visible también mostraron degradaciones bajas (alrededor del 10%), similares a las obtenidas con luz UV-A, destacándose el material 20ST por su mejor actividad fotocatalítica debido a una menor carga de óxido de titanio. Respecto al fenol (Figura 5.18(c)), el blanco de TiO_2 – DP25 exhibió una actividad fotocatalítica superior al 20%, mientras que el material 20ST solo logró aproximadamente un 15%. Este estudio sugiere que las bajas tasas de degradación de fenol y 4-clorofenol pueden deberse a la potencia de la fuente de luz. Sin embargo, se sabe que estas moléculas tienen estructuras químicas más estables debido a los anillos bencénicos, lo que hace que no reaccionen tan fácilmente con los radicales hidroxilo en comparación con los colorantes, dificultando su degradación. Asimismo, la degradación de los fenoles puede producir subproductos tóxicos intermedios que también deben ser descompuestos, añadiendo un nivel adicional de complejidad al proceso de tratamiento.

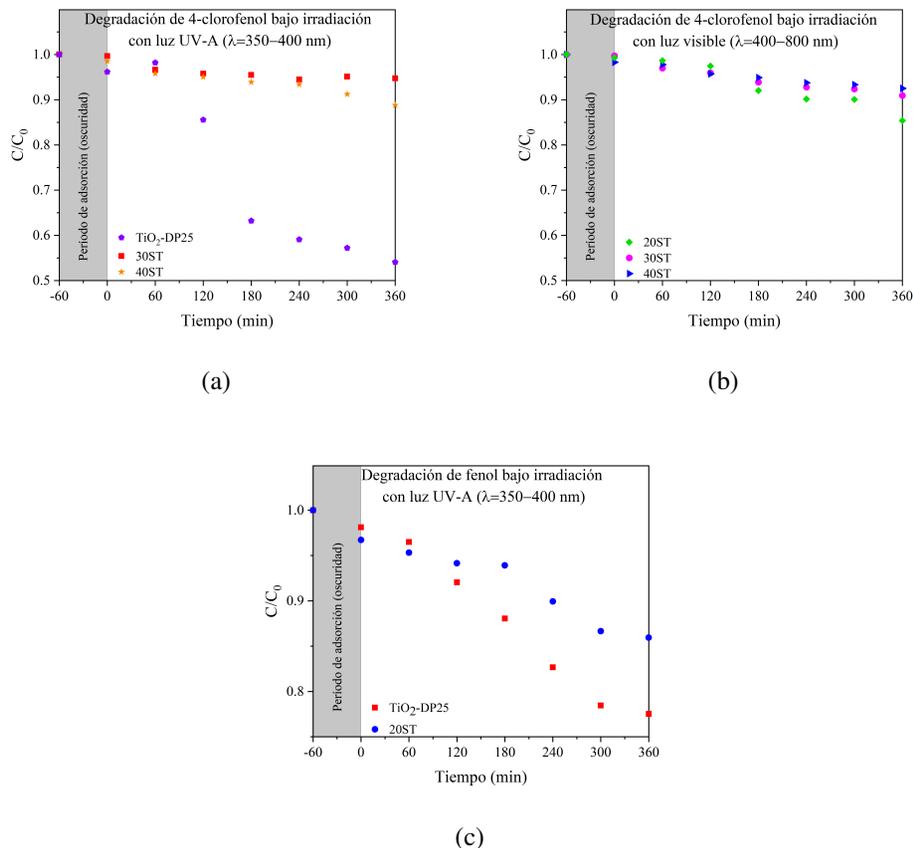


Figura 5.18: Degradación fotocatalítica de a) 4-clorofenol bajo luz UV-A, b) 4-clorofenol bajo luz visible y c) fenol bajo luz UV-A con diferentes fotocatalizadores.

5.2.3 Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol

Se realizaron pruebas de fotodegradación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) utilizando la **Configuración 2** del fotorreactor propuesto. En la Figura 5.19 se presentan los perfiles de concentraciones de 2,4-DCF obtenidos al degradar 50 ppm con los diferentes materiales bajo irradiación con una lámpara UV de mercurio Pen-Ray que emitía 2.5 mW/cm^2 a 254 nm . Para cada una de las reacciones se utilizaron 250 ppm de fotocatalizador. Tras el proceso de adsorción, se observa que los sólidos muestran niveles mínimos de adsorción, alcanzando el equilibrio después de una hora en oscuridad, como se aprecia en el perfil de adsorción del material 20ST. Posterior al periodo de oscuridad, el material 20ST logró degradar completamente el 2,4-DCF a $t=360 \text{ min}$. Al examinar el perfil de concentración generado por la fotólisis, se destaca un fuerte impacto de la lámpara en la degradación de esta molécula, con una descomposición de casi un 90% a $t=360 \text{ min}$; este fenómeno también se observa en el TiO_2 – DP25, el sol-gel y el material 20T sin sensibilizar. De estos resultados se infiere que los oligómeros de tiofeno tiene un papel significativo en la degradación, al facilitar la descomposición total de la molécula.

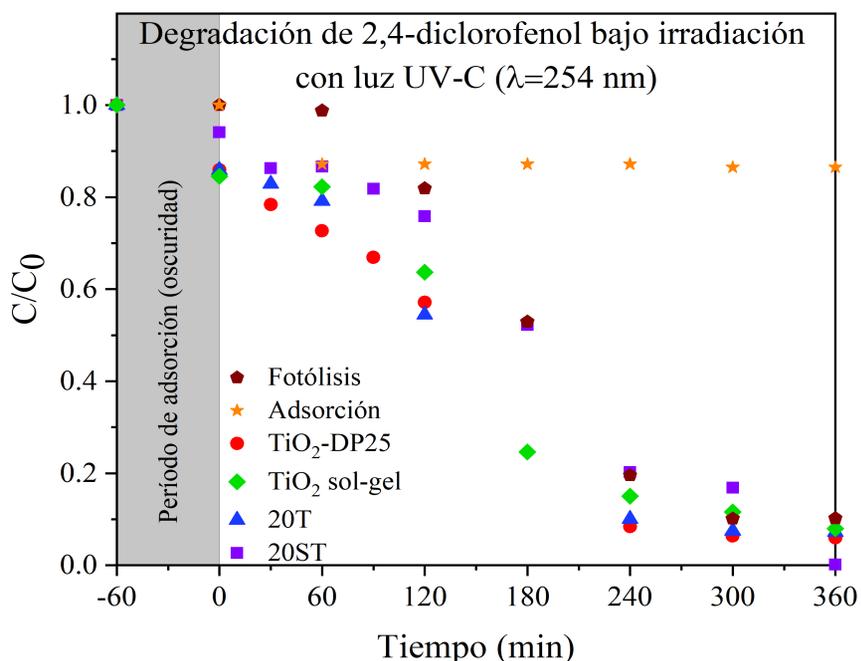


Figura 5.19: Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.

Con el objetivo de conocer el grado de mineralización, se llevó a cabo un estudio de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés). Los porcentajes de mineralización del 2,4-DCF se presentan en la Figura 5.20. Se evidencia una disparidad entre la degradación y la mineralización, dado que a pesar de

que el material 20ST logró degradar por completo la molécula, la mineralización muestra un porcentaje del 41.45%, indicando la presencia de moléculas intermediarias o subproductos. Este fenómeno también podría atribuirse a la presencia de arenos o tioles, mencionados en la caracterización por RMN ^{13}C , que no fueron eliminados durante la síntesis del material y se consideran como contaminantes. En cuanto a los oligómeros de tiofeno, no se puede considerar que afecten, dado que poseen estabilidad química dentro del soporte zeolítico. Por otro lado, se destaca que la fotólisis impacta en la mineralización del contaminante, aunque se observa que tanto el TiO_2 – DP25 como el TiO_2 sol-gel presentan interferencias para activarse adecuadamente, ya que el porcentaje de mineralización es inferior al de la fotólisis. Por último, se resalta que el material 20T mostró un porcentaje de mineralización de hasta un 80%, confirmando su eficacia como fotocatalizador superior en este estudio en comparación con el 20ST. Dichas dificultades de activación pueden deberse a lo mencionado anteriormente.

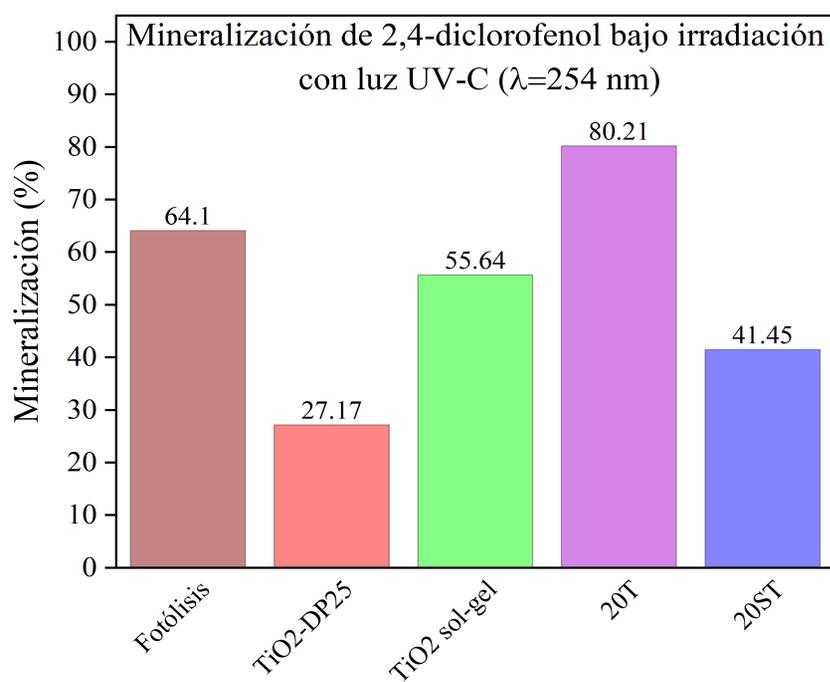


Figura 5.20: Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con luz UV-C tras 360 minutos de reacción.

Para analizar la degradación del 2,4-diclorofenol bajo la exposición a luz visible, se llevaron a cabo pruebas de fotodegradación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) utilizando la **Configuración 3** del fotorreactor propuesto. En la Figura 5.21 se presentan los perfiles de concentración de 2,4-DCF al degradar 50 ppm utilizando diversos materiales. Para la iluminación, se empleó un LED de 100 W ubicado en la parte superior de la solución, y LEDs de 1 W colocados alrededor del reactor, los cuales emiten luz en un rango de longitudes de onda de 400-800 nm. Para cada una de las reacciones se emplearon 250

ppm de fotocatalizador. Después del proceso de adsorción, se nota que los sólidos presentan niveles mínimos de adsorción, siendo el TiO_2 – DP25 y el 20T los materiales que mayor cantidad de 2,4-DCF adsorbieron. Una vez alcanzado el equilibrio, se observa que todos los materiales, tanto los blancos como los sintetizados, muestran una degradación de aproximadamente un 65% a $t=360$ min. Al analizar el perfil de concentración generado por la fotólisis, se destaca que es muy similar al obtenido durante la fotocatalisis, lo que sugiere que la lámpara por sí sola tiene un impacto significativo en la degradación del 2,4-DCF.

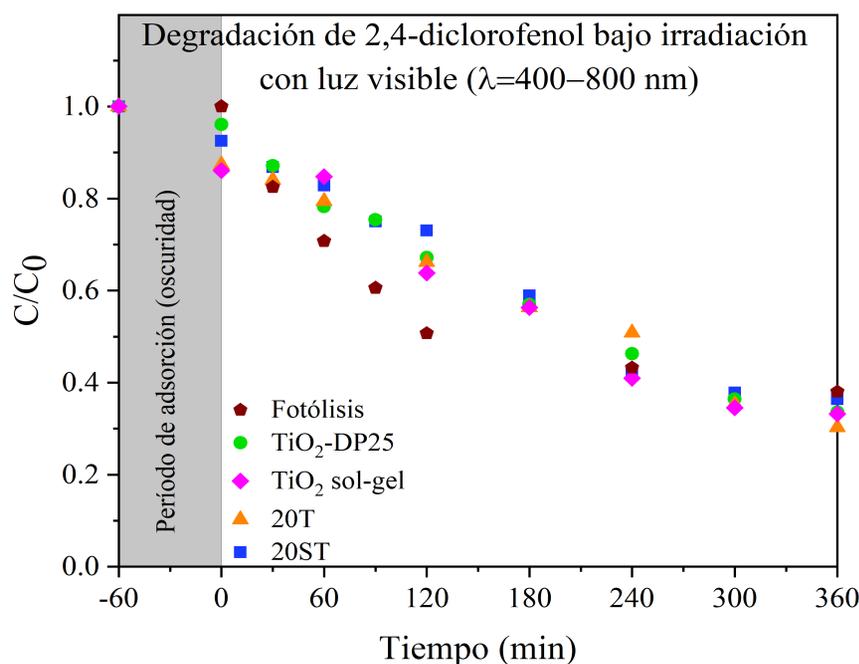


Figura 5.21: Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz visible.

Los porcentajes de mineralización del 2,4-DCF bajo irradiación con luz visible se muestran en la Figura 5.22. En este escenario, se notó que a pesar de que los perfiles de concentración en la degradación eran similares para todos los fotocatalizadores, se presentan diferencias entre la degradación y la mineralización. El material 20ST muestra un nivel de mineralización del 64.10%. Es interesante observar que el oligómero de tiofeno tiene un impacto significativo cuando es expuesto a luz visible, ya que bajo luz UV mostró una menor mineralización. En el caso del TiO_2 sol-gel, el porcentaje de mineralización es muy similar al del material 20ST. Por otro lado, se destaca que en este caso la fotólisis afecta significativamente la mineralización del contaminante, logrando una mineralización del 37.97%, la mitad de lo obtenido con la lámpara de mercurio Pen-Ray. El TiO_2 – DP25 presenta dificultades para activarse adecuadamente, lo que se refleja en un menor porcentaje de mineralización en comparación con la fotólisis. Por último,

se enfatiza que el material 20T logró una mineralización del 82.69%, reafirmando su eficacia como fotocatalizador, como se observó previamente utilizando luz UV-C en comparación con el material 20ST. Esto se atribuye principalmente a las especies no deseadas formadas mediante la oligomerización.

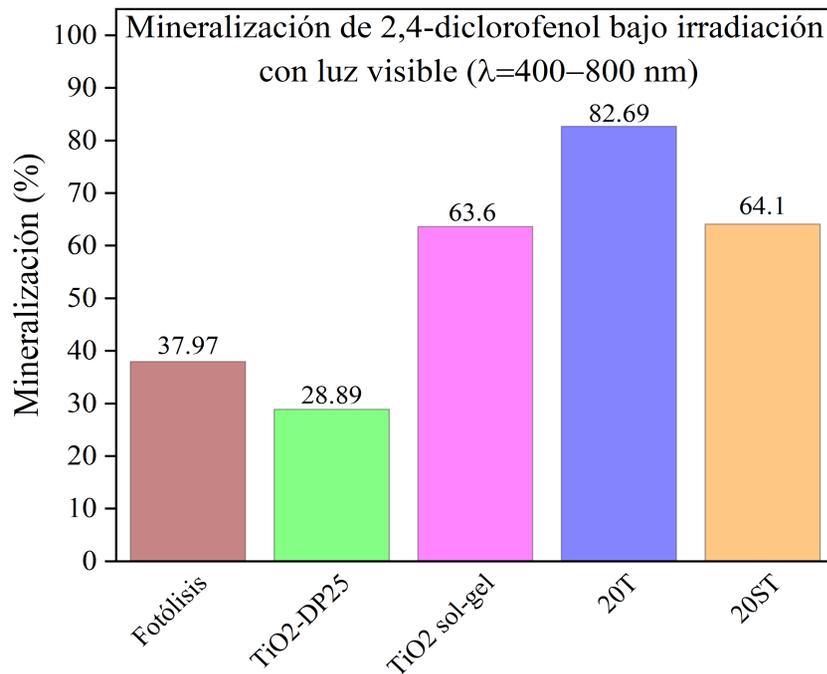
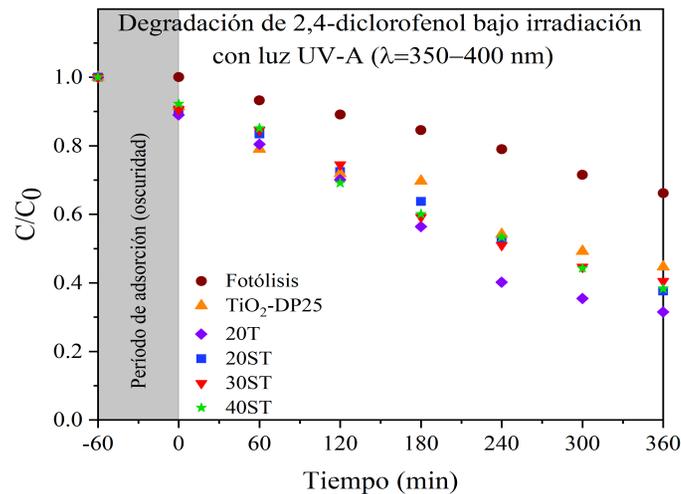


Figura 5.22: Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con luz visible tras 360 minutos de reacción.

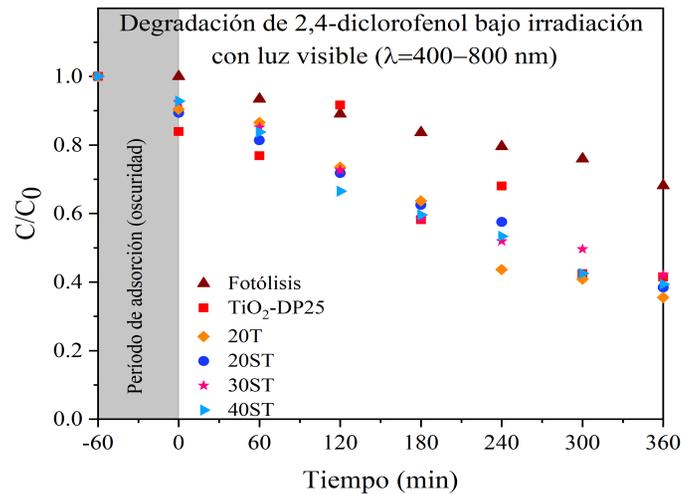
Finalmente, tras revisar los resultados anteriores y notar la considerable influencia de la fotólisis en la degradación y mineralización del 2,4-diclorofenol, se decidió emplear una configuración que redujera al mínimo la fotólisis. Esto asegura que los resultados sean atribuibles únicamente al mecanismo de fotocatalisis y no a la acción directa de la luz. Si la fotólisis tuviera un impacto significativo en la degradación de la molécula modelo, sería difícil evaluar la verdadera eficacia del fotocatalizador. Para ello, se realizaron pruebas de fotodegradación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) utilizando la **Configuración 4** del fotorreactor propuesto, que emplea LEDs de 1 W alrededor del reactor para emitir luz UV-A o visible. En las Figuras 5.23(a) y 5.23(b) se presentan los perfiles de concentración de 2,4-DCF obtenidos al degradar 50 ppm con diferentes materiales bajo luz UV-A y visible, respectivamente, utilizando 250 ppm de fotocatalizador en cada reacción. Se observó que la fotólisis, tanto con luz UV-A como visible, tiene un impacto insignificante en la degradación del contaminante, siendo de alrededor del 30%.

En lo que respecta a la fotocatalisis, se observó que el blanco de TiO₂ – DP25 muestra un comportamiento similar bajo ambos tipos de luz, al igual que los materiales sensibilizados 20ST, 30ST y 40ST,

alcanzando una degradación cercana al 60% del 2,4-DCF. Por otro lado, el material 20T destaca por su rendimiento superior, logrando hasta un 65% de degradación con luz UV-A. Esta ventaja puede atribuirse principalmente a su mayor área superficial y menor carga de óxido de titanio, lo que reduce la aglomeración de las partículas de TiO_2 y garantiza una mejor dispersión de las mismas en la zeolita HY. En el caso de los materiales sensibilizados, se ha observado que el oligómero permite la activación en áreas donde el semiconductor no absorbe energía, y bajo luz UV-A, este oligómero no es capaz de transferir electrones a la banda de conducción del TiO_2 . Con luz visible, los perfiles de degradación son similares para materiales sensibilizados y no sensibilizados.



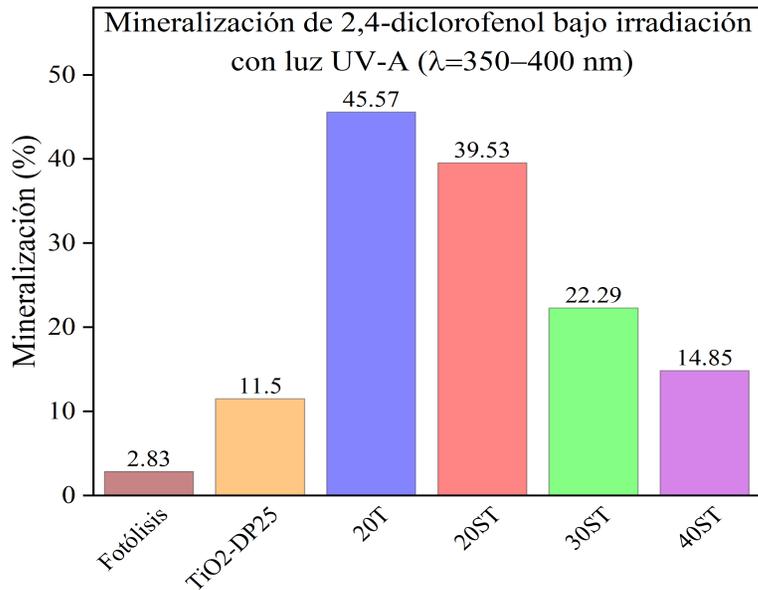
(a) Irradiación con luz UV-A



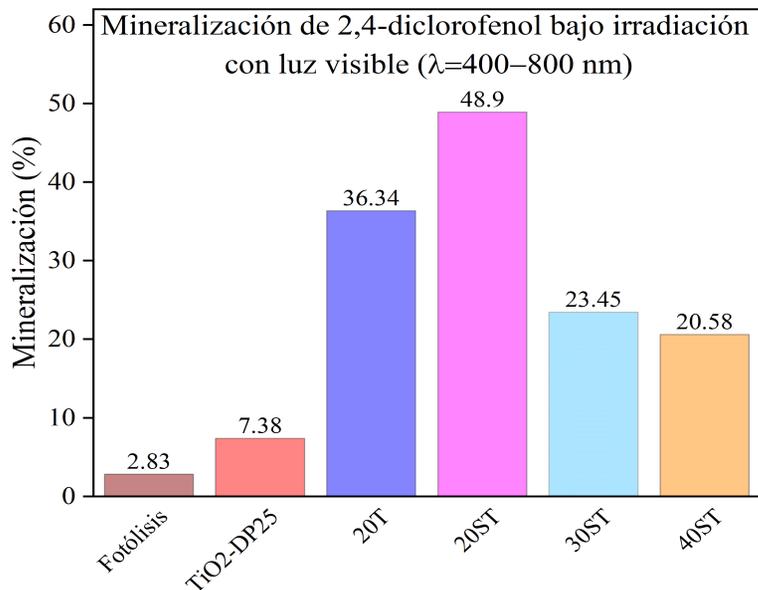
(b) Irradiación con luz visible

Figura 5.23: Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con LEDs.

Además, se evaluó el nivel de mineralización de la molécula mediante un análisis de carbono orgánico total, donde las Figuras 5.24(a) y 5.24(b) muestran los porcentajes de mineralización del 2,4-diclorofenol bajo la exposición a la luz UV-A y visible, respectivamente.



(a) Irradiación con luz UV-A



(b) Irradiación con luz visible

Figura 5.24: Porcentaje de mineralización de 2,4-diclorofenol con distintos materiales fotocatalíticos bajo irradiación con LEDs tras 360 minutos de reacción.

En relación a la mineralización, se observó que a pesar de que los perfiles de concentración en la degradación eran similares para todos los fotocatalizadores, se presentan discrepancias entre la degradación y la mineralización. En este escenario, se encontró que la fotólisis no influye significativamente en la mineralización del contaminante, alcanzando un nivel de mineralización del 2.83% con luz UV-A y visible. Este porcentaje es hasta diez veces menor que el obtenido con la lámpara simuladora de luz solar y considerablemente inferior al generado por la lámpara de mercurio tipo Pen-Ray. También, se observó que el TiO₂ – DP25 experimenta dificultades para activarse de manera óptima, resultando en una menor mineralización al ser expuesto a luz visible, lo cual era de esperarse dado su activación con luz UV-A. No obstante, con este tipo de iluminación logró una mineralización de hasta el 11.5% del 2,4-DCF. Además, se notó que a medida que aumenta la carga de óxido de titanio en la superficie de la zeolita, la mineralización disminuye; por ejemplo, el material 20ST supera en desempeño a los materiales 30ST y 40ST tanto con luz UV-A como visible.

En cuanto a los materiales sensibilizados, se observó que la mineralización es mayor bajo la irradiación de luz visible, como era de esperarse debido a la sensibilización por los oligómeros de tiofeno que activan el material con luz visible. En este contexto, el material 20ST logró un porcentaje de degradación del 48.9%. Por último, se destaca que el material 20T alcanzó una mineralización del 45.57% utilizando luz UV-A y del 36.34% con luz visible; aunque sigue siendo efectivo con luz UV-A, su eficacia disminuye considerablemente con luz visible. En resumen, en el proceso de degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol se llevaron a cabo investigaciones exhaustivas utilizando diferentes fuentes de luz y variadas potencias. Se pudo observar que en dos de los tres escenarios estudiados, la fotólisis desempeñaba un papel significativo en la degradación y mineralización de la molécula modelo. No obstante, se destacó que al emplear LEDs de baja potencia, de 1 W, es posible degradar y mineralizar esta molécula.

5.3 Análisis de especies oxidantes y reductoras durante la evaluación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol

Debido a la falta de conocimiento sobre el principal mecanismo de degradación del 2,4-diclorofenol, se procedió a identificar las especies oxidantes clave. Estos ensayos implicaron la degradación de 50 ppm de 2,4-DCF en presencia de diferentes agentes de sacrificio. Se optó por utilizar el material 20ST debido a su destacada eficacia fotocatalítica en comparación con los otros materiales sensibilizados, utilizando una carga de 250 ppm. Además, se empleó la **Configuración 4** del fotorreactor propuesto, que utiliza luz UV-A o visible (ver Figura 4.7). Los datos recopilados ofrecerán información relevante acerca de posibles rutas de reacción y, en caso de ser viable, facilitarán la formulación de un mecanismo explicativo. En este tipo de análisis, una disminución en la degradación del 2,4-DCF indica una mayor relevancia de la especie reactiva.

5.3.1 Evaluación fotocatalítica de captura de radicales hidroxilos con metanol como agente de sacrificio

El efecto de los $\bullet\text{OH}$ en la fotodegradación del 2,4-diclorofenol se analizó utilizando metanol como capturador de estos radicales, con una cantidad de 0.25 mL de metanol en la suspensión de 2,4-DCF. En la Figura 5.25, se observa a través de los espectros UV-Vis que la fotodegradación del 2,4-DCF es efectiva con ambas fuentes de luz incluso cuando se han capturado estas especies oxidantes; no obstante, se percibe una leve disminución en la degradación en presencia de dichas especies.

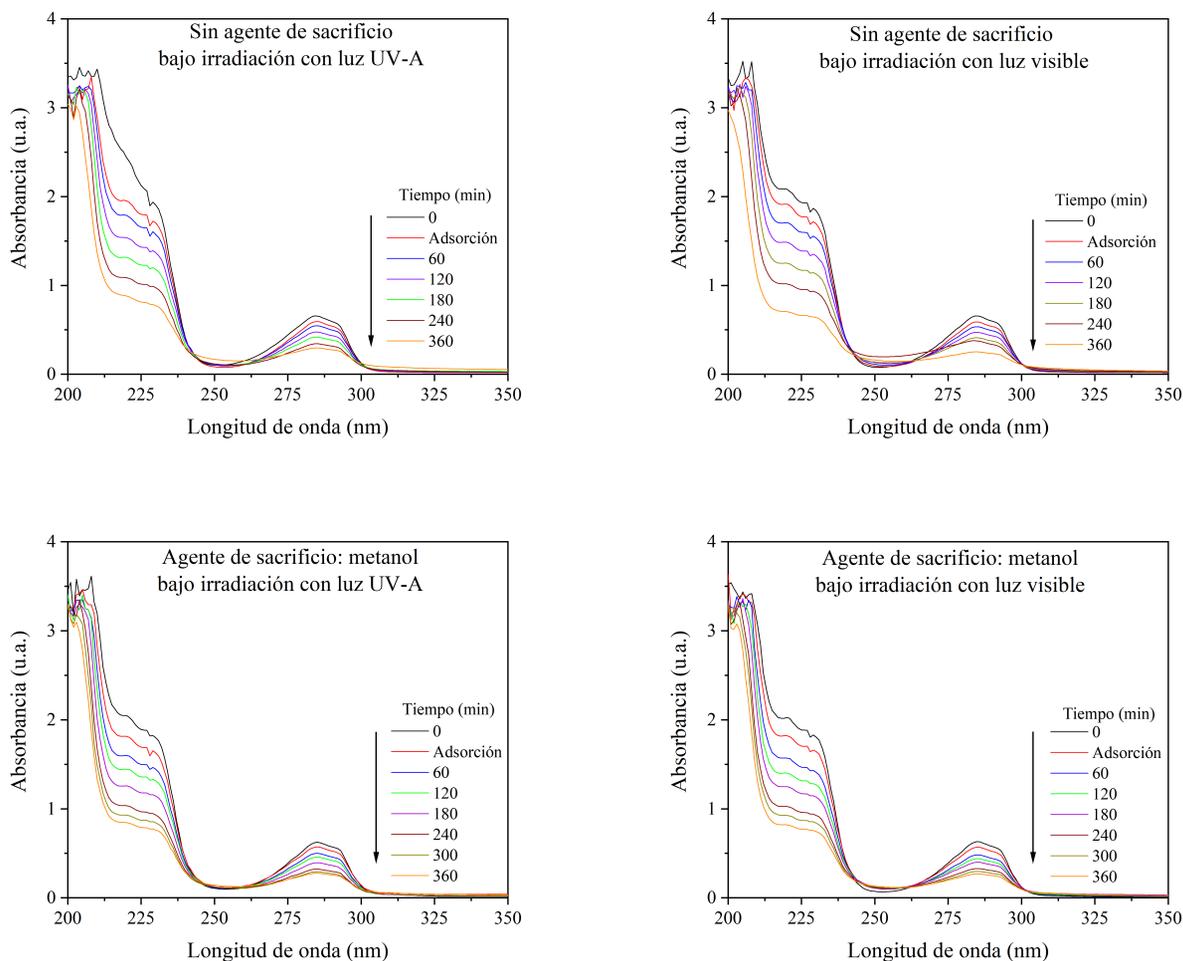


Figura 5.25: Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de metanol.

Al analizar el porcentaje de degradación del 2,4-DCF a los 360 minutos, como se muestra en la Figura 5.26, en donde el blanco corresponde al experimento sin añadir el agente de sacrificio, se observa que con luz UV-A, la presencia o ausencia del agente de sacrificio no tuvo un impacto significativo, con

porcentajes de degradación muy similares del 55.11% sin el metanol y 55.64% con él. En contraste, con luz visible y la adición de metanol, la degradación disminuyó al 57.23%, indicando una competencia entre el metanol y el 2,4-DCF por los radicales hidroxilos. Este resultado confirma la participación de los $\bullet\text{OH}$, aunque no como una especie determinante en la degradación fotocatalítica del contaminante, ya que solo se observa una reducción de aproximadamente el 5% en la degradación atribuida a esta especie.

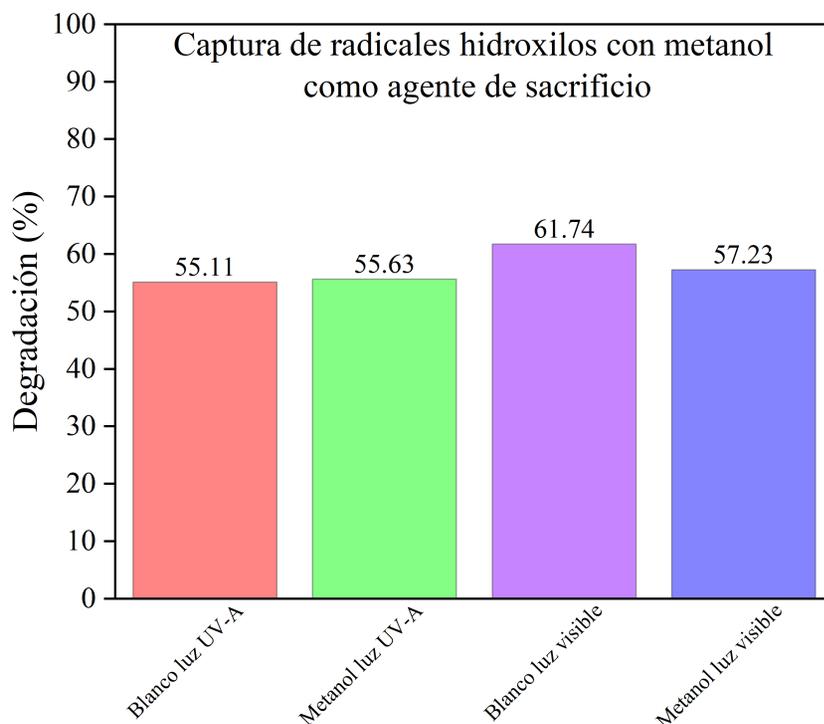


Figura 5.26: Porcentaje de degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de metanol.

5.3.2 Evaluación fotocatalítica de captura de radicales superóxidos con 1,4-benzoquinona como agente de sacrificio

Se investigó el impacto de los $\text{O}_2^{\bullet-}$ en la fotodegradación del 2,4-diclorofenol mediante el uso de 1,4-benzoquinona (BZQ) como capturador de estos radicales, con una concentración de 1 mM de BZQ en la suspensión de 2,4-DCF. En la Figura 5.27 se muestra que la degradación fotocatalítica del 2,4-diclorofenol con ambas fuentes de luz se ve inhibida cuando los radicales superóxidos son capturados. Por la ley de conservación de la materia, la banda característica del 2,4-diclorofenol ($\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$), al utilizar el agente de sacrificio, no es posible asociar el aumento en la absorbancia con un incremento en la cantidad de 2,4-DCF presente. En cambio, la molécula experimenta modificaciones y se convierte en

intermediarios. Se observa que las bandas de absorción en el sistema con luz visible muestran un mayor crecimiento hacia absorbancias más altas, lo que sugiere que un porcentaje del 2,4-DCF se transforma en el sistema. Por consiguiente, este análisis ha demostrado que en los materiales sensibilizados, los radicales superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) son la principal especie reactiva en la degradación fotocatalítica del 2,4-DCF. Estos resultados concuerdan con hallazgos anteriores en materiales sensibilizados según lo informado por Gao et al. (2018), Yuan et al. (2019) y Suárez-Méndez et al. (2022).

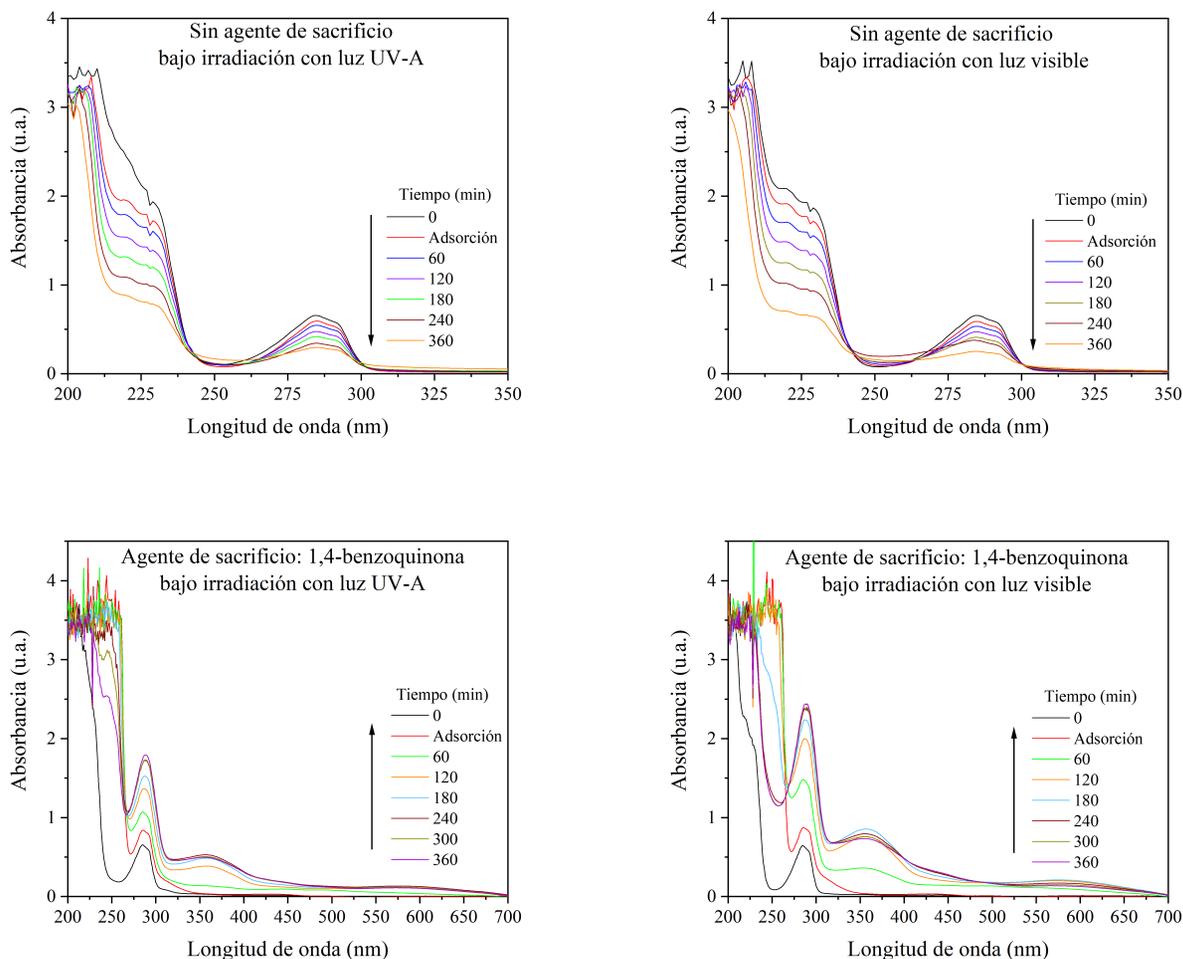


Figura 5.27: Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de 1,4-benzoquinona.

5.3.3 Evaluación fotocatalítica de captura de huecos con oxalato de amonio como agente de sacrificio

Se exploró el papel de los huecos (h^+) en la fotodegradación del 2,4-diclorofenol utilizando oxalato de amonio (OA) como capturador de estos, con una concentración de 1 mM de OA en la suspensión de 2,4-

DCF. La Figura 5.28 muestra que la eficacia de la fotocatalisis disminuye tanto con luz UV-A como con luz visible cuando se emplea oxalato de amonio como capturador de huecos. Se destaca la importancia de estas especies en el proceso de degradación del 2,4-diclorofenol, lo que sugiere la producción de peróxido de hidrógeno como se observó en la ecuación (4.13), mejorando así la eficacia de la reacción y facilitando la descomposición del compuesto orgánico recalcitrante mediante este mecanismo.

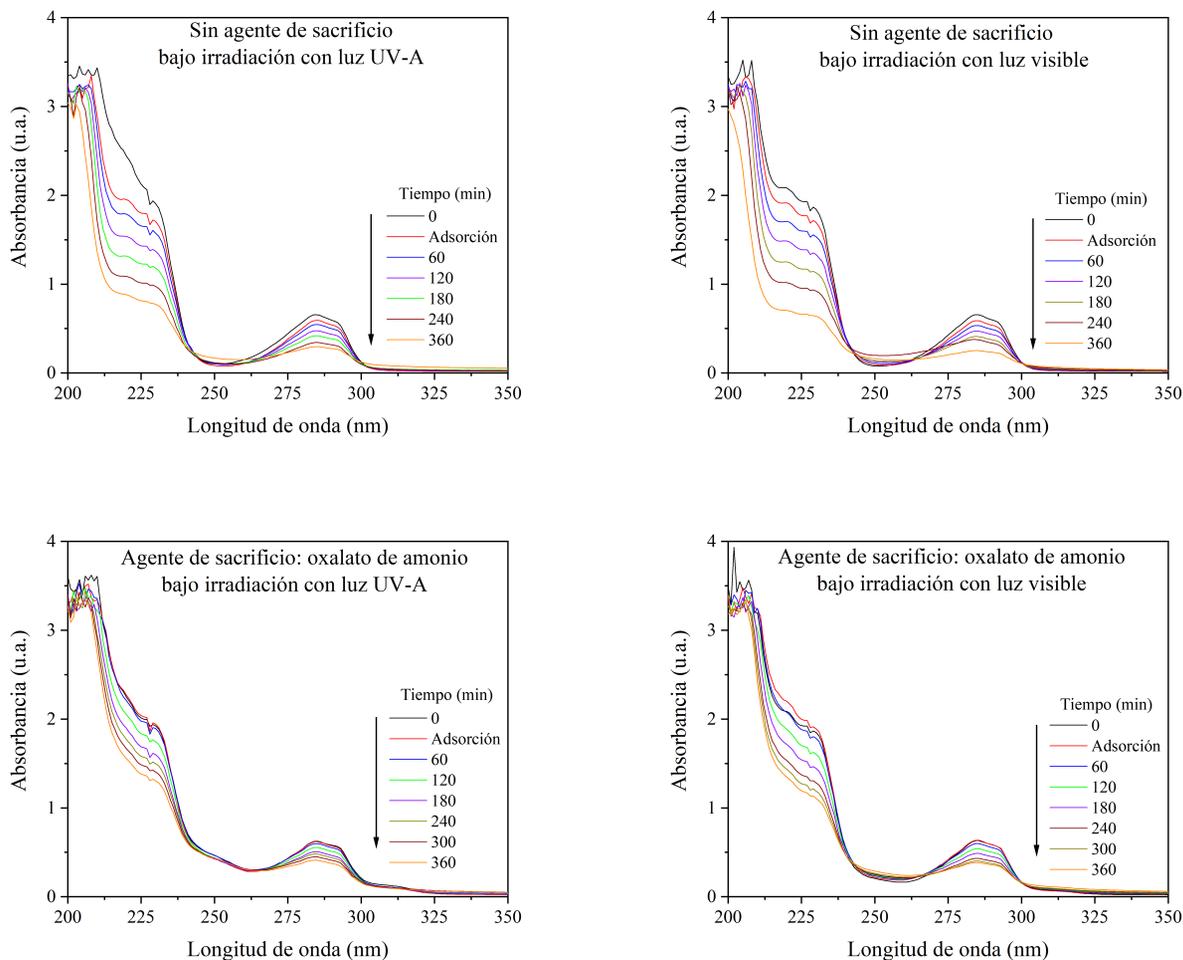


Figura 5.28: Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de oxalato de amonio.

En la Figura 5.29 se muestra el porcentaje de degradación del 2,4-diclorofenol después de 360 minutos de irradiación, donde el blanco corresponde al experimento sin añadir el agente de sacrificio, se observó que con luz UV-A y la presencia del agente de sacrificio tuvo un impacto significativo, con porcentajes de degradación del 55.11% sin el OA y 34.34% con él. Por otro lado, al emplear luz visible y añadir OA, la degradación disminuyó del 61.74% al 39.24%. Este resultado confirma la participación de los h^+ como una especie determinante en la degradación fotocatalítica del contaminante, ya que se registró una reducción de aproximadamente el 50% con ambos tipos de luz. Finalmente, la significativa

contribución de los h^+ en la degradación indica una fuerte interacción entre el contaminante y los OT_n^+ . Esto se debe a que la zeolita actúa como una barrera que previene la recombinación del par electrón-hueco.

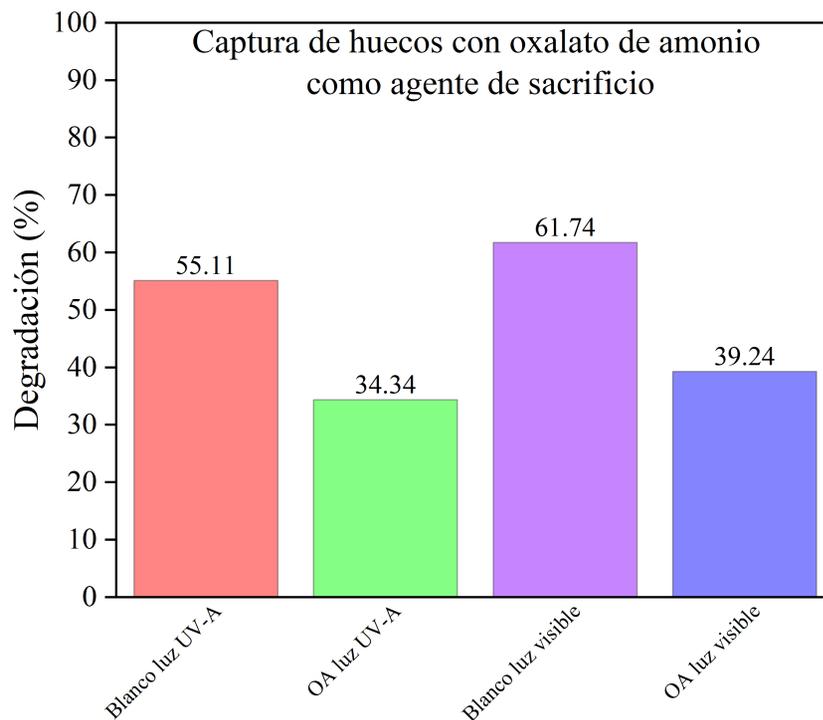


Figura 5.29: Porcentaje de degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol utilizando el material 20ST en presencia y ausencia de oxalato de amonio.

CONCLUSIONES

A través del método de síntesis propuesto, se observó que la energía de la banda prohibida disminuye a medida que la carga de óxido de titanio en la superficie de la zeolita se reduce. Utilizando la técnica de DRX, se pudo confirmar que el TiO_2 se encuentra soportado en la superficie de la zeolita-Y, debido al tamaño de cristalito que presentan las diferentes cargas. Asimismo, se notó que el tamaño del cristal es menor cuando la carga de óxido de titanio en la superficie de la zeolita es menor. El análisis por ^{13}C -RMN confirmó la formación de oligómeros de tiofeno dentro de la cavidad de la zeolita HY, donde ocurre la interacción entre estos dos compuestos. Sin embargo, también reveló información sobre las impurezas presentes en el material, como arenas y tioles.

Por su parte, el SEM mostró que, mediante el método de síntesis propuesto, no se logró una distribución adecuada del tamaño de partícula, con un tamaño promedio de las partículas rondando entre 8 y 10 μm . Fisisorción de nitrógeno demostró que el volumen total de poros disminuye a medida que se incrementa la cantidad de óxido de titanio añadida, posiblemente debido al crecimiento del óxido de titanio en la superficie de la zeolita, lo que resulta en una reducción del volumen total. Además, la adición de óxido de titanio promovió la formación de materiales mesoporosos con tamaños de radio entre 1.5 y 2.7 nm, y áreas específicas superiores a los 300 m^2/g . Por su parte, el análisis mediante espectroscopía infrarroja destacó interacciones entre los diferentes grupos funcionales, como Si-O, Ti-O, Al-O, Si-OH, Al-OH, entre otros. Se observó que la adición de TiO_2 no promueve la adición de agua ni de grupos hidroxilo adsorbidos. Mediante XPS se observó que el óxido de titanio estaba presente en la superficie de la zeolita con una carga de Ti^{4+} .

Inicialmente, se realizaron pruebas fotocatalíticas utilizando los materiales sintetizados, enfocándose en la degradación de índigo carmín, fenol y 4-clorofenol. El objetivo principal fue determinar si el fotorreactor configurado con LEDs de baja potencia (10 W) era capaz de degradar estas moléculas. Se observó que el índigo carmín podría degradarse casi completamente (98%) con el material 40ST y el uso de luz visible, superando al material de referencia TiO_2 – DP25, que mostró una degradación de alrededor del 2%. Sin embargo, los catalizadores TiO_2 – OT_n^+ /HY no fueron efectivos para la degradación de moléculas fenólicas; a los 360 minutos, el material 40ST solo degradó un 10% del 4-clorofenol.

Después, se optó por trabajar con una molécula que contenía un mayor número de cloros, específicamente el 2,4-diclorofenol, para llevar a cabo pruebas de degradación fotocatalítica utilizando una lámpara de mercurio Pen-Ray. Sin embargo, se observó que la fotólisis tenía un impacto significativo en la degradación de la molécula modelo, alcanzando una mineralización del 64.5%. Posteriormente, se realizaron pruebas utilizando un sistema con un LED visible de 100 W, que irradiaba la solución desde la parte superior. Se encontró nuevamente que la fotólisis tenía una influencia considerable en el proceso de degradación. En este estudio, se encontró que el material 20T mostró una mayor eficacia en la degradación del 2,4-DCF en comparación con el material sensibilizado 20ST, alcanzando una mineralización de hasta el 82.69% con luz visible, mientras que el 20ST logró un 64.1%. Esta diferencia podría deberse a que las impurezas presentes (arenos y tioles) generadas por la oligomerización interfieren con la medición del TOC. Es importante señalar que esta mineralización fue notablemente superior a la obtenida con el TiO_2 – DP25 de referencia, que alcanzó un 28.89%.

Posteriormente, se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas utilizando los materiales sintetizados, centrándose en la degradación de 2,4-diclorofenol con el uso de un fotorreactor configurado con LEDs de baja potencia. Durante este análisis, el objetivo fue identificar la cantidad óptima de óxido de titanio que maximizara la degradación del contaminante. Se observó que al aumentar la cantidad de óxido de titanio, el porcentaje de mineralización disminuyó gradualmente, pasando del 48.9% con el material 20ST al 20.58% con el material 40ST. Se concluyó que una concentración del 20% en peso de TiO_2 soportado en zeolita HY sensibilizado con los OT_n^+ (20ST) proporcionaba el mejor rendimiento en términos de mineralización. Además, los resultados de la fotodegradación exhibieron una actividad superior a la del material de referencia TiO_2 – DP25 (7.38%) cuando se exponía a la irradiación de luz visible.

Finalmente, se comprobó que el fotocatalizador 20ST puede degradar más del 50% de la molécula de 2,4-diclorofenol incluso en ausencia de radicales hidroxilos durante la reacción fotocatalítica. Aunque estos radicales son conocidos por su alta capacidad oxidante, se observó que no desempeñan un papel crucial en la degradación de la molécula. La investigación también destacó la importancia de los huecos en el proceso fotocatalítico, ya que su ausencia reduce significativamente el porcentaje de degradación, aunque no es un factor decisivo en el mecanismo de reacción. Se enfatizó el papel de los radicales superóxidos, ya que su ausencia inhibe la reacción y dificulta la degradación de la molécula, identificándolos como las principales especies oxidantes involucradas en el mecanismo de reacción.

PERSPECTIVAS

- Es esencial investigar cómo modificar el método de síntesis propuesto para evaluar si es posible obtener nanopartículas de TiO_2 , o en su lugar, confirmar la ausencia de aglomeración de estas partículas y verificar si se logra una distribución uniforme en la superficie de la zeolita.
- Es crucial realizar los experimentos de degradación teniendo en cuenta la eliminación de las posibles especies derivadas del tiofeno que podrían formarse en los poros de la zeolita HY. Esto permitiría investigar si tal eliminación conduce a una mejora en la adsorción y en la degradación fotocatalítica de las moléculas fenólicas.
- Explorar la modificación del material mediante la adición de otros materiales, como el óxido de estaño, y analizar si esto resulta en una interacción más efectiva con la zeolita. También se sugiere investigar la utilización de otro tipo de sensibilizador para evaluar su efecto en la degradación y mineralización de diversos compuestos recalcitrantes.
- Plantear un modelo cinético para el proceso de fotodegradación de los diversos compuestos recalcitrantes, con el objetivo de profundizar en la comprensión de cómo estas sustancias se descomponen bajo la influencia de la luz UV o visible.
- Llevar a cabo un ciclo de 3 a 4 períodos utilizando el material con mayor actividad en la degradación fotocatalítica de compuestos recalcitrantes, con el propósito de examinar la duración de su actividad en relación con el número de veces que se emplea en la degradación fotocatalítica.
- Realizar una evaluación cuantitativa de la generación de radicales hidroxilo, superóxidos y huecos en presencia del compuesto recalcitrante, con el propósito de corroborar o descartar la hipótesis de la sensibilización de la molécula con el material fotocatalizador.
- Llevar a cabo investigaciones que posibiliten la identificación y seguimiento de los intermediarios generados durante las diferentes vías de degradación fotocatalítica. Para lograr ese objetivo, se deben emplear técnicas analíticas avanzadas como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés).

PERSPECTIVAS LOGRADAS

Esta sección se divide en tres partes diferentes. En la primera, se explica el método de síntesis propuesto vía sol-gel, al cual se le aplicó una modificación. En la segunda parte, se detallan y analizan los resultados obtenidos al caracterizar fisicoquímicamente los distintos materiales sintetizados. La tercera parte se centra en presentar y discutir los resultados de los experimentos llevados a cabo bajo irradiación con luz UV-C utilizando diferentes fotocatalizadores para la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. Con este propósito, se crearon tres variantes de TiO_2/HY con diversas cargas nominales de TiO_2 (10, 15 y 20% p/p), y se evaluaron tanto los materiales frescos como los calcinados. Se les asignó la etiqueta "F" a los materiales recién preparados y "C" a los calcinados, las cuales se emplearán para referirse a cada material a lo largo de la investigación.

Tabla 8.1: Fotocatalizadores con su respectiva nomenclatura.

Material	Nomenclatura
$\text{TiO}_2 - \text{DP25}$	–
TiO_2 sol – gel	–
Zeolita Y protónica	Zeolita HY
TiO_2/HY (10%)(F)	10TF
TiO_2/HY (15%)(F)	15TF
TiO_2/HY (20%)(F)	20TF
TiO_2/HY (10%)(C)	10TC
TiO_2/HY (15%)(C)	15TC
TiO_2/HY (20%)(C)	20TC

NOTA: El fotocatalizador comercial Degussa P25 ($\text{TiO}_2 - \text{DP25}$) (Sigma Aldrich $\geq 99.5\%$), el TiO_2 sol-gel y la zeolita se emplearon como blancos.

8.1 Síntesis del TiO₂/HY como fotocatalizador

El proceso de síntesis del catalizador de TiO₂/HY se llevó a cabo en varias etapas. En la primera etapa, se secaron 2.25 g de zeolita Y en su forma amónica (Aldrich Molecular sieves Si/Al=3.1) a 120°C durante 48 h. Posteriormente, esta zeolita Y se mezcló con 100 mL de n-butanol en un matraz de tres bocas y se agitó a 300 rpm durante 10 min. Luego, se agregaron 0.5 mL de ácido nítrico (69-70% J.T. Baker) y se mantuvo bajo agitación constante a 300 rpm durante 90 minutos.

En la siguiente etapa del proceso, se preparó una solución de n-butanol con diferentes cantidades de isopropóxido de titanio ($\geq 97\%$ Aldrich) en un embudo de adición para obtener diferentes porcentajes peso en peso de TiO₂/HY (10, 15 y 20% p/p). Esta solución se añadió gota a gota al matraz que contenía la solución de zeolita Y, n-butanol y ácido nítrico, manteniendo la agitación constante a 300 rpm. La solución resultante se envejeció a 60°C bajo agitación constante a 300 rpm durante 24 h utilizando un sistema de enfriamiento.

Después del período de envejecimiento, se preparó una mezcla de 5 mL de agua y 50 mL de etanol, la cual se agregó gota a gota a la solución envejecida. Esta mezcla se envejeció a 170°C durante 72 h. Finalmente, la mezcla resultante se filtró al vacío utilizando papel filtro Whatman #42 con un diámetro de 12.5 cm y se secó a 60°C durante 72 h. Los polvos obtenidos se calcinaron a 450°C durante 6 h en aire estático usando una rampa de 1°C/min con la ayuda de una mufla programable Felisa FE-341.

8.2 Caracterización fisicoquímica del TiO₂/HY como fotocatalizador

Se obtuvieron los espectros de UV-Vis por reflectancia difusa de los materiales con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis, equipado con una esfera de integración y BaSO₄ como referencia. Por otro lado, los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un Difractómetro Bruker D2 Phaser, utilizando radiación CuK α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) en un intervalo de barrido de 10 a 70° en la escala de 2θ . Los espectros de infrarrojo se recolectaron con un equipo IRAffinity de Shimadzu, equipado con un módulo ATR y abarcando el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ a una resolución de 5 cm⁻¹.

Para analizar las características texturales de los materiales, se utilizó un equipo Quantachrome Autosorb 3B, desgasificando previamente las muestras a 100°C durante 12 horas antes de los análisis de adsorción de nitrógeno. Finalmente, se realizaron análisis de espectroscopia de fotoluminiscencia, lo cual permitió investigar las transiciones electrónicas en los materiales. Estos estudios se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Scinco FS-2, con una longitud de onda de excitación de 295 nm y en el rango de 300 a 900 nm.

8.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

La Figura 8.1 muestra los espectros de reflectancia difusa de los distintos materiales secados a 100°C y los sometidos a una calcinación a 450°C, en un rango de absorción de 190-500 nm. En todos los materiales sintetizados se aprecia la banda característica del óxido de titanio, la cual presenta una alta absorción de radiación electromagnética en el rango de luz ultravioleta (190-350 nm). Por otro lado, tanto el TiO₂ – DP25 como el TiO₂ obtenido por el método sol-gel muestran una absorción que se extiende hasta 400 nm, abarcando así un rango más amplio. Adicionalmente, se percibe una reducción en la intensidad de absorción de los materiales calcinados 10TC, 15TC y 20TC en comparación con las muestras frescas. También se evidencia que conforme aumenta la cantidad de TiO₂ en la superficie de la zeolita HY, la absorbancia tiende a disminuir. Por otro lado, el TiO₂ – DP25 muestra una mayor intensidad de absorción en comparación con el TiO₂ obtenido por el método sol-gel y los demás materiales.

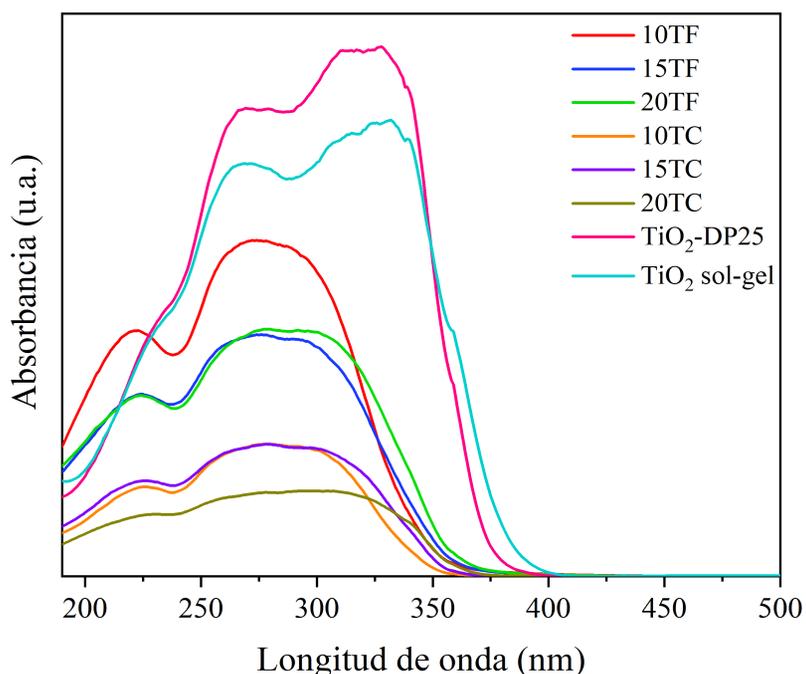


Figura 8.1: Espectros UV-Vis de los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C para el cálculo de la energía de banda prohibida.

Los valores de la energía de banda prohibida se calcularon utilizando la ecuación de Kubelka-Munk. Esta evaluación se realizó representando gráficamente la ecuación (4.3) en relación con la energía (eV), como se ilustra en la Figura 8.2. Se observó que el TiO₂ – DP25 exhibe una energía de banda prohibida de 3.2 eV, coincidiendo con los valores informados en la literatura (De Lasa et al., 2005). Por otra parte,

el material sintetizado por sol-gel mostró una energía ligeramente inferior a la del TiO_2 – DP25, lo que sugiere una posible activación con una menor energía ($E_g = 3.1$ eV). Además, se observó una disminución en la energía de banda prohibida conforme aumenta la carga de TiO_2 soportado en la zeolita HY, tanto para los materiales frescos como para los calcinados, lo cual está relacionado con las absorbancias mostradas en la Figura 8.1, indicando una modificación en la energía de banda prohibida debido a la presencia de la zeolita. Asimismo, se evidenció que los materiales calcinados presentan una energía de banda prohibida mayor en comparación con los frescos; por ejemplo, el material 15TF tiene un valor de energía de banda prohibida de 3.31 eV, mientras que el material 15TC es de 3.38 eV.

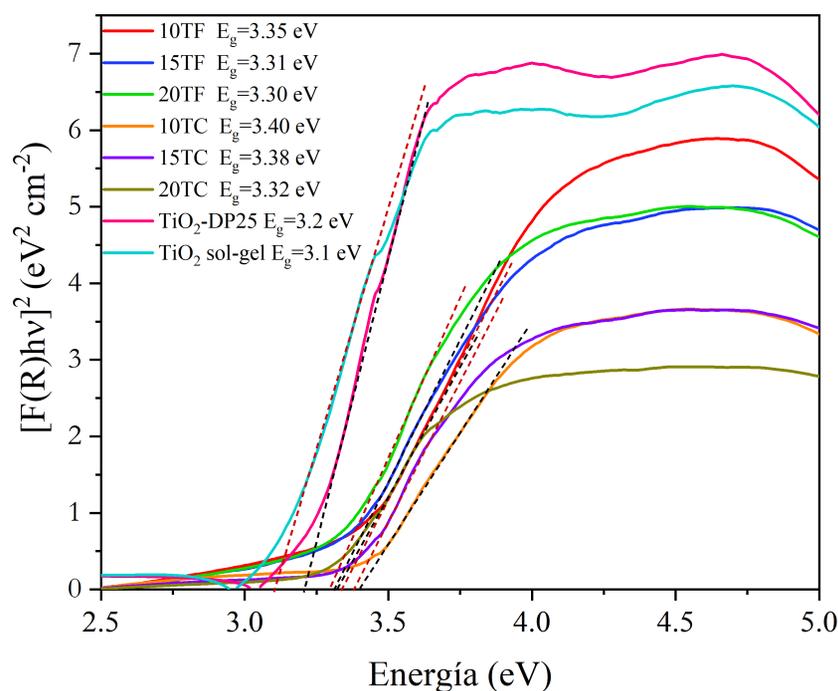


Figura 8.2: Estimación de la energía de banda prohibida mediante el método gráfico de Tauc para los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C .

8.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La Figura 8.3 presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales calcinados a 450°C , registrados en un intervalo de 5 - 70° en 2θ . Se puede notar que los picos característicos en $2\theta = 25.35^\circ$, 38.00° , 47.56° , 54.15° , 54.95° y 63.05° corresponden a la fase pura de anatasa del cristal de óxido de titanio. Además, se observa un pico característico de la fase rutilo en el TiO_2 – DP25, el cual no está presente en las demás muestras ni en el TiO_2 obtenido por el método sol-gel, debido a la temperatura

de calcinación empleada. Al introducir la zeolita HY se identificaron nuevos picos en $2\theta = 15.39^\circ$, 23.24° , 30.85° y 33.49° ; según Treacy & Higgins (2001), estos picos son típicos de una faujasita, lo cual concuerda con la presencia de la zeolita HY. Estos picos se observaron tanto en la especie pura como en aquellas que contienen óxido de titanio.

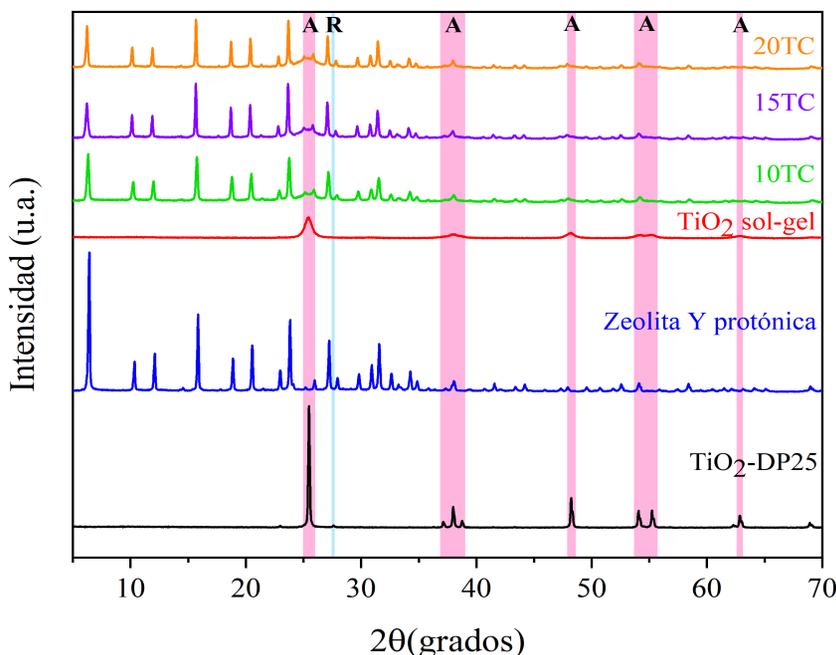


Figura 8.3: Difractogramas de rayos-X de polvos de los materiales sintetizados calcinados a 450°C con sus distintas fases cristalinas.

Se empleó la ecuación de Debye-Scherrer para estimar el tamaño de los cristallitos en las muestras preparadas. La Tabla 8.2 presenta el tamaño de cristallito de TiO_2 en la fase anatasa de cada muestra. Al analizar la TiO_2 – DP25 y la TiO_2 obtenida por el método sol-gel, se destaca que el tamaño de cristallito es hasta 4 veces menor en el TiO_2 obtenido por el método sol-gel en comparación con el TiO_2 – DP25. En comparación con la primera síntesis, se nota que el tamaño de cristallito del método sol-gel es aproximadamente la mitad, con un tamaño de $D=16.2$ nm. Además, en las muestras de TiO_2 soportadas en la zeolita HY (10TC, 15TC y 20TC), se observó que el tamaño de cristallito es bastante similar entre el material 10TC y 15TC, mientras que el material 20TC presenta un tamaño mayor en comparación con los otros dos. Este incremento en el tamaño del cristallito se debe a la tendencia de aglomeración. El cálculo del tamaño del cristallito de TiO_2 reveló que este es mayor que el diámetro de los poros o supercavidades de la zeolita HY, que tienen un diámetro aproximado de ~ 0.74 nm según lo informado por Bossmann et al. (2003). Esto indica que el método de síntesis solo resulta en cristallitos de TiO_2 ubicados en la superficie de la HY, como se menciona en el estudio de Easwaramoorthi & Natarajan (2005).

Tabla 8.2: Tamaño de cristalito del TiO_2 en su fase anatasa calculados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

Material	TiO_2 – DP25	TiO_2 sol – gel	10TC	15TC	20TC
Tamaño de cristalito (D nm)	62.7	16.2	45	45.1	69.2

8.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 8.4 muestra los espectros FTIR que revelan las vibraciones características de los materiales sintetizados en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Se observa una banda que representa grupos característicos, alrededor de 1630 cm^{-1} , la cual está asociada con grupos hidroxilo quimisorbidos y fisisorbidos, así como con la adsorción de moléculas de agua en la superficie del TiO_2 . En cuanto a estas bandas, la intensidad parece no sufrir modificaciones en los materiales, lo que sugiere que la incorporación de TiO_2 no altera significativamente la cantidad de agua adsorbida en la superficie ni la presencia de grupos hidroxilo quimisorbidos. La detección del óxido de titanio se indica por la aparición de picos relacionados con movimientos asimétricos de enlaces Ti-O-Ti , que se encuentran por debajo de los 800 cm^{-1} . Por otro lado, se identificó una banda en el rango de $1146\text{-}982\text{ cm}^{-1}$, la cual representa interacciones entre los grupos Si-O , SiO-Al y Al-OH . También se observó una vibración aproximadamente a 3410 cm^{-1} , que indica interacciones de los grupos Si-OH , Si-OH-Al y O-H proveniente del aluminosilicato. Estas bandas se observaron con la misma intensidad en los diferentes materiales.

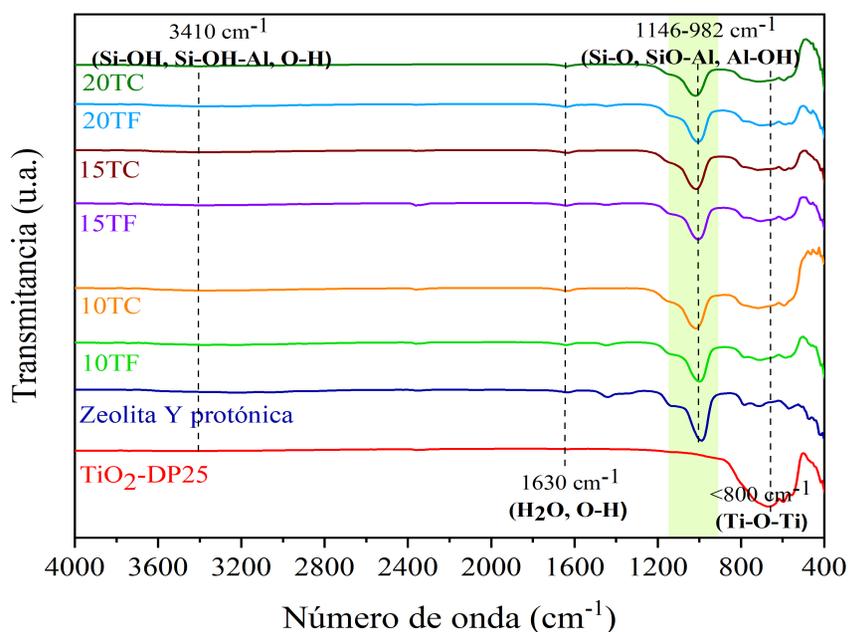


Figura 8.4: Espectro FTIR de los materiales sintetizados secados a 100°C y calcinados a 450°C .

8.2.4 Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 8.5, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales 15TC y 20TC, así como para los blancos (TiO_2 – DP25 y zeolita HY). De acuerdo con la clasificación de isothermas de fisisorción establecida por la IUPAC (Sing et al., 1985), los materiales sintetizados presentan características combinadas de las isothermas tipo I y tipo IV. Estas curvas inician la adsorción a volúmenes elevados y muestran una cantidad significativa de nitrógeno adsorbido a altas presiones relativas. Ambas curvas exhiben una histéresis tipo H3 según la clasificación IUPAC, lo que sugiere la presencia de sólidos formados por agregados o aglomerados de partículas con poros de tamaño y forma no uniforme. Se deduce que la adsorción del gas en los materiales sintetizados ocurre en sólidos mesoporosos, con un ancho de poro promedio de 2-50 nm. Por otro lado, el TiO_2 – DP25 exhibe rasgos típicos de isothermas tipo I, donde la adsorción se inicia a volúmenes muy cercanos a cero. Esto implica que la adsorción del gas tiene lugar en sólidos microporosos, con un ancho de poro promedio inferior a 2 nm. Además, ambas curvas de adsorción-desorción muestran un bucle de histéresis tipo H4, lo que señala que la adsorción y desorción ocurren de manera horizontal y paralela en un amplio rango de presión relativa. Esta característica también se observa en la zeolita HY; debido a su estructura microporosa y alta afinidad inicial por el adsorbato, se produce un llenado rápido de los microporos.

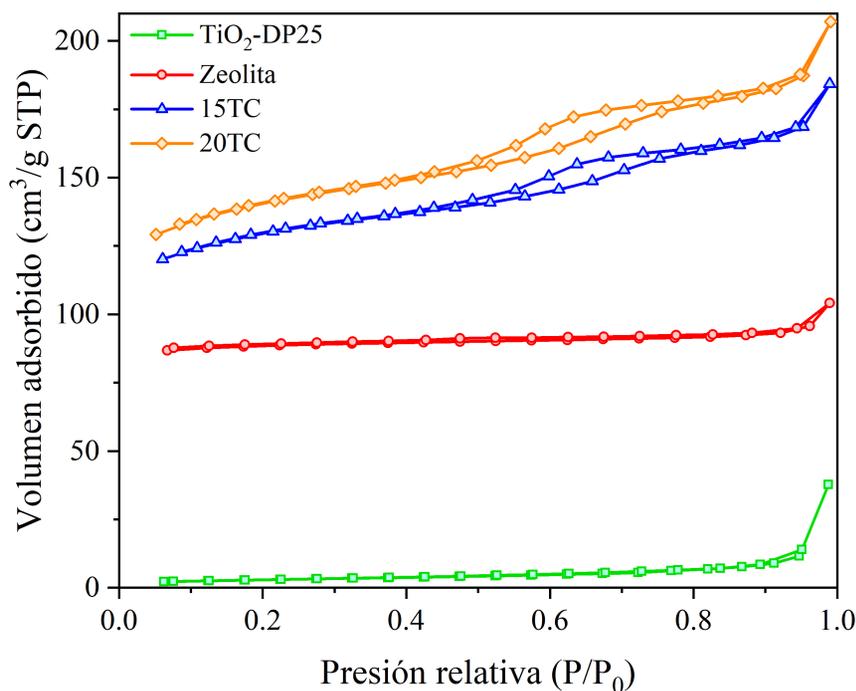


Figura 8.5: Isothermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados calcinados a 450°C.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para el área superficial específica y el volumen promedio de poro de los materiales analizados se presentan en la Tabla 8.3. Se observó que hay un aumento notable en el área superficial al comparar la zeolita HY con los materiales sintetizados. Mientras que la zeolita tiene un área superficial de $255 \text{ m}^2/\text{g}$, los materiales 15TC y 20TC muestran valores de 392 y $427 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Este incremento podría explicarse por la incorporación de óxido de titanio en la superficie de la zeolita, lo que aumenta el área superficial a medida que se incrementa la cantidad de óxido de titanio. En contraposición, el TiO_2 – DP25 presenta un área superficial pequeña de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

En la misma tabla, se notó un incremento en el volumen promedio de poro a medida que se incrementa la cantidad de óxido de titanio integrada en los materiales sintetizados. Por ejemplo, el material 15TC tiene un volumen promedio de poro de $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que el 20TC alcanza un valor de $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esto probablemente se debe al crecimiento del óxido de titanio en la superficie de la zeolita de manera uniforme, lo que facilita la entrada de nitrógeno en los poros. Estos hallazgos sugieren que las partículas de óxido de titanio podrían no obstruir los poros de la zeolita, lo que resulta en un aumento del volumen total debido a la distribución uniforme de las partículas de TiO_2 .

Tabla 8.3: Propiedades texturales de los materiales sintetizados y calcinados a 450°C .

Material	Área superficial específica (m^2/g)	Volumen promedio de poro (cm^3/g)
TiO_2 – DP25	10	0.05
Zeolita HY	255	0.16
15TC	392	0.28
20TC	427	0.32

Finalmente, se aplicó el método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH) para examinar la distribución del tamaño de poro en los materiales, cuyos resultados se detallan en la Figura 8.6. Se observa una distribución no uniforme del tamaño de poro en las muestras, aunque se destacan áreas bien definidas con un diámetro de poro entre 3 y 9 nm para los materiales sintetizados. Esto sugiere que tanto 15TC como 20TC son materiales mesoporosos, corroborando lo mencionado anteriormente. También se nota que la zeolita exhibe este tipo de sólidos con un diámetro de poro específico entre 2 y 3 nm . En contraste, el TiO_2 – DP25 no presenta una distribución de tamaño de poro definida.

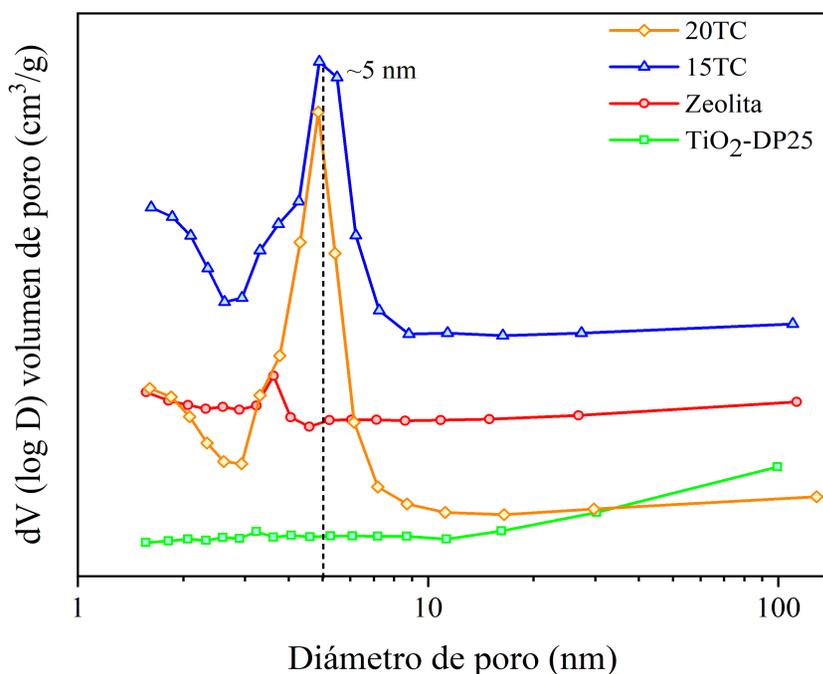


Figura 8.6: Distribución promedio del tamaño de poro para los materiales sintetizados calcinados a 450°C utilizando el método de Barrett-Joyner-Hallenda (BJH).

8.2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 8.7, se muestran los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas, los cuales se obtuvieron utilizando una longitud de onda de excitación de 254 nm para los materiales 10TC, 15TC y 20TC. Los resultados revelan la presencia de un pico a 470 nm, indicando que al aumentar la cantidad de óxido de titanio añadido a la zeolita HY, la intensidad de este pico se incrementa. La muestra 10TC presenta la intensidad más baja, lo que implica una tasa de recombinación de pares hueco-electrón más lenta en este material. También, los resultados revelan la presencia de un leve pico de emisión a 680 nm, asociado con la excitación de las vacantes de oxígeno ionizado (Choudhury et al., 2014; Mathew et al., 2012), siendo más abundantes en las muestras 15TC y 20TC. Estas vacantes de oxígeno tienen el potencial de generar nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida del material. Adicionalmente, se identifica un pico a 825 nm debido a la recombinación del hueco fotogenerado con un electrón en la vacante de oxígeno (Deng et al., 2022). Este fenómeno explica la disminución significativa en la intensidad máxima de emisión de fotoluminiscencia en las muestras, indicando que la adición de impurezas de óxido de titanio en la zeolita HY induce defectos estructurales que alteran los estados electrónicos y generan vacantes de oxígeno. Por consiguiente, la muestra 10TC podría exhibir una actividad fotocatalítica mejorada en comparación con las demás muestras.

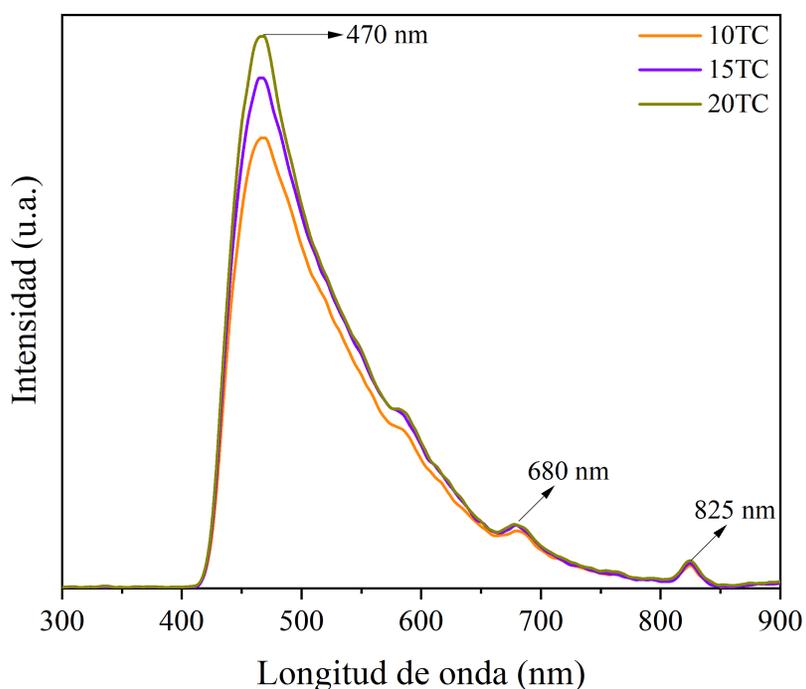


Figura 8.7: Espectros de fotoluminiscencia de los materiales sintetizados y calcinados a 450°C.

8.3 Evaluación fotocatalítica del TiO_2/HY como fotocatalizador

Se analizaron los espectros asociados con la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Cary 60, evaluando muestras de 3 mL de la solución contaminada en intervalos específicos durante el proceso. Para realizar las pruebas de fotodegradación del 4-clorofenol (4-CF), se utilizó la Configuración 2 del fotorreactor propuesto, como se muestra en la Figura 4.5. La concentración inicial del contaminante fue de 50 ppm de 4-CF, y se expuso a la irradiación de una lámpara UV de mercurio Pen-Ray, que emitía una intensidad de 2.5 mW/cm^2 a 254 nm. En cada reacción, se emplearon 250 mg de fotocatalizador en un volumen de 250 mL de una solución de 4-CF.

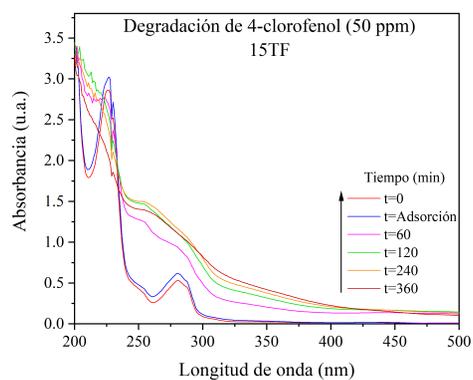
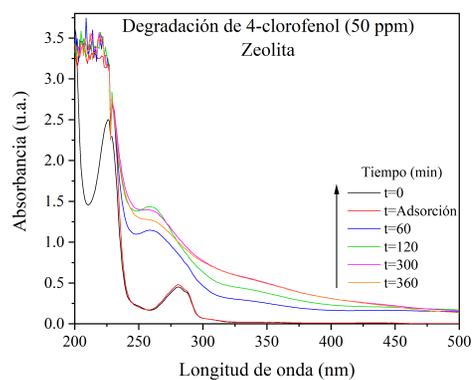
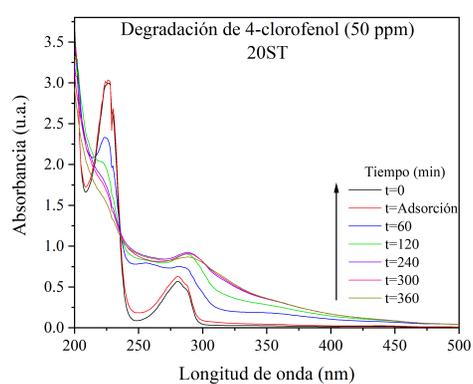
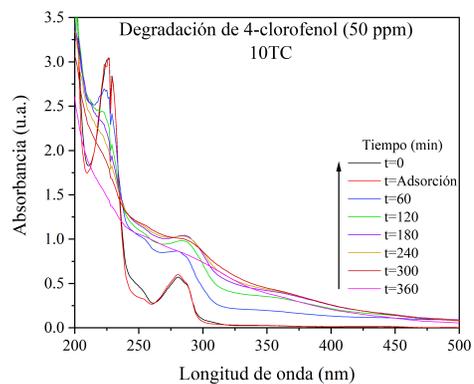
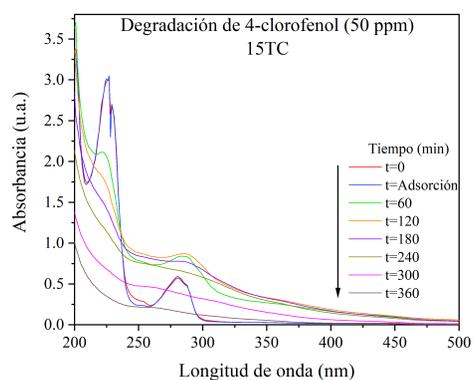
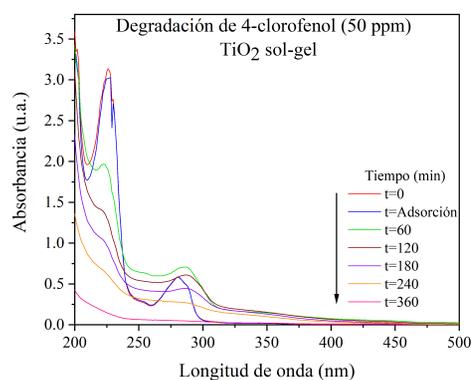
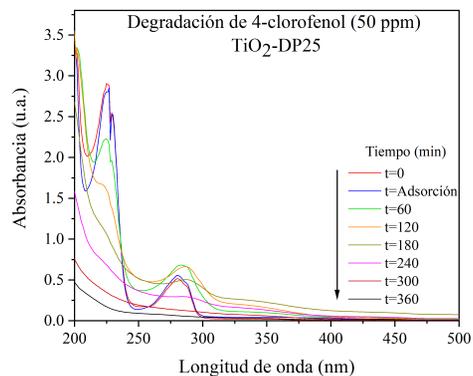
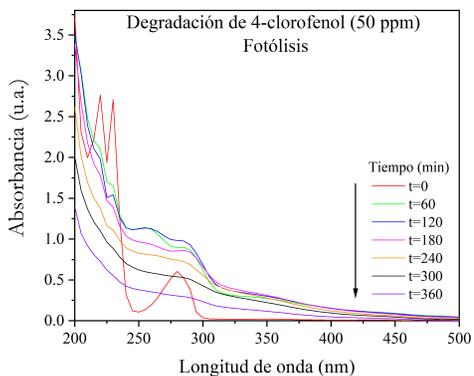
8.3.1 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol

En la Figura 8.8 se muestran los resultados obtenidos de la espectroscopia UV-Vis durante el proceso de fotólisis y fotodegradación con los diversos materiales. Tras el proceso de adsorción, se observa que los sólidos alcanzan niveles mínimos de adsorción, llegando al equilibrio después de una hora en

ausencia de luz. Al analizar los espectros, se nota un aumento inicial en la concentración seguido de una disminución dependiendo del material fotocatalítico, atribuido a la formación de intermediarios. También se observan picos de absorción característicos de la molécula a 225 y 280 nm, siendo el más notable el situado en 225 nm, el cual está relacionado con el grupo sustituyente Cl (Elghniji et al., 2012). Además, se nota que a medida que pasa el tiempo, la estructura de la molécula se altera, dando lugar a la formación de intermediarios como hidroquinona (289 nm) y benzoquinona (249 nm). Después del periodo de adsorción, también se observa un alto porcentaje de intermediarios presentes. Sin embargo, cuando se aplica la irradiación, tanto la molécula como los intermediarios son eliminados gracias al uso de ciertos materiales. En el caso de la fotólisis, así como con los materiales TiO₂ – DP25, TiO₂ sol-gel, 15TC, 20T y 20TC, no solo se logra la modificación de la molécula, sino también su degradación y mineralización. Entre estas muestras, 20T y 20TC demuestran ser eficientes en la eliminación del 4CF teniendo ambos materiales un perfil similar de degradación, aunque 15TC muestra una mayor eficacia, alcanzando su máxima degradación después de 360 minutos. Al finalizar el experimento, los blancos parecen haber alcanzado el nivel máximo de degradación, especialmente el TiO₂ sol-gel. Por otro lado, los materiales 10TC, 20ST, 15TF y la zeolita no logran degradar el 4-CF; en su lugar, solo se observa la formación de intermediarios. Sin embargo, tampoco consiguen degradar estos intermediarios, lo que impide su mineralización.

En la Figura 8.9 se observan los porcentajes de degradación del 4-CF. La fotólisis tiene un impacto significativo en la degradación, alcanzando aproximadamente un 50% de degradación a t=360 min. Por otra parte, los materiales 20TC y 20T, siendo el primero de la nueva síntesis y el segundo propuesto en la primera, lograron degradar más del 50% del 2,4-DCF, siendo el primero más eficiente que el segundo. En contraste, la zeolita y los materiales 10TC, 15TF y 20ST no lograron degradar la molécula principal, indicando la formación de intermediarios, lo cual se observa en los espectros UV-Vis. Además, según la ley de conservación de la materia, no es posible asociar el aumento en la absorbancia con la concentración del 4-CF. En cuanto a los materiales 15TC, TiO₂ – DP25 y TiO₂ sol-gel, lograron degradar el 78.68%, 88.24% y 91.57% del 4-CF a t=360 min, respectivamente, destacándose el material 15TC como el mejor fotocatalizador entre los materiales soportados. Se sugiere que la zeolita ayuda a la degradación fotocatalítica al actuar como un soporte donde se dispersa el óxido de titanio de forma adecuada. El TiO₂ sol-gel muestra un porcentaje de degradación superior al 90% a t=360 min; sin embargo, el 15TC demuestra que con solo un 15% p/p de TiO₂ logra degradar casi el 80% del 4-CF.

Finalmente, a través de estos experimentos se pudo observar que la nueva síntesis propuesta mejoró la capacidad de fotodegradación del 4-CF. No obstante, al comparar el material 20T de la primera síntesis con el material 20TC de la segunda síntesis, se observa un porcentaje de degradación similar, aunque el segundo resulta ser un poco más eficiente. Además, se evidenció que el sol-gel de TiO₂ logró llevar a cabo la mineralización completa de la molécula, mientras que el 15TC también alcanzó un nivel de mineralización considerable con solo un 15% p/p de TiO₂. Esto sugiere que la zeolita está contribuyendo a la activación adecuada del material, debido a una buena distribución y dispersión del óxido de titanio sobre su superficie.



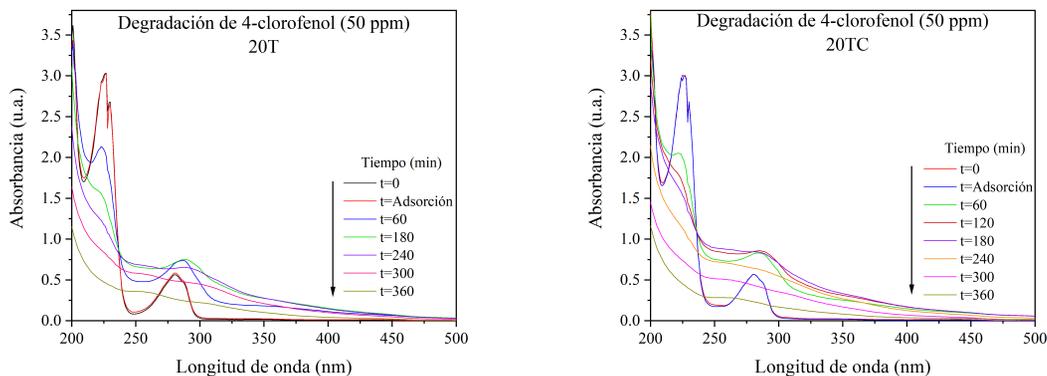


Figura 8.8: Espectros UV-Vis de la fotodegradación de 4-clorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.

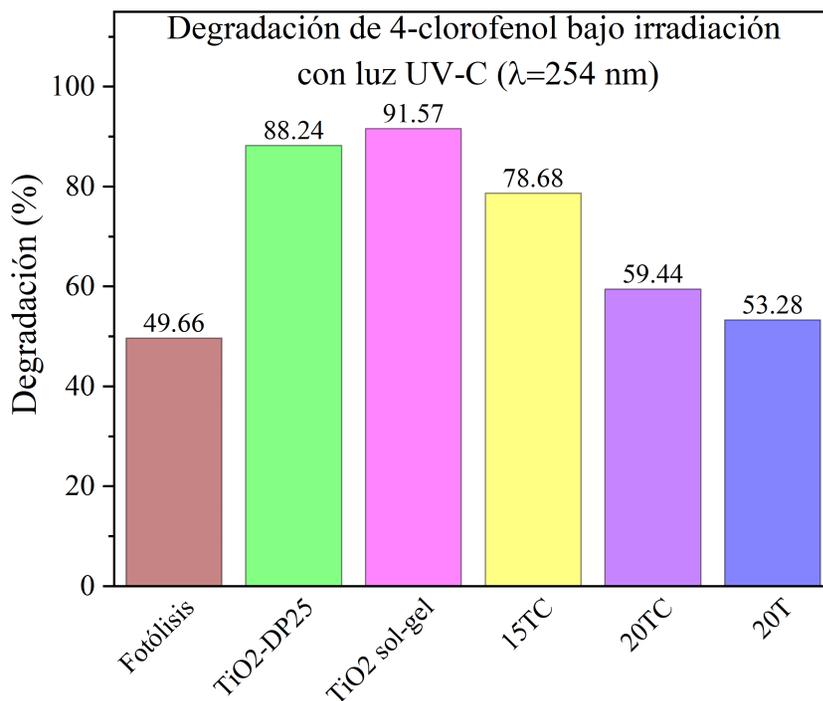


Figura 8.9: Porcentaje de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con distintos fotocatalizadores bajo irradiación con luz UV-C.

8.4 Conclusiones

En resumen, la nueva técnica de síntesis ha demostrado un aumento significativo en la banda de energía prohibida de las muestras de 20TC, 15TC y 10TC en comparación con el bulk de TiO_2 sol-gel, teniendo un incremento de 0.22 a 0.30 eV. Este fenómeno indica que, a medida que la carga de óxido de titanio en la superficie de la zeolita disminuye, la energía de la banda prohibida tiende a incrementarse. Además, el análisis de difracción de rayos X reveló que el semiconductor mayoritariamente adoptó la fase anatasa, con un tamaño de partícula de 45-69 nm, superando el tamaño de las cavidades de la zeolita-Y. Esto sugiere que el semiconductor está principalmente presente en la superficie de la zeolita utilizada. Por otra parte, la nueva metodología de síntesis condujo a una reducción significativa en el tamaño de partícula del TiO_2 sol-gel, alcanzando incluso la mitad en comparación con la primera síntesis.

El análisis por fisisorción de nitrógeno reveló que, a menor cantidad de óxido de titanio añadido, menor es el volumen total de poros. Esto sugiere que el posible crecimiento del óxido de titanio en la superficie de la zeolita HY contribuye al aumento del volumen de poros, aunque este incremento es relativamente pequeño. En los resultados de la espectroscopia de fotoluminiscencia, se observó que la intensidad más baja se registró en la muestra 10TC. Esto indica que este material presenta una tasa de recombinación de pares hueco-electrón más lenta en comparación con las muestras 15TC y 20TC, donde la tasa de recombinación aumenta en orden ascendente, siendo la más baja para 15TC y la más alta para 20TC. Sin embargo, a pesar de tener esta característica, el material 10TC no pudo degradar el 4-clorofenol (4-CF).

Finalmente, se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica del 4-clorofenol utilizando una lámpara de mercurio Pen-Ray que emitía luz UV-C. Se observó que la fotólisis tuvo un impacto significativo en la degradación de la molécula modelo, logrando una reducción de aproximadamente el 50%. En este estudio, se alcanzó una degradación del 78.68% del 4-CF con el fotocatalizador 15TC, un 88.24% con el TiO_2 – DP25 y hasta un 91.57% con el TiO_2 sol-gel. Estos resultados sugieren que la zeolita contribuye a la activación adecuada del material, gracias a una buena distribución y dispersión del óxido de titanio sobre su superficie.

8.5 Perspectivas

- Emplear Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para examinar los materiales y garantizar la ausencia de aglomerados de óxido de titanio, así como una distribución más homogénea de este compuesto en la superficie de la zeolita.
- Realizar experimentos para evaluar el nivel de mineralización de la molécula, lo cual se logra mediante la medición del carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés).

- Proponer de un mecanismo de reacción y la elaboración de un modelo cinético que explique la fotodegradación del 4-clorofenol. Este enfoque busca comprender a fondo el proceso de descomposición de esta sustancia cuando es expuesta a la radiación UV-C.
- Realizar un ciclo de 3 a 4 períodos utilizando el material más eficaz en la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol. El objetivo es investigar la durabilidad de su actividad en función del número de veces que se emplea en dicho proceso de degradación.

REFERENCIAS

- Abdolmohammad-Zadeh, H., Talleb, Z., & Khalili, M. (2023).** Photocatalytic degradation of indigo carmine using aluminum-doped titanium dioxide/zinc ferrite nanocomposite under visible light. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(2), 389–397. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02671-z>
- AbouSeada, N., Ahmed, M., & Elmahgary, M. (2022).** Synthesis and characterization of novel magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Materials Science for Energy Technologies*, 5, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.01.001>
- Agorku, E., Kuvarega, A., Mamba, B., Pandey, A., & Mishra, A. (2015).** Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine. *Journal of Rare Earths*, 33(5), 498–506. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60447-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60447-6)
- Ai, M., Qin, W., Xia, T., Ye, Y., Chen, X., & Zhang, P. (2019).** Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂ intercalated talc nanocomposite. *International Journal of Photoenergy*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/1540271>
- Albergrass. (2023).** Materiales fotocatalíticos o descontaminantes. *Albergrass césped tecnológico*. <https://albergrass.com/blog/que-son-los-materiales-fotocataliticos/>
- Amado, D. (2018).** Degradación de contaminantes fenólicos en agua, mediante el acoplamiento de procesos de oxidación avanzada. *Universidad Autónoma del Estado de México*.
- ATSDR. (1999).** Public health statement chlorophenols. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. www.atsdr.cdc.gov/
- ATSDR. (2008).** Public health statement phenol. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. www.atsdr.cdc.gov/
- Boningari, T., Inturi, S., Suidan, M., & Smirniotis, P. (2018).** Novel one-step synthesis of sulfur doped-TiO₂ by flame spray pyrolysis for visible light photocatalytic degradation of acetaldehyde. *Chemical Engineering Journal*, 339, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.063>

- Bossmann, S., Jockusch, S., Schwarz, P., Baumeister, B., Göb, S., ... Turro, N. (2003).** Ruthenium(II)-tris-bipyridine/titanium dioxide codoped zeolite Y photocatalysts: II. Photocatalyzed degradation of the model pollutant 2,4-xylidine, evidence for percolation behavior. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2(5), 477–486. <https://doi.org/10.1039/b212377k>
- Bucio-Rodríguez, P. (2020).** Degradación de índigo carmín por medio de oxidación electroquímica potenciada con agentes oxidantes. *Universidad Autónoma del Estado de México*.
- Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., & Arrighi, L. (2008).** Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *In Journal of Hazardous Materials*, 160(2), 265–288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>
- Carballo, D. (2018).** Ferromagnetismo en óxidos metálicos semiconductores, inducido por el dopaje con metales de transición y/o generación de vacancias de oxígeno. *Centro de Investigación en Materiales Avanzados*.
- Castillo-Rodríguez, J., Tzompantzi, F., Tzompantzi-Flores, C., ... Del Ángel, G. (2023).** High photoactivity of $Zr_xO_y - Bi_2O_2(CO_3)$ composite materials prepared by one-step synthesis for efficient photodegradation of 4-chlorophenol in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 435. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114285>
- Chandra, M., Siva, P., Rao, T., Pammi, S., ... Hemalatha, K. (2017).** Enhanced visible-light photocatalysis and gas sensor properties of polythiophene supported tin doped titanium nanocomposite *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpjcs.2017.020>
- chemicalland. (2008).** 2,4-diclorofenol. *chemicalland*. <http://www.chemicalland21.com/lifescience/agro/2,4-dichlorofenol.htm>
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Wang, Y., Li, K., Huo, S., ... Ruan, R. (2020).** Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review. *In Journal of Cleaner Production*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>
- Chen, X., & Burda, C. (2008).** The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N- and S-doped TiO_2 nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15), 5018–5019. <https://doi.org/10.1021/ja711023z>
- Chica, A., Strohmaier, K., & Iglesia, E. (2005).** Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60(3–4), 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.02.031>
- Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2014).** Shallow and deep trap emission and luminescence quenching of TiO_2 nanoparticles on Cu doping. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 4(4), 499–506. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0226-9>

- Chowdhury, P., Moreira, J., Gomaa, H., & Ray, A. (2012).** Visible-solar-light-driven photocatalytic degradation of phenol with dye-sensitized TiO₂: Parametric and kinetic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(12), 4523–4532. <https://doi.org/10.1021/ie2025213>
- Cipagauta, S., Gómez, J., Tzompantzi, F., Hernández, A., & Rojas, H. (2012).** Síntesis sol-gel de dióxido de titanio para el proceso de fotodegradación. *Ciencia en Desarrollo*, 4, 187–202.
- CONAGUA. (2021).** Calidad del agua en México. *Comisión Nacional Del Agua*. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- De Andrade, F., De Lima, G., Augusti, R., Coelho, M., ... Romero, O. (2012).** A versatile approach to treat aqueous residues of textile industry: The photocatalytic degradation of indigo carmine dye employing the autoclaved cellular concrete/Fe₂O₃ system. *Chemical Engineering Journal*, 180, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.089>
- De Keijzer, M., Van Bommel, M., Hofmann, R., Knaller, R., & Oberhumer, E. (2012).** Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. *Studies in Conservation*, 57, 87–95. <https://doi.org/10.1179/2047058412Y>
- De Lasa, H., Serrano, B., & Salices, M. (2005).** Photocatalytic reaction engineering. *Springer*.
- Deng, H., Zhu, X., Chen, Z., Zhao, kai, & Cheng, G. (2022).** Oxygen vacancy engineering of TiO₂ – x nanostructures for photocatalytic CO₂ reduction. *Carbon Letters*, 32(7), 1671–1680. <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00385-z>
- Diario Oficial de la Federación. (1995a, February 7).** Norma Oficial Mexicana NOM-038-SSA1-1993, bienes y servicios. Colorantes orgánicos sintéticos. Especificaciones sanitarias generales. *Diario Oficial de la Federación*.
- Diario Oficial de la Federación. (1995b, October 20).** Norma Oficial Mexicana NOM-119-SSA1-1994, bienes y servicios. Materias primas para alimentos, productos de perfumería y belleza. Colorantes orgánicos naturales. Especificaciones sanitarias. *Diario Oficial de la Federación*.
- Easwaramoorthi, S., & Natarajan, P. (2005).** Photophysical properties of phenosafranine (PHNS) adsorbed on the TiO₂-incorporated zeolite-Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1–3), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.009>
- Elghniji, K., Hentati, O., Mlaik, N., Mahfoudh, A., & Ksibi, M. (2012).** Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *Journal of Environmental Sciences*, 24(3), 479–487. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60659](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60659)
- Ema, A. L. B., Mcginns, M. J., Camns, J., Buikema, A. L., ... Cairns, J. (1979).** Phenolics in aquatic ecosystems: a selected review of recent literature. *Marine Environmental Research*, 2, 87–181. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(79\)90006-0](https://doi.org/10.1016/0141-1136(79)90006-0)

- EPA. (1999).** Phenol: Ambient water quality criteria. *Agencia de Protección Ambiental*.
- Frailé Sainz, J. C. (2022).** Utilización de técnicas de adsorción de gases para la caracterización textural de materiales micro y mesoporosos. *Universitat Autònoma de Barcelona*.
- Gao, H., Cai, M., & Liao, Y. (2019).** Enhance photocatalytic properties of TiO₂ using $\pi - \pi^*$ conjugate system. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40(10), 1469–1478. <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1518143>
- Gómez-Llanos, A., Lequeux, C., Ramos, L., Ruiz, R., Cabello, J., & Castillo, C. (2021).** On the engineering of a laboratory LED-based photocatalytic reactor for radiative and kinetic studies. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(4), 959–970. <https://doi.org/10.1002/cjce.23897>
- Hayati, F., Isari, A., Fattahi, M., Anvaripour, B., & Jorfi, S. (2018).** Photocatalytic decontamination of phenol and petrochemical wastewater through ZnO/TiO₂ decorated on reduced graphene oxide nanocomposite: influential operating factors, mechanism, and electrical energy consumption. *RSC Advances*, 8(70), 40035–40053. <https://doi.org/10.1039/c8ra07936f>
- Holguin, R. (2018).** Espectroscopia de reflectancia difusa. *Steemit*. <https://steemit.com/stem-espanol/@rossyholg/espectroscopia-de-reflectancia-difusa>
- Hu, Y., Chen, X., Liu, Z., Wang, G., & Liao, S. (2016).** Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine. *Journal of Environmental Management*, 166, 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.043>
- IMTA. (2012).** Filtración de aguas residuales con contaminantes recalcitrantes para remoción de macronutrientes. *Instituto Mexicano de Tecnología Del Agua*. <https://www.gob.mx/imta/articulos/filtracion-de-aguas-residuales-con-contaminantes-recalcitrantes-para-remocion-de-macronutrientes>
- Islam, T., Repon, M., Islam, T., Sarwar, Z., & Rahman, M. (2023).** Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 9207–9242. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24398-3>
- J. Huesa Water Technology. (2021).** Tecnologías: oxidación avanzada. *J. Huesa Water Technology*. <https://jhuesa.com/tecnologias/oxidacion-avanzada>
- Jabbar, Z., & Graimed, B. (2022).** Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. *In Journal of Water Process Engineering*, 47. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102671>
- Jamali, A., Vanraes, R., Hanselaer, P., & Van Gerven, T. (2013).** A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.03.010>

- Jiménez, N., & Anselmo, J. (2024).** Diseño de un proceso fotocatalítico para degradación y la mineralización de moléculas recalcitrantes usando como catalizador $\text{TiO}_2 - \text{OT}_n^+/\text{HY}$. *Universidad Autónoma Metropolitana*.
- Kim, W., Tachikawa, T., Majima, T., & Choi, W. (2009).** Photocatalysis of dye-sensitized TiO_2 nanoparticles with thin overcoat of Al_2O_3 : Enhanced activity for H_2 production and dechlorination of CCl_4 . *Journal of Physical Chemistry C*, 113(24), 10603–10609. <https://doi.org/10.1021/jp90081>
- Kumar, V., Balaji, K., Viswanatha, R., Ambika, G., ... Santosh, M. (2022).** Visible light photodegradation of 2,4-dichlorophenol using nanostructured NaBiS_2 : Kinetics, cytotoxicity, antimicrobial and electrochemical studies of the photocatalyst. *Chemosphere*, 287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132174>
- Li, G., Wang, Y., & Mao, L. (2014).** Recent progress in highly efficient Ag-based visible-light photocatalysts. *RSC Advances*, 4(96), 53649–53661. <https://doi.org/10.1039/c4ra08044k>
- Li, W., Ding, H., Ji, H., Dai, W., Guo, J., & Du, G. (2018).** Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride via a CdS-TiO_2 heterostructure composite under visible light irradiation. *Nanomaterials*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/nano8060415>
- Luo, C., Ren, X., Dai, Z., Zhang, Y., Qi, X., & Pan, C. (2017).** Present perspectives of advanced characterization techniques in TiO_2 -based photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(28), 23265–23286. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00496>
- Mathew, S., Kumar Prasad, A., Benoy, T., Rakesh, P. P., ... & Vallabhan, C. (2012).** UV-visible photoluminescence of TiO_2 nanoparticles prepared by hydrothermal method. *Journal of Fluorescence*, 22(6), 1563–1569. <https://doi.org/10.1007/s10895-012-1096-3>
- Merck. (2023).** Resonancia magnética nuclear (RMN). *Merck*. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance>
- Mishra, A., Ma, C., & Bäuerle, P. (2009).** Functional oligothiophenes: Molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chemical Reviews*, 109(3), 1141–1176. <https://doi.org/10.1021/cr8004229>
- Moja, M., Chirwa, E., & Tichapondwa, S. (2021).** Visible light activated photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using silver halide photocatalysts. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 1411–1416. <https://doi.org/10.3303/CET2186236>
- Mondragón, P. (2020).** Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas. *Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A. C.*

- National Center for Biotechnology Information. (2023).** 2,4-dichlorophenol. *PubChem*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-4-dichlorophenol>
- OMS. (2011).** Guías para la calidad del agua de consumo humano. *Organización Mundial de la Salud*. <https://iris.who.int/handle/10665/272403>
- Oppong, S., Opoku, F., Anku, W., & Govender, P. (2021).** Insights into the complementary behaviour of Gd doping in GO/Gd/ZnO composites as an efficient candidate towards photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Materials Science*, 56(14), 8511–8527. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-05846-w>
- Patil, S., Deshmukh, S., More, K., ... Delekar, S. (2019).** Sulfated TiO₂/WO₃ nanocomposite: An efficient photocatalyst for degradation of Congo red and methyl red dyes under visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.1>
- Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S., Seery, M., Falaras, P., Dunlop, P., ... & Dionysiou, D. (2012).** A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Pirinejad, L., Maleki, A., Shahmoradi, B., Daraei, H., Yang, J. K., & Lee, S. M. (2019).** Synthesis and application of Fe-N-Cr-TiO₂ nanocatalyst for photocatalytic degradation of acid black 1 under LED light irradiation. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.1>
- Pookmanee, P., Kojinok, S., & Phanichphant, S. (2014).** Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using BiVO₄ powder prepared by the sol-gel method. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 39, 431–434.
- PubChem. (2004).** 4-clorofenol. *PubChem*. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-chlorophenol>
- Quintero, L., & Cardona, S. (2010).** Technologies for the decolorization of dyes: Indigo and indigo carmine. <https://www.researchgate.net/publication/262755221>
- Rajendra C., & Caroline, S. (2015).** Heterogeneous nanocomposite photocatalysis for water purification. *Micro & Nano Technologies Series* <https://doi.org/10.1016/C2014-0-0265>
- Raliya, R., Avery, C., Chakrabarti, S., & Biswas, P. (2017).** Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 7(5), 253–259. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0565-z>
- Ramos, L. (2016).** Desarrollo de una metodología para la determinación de las propiedades ópticas de fotocatalizadores en suspensión. *Universidad Autónoma Metropolitana*.

- Ramos-Huerta, L., Valadés-Pelayo, P., Llanos, A., ... Castillo-Araiza, C. (2021).** Development of a new methodology to determine suspended photocatalyst optical properties. *Chemical Engineering Journal*, 413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127458>
- Ramos-Ramírez, E., Tzompantzi-Morales, F., ... Guevara-Hornedo, M. del P. (2020).** Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol on NiAl-Mixed oxides derivatives of activated layered double hydroxides. *Topics in Catalysis*, 63(5–6), 546–563. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01269-0>
- Ramos-Ramírez, E., Tzompantzi-Morales, F., ... del Pilar Guevara-Hornedo, M. (2022).** Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water using MgAl activated hydrotalcites as photocatalyst. *Topics in Catalysis*, 65(13–16), 1469–1481. <https://doi.org/10.1007/s11244-022>
- Rivera, V., Suárez-Méndez, A., Pascual-Mathey, L., ... Fuentes, G. (2020).** On the interaction of thiophene and zeolite- γ in the thiophene-based oligomers formation. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1), 471–479. <https://doi.org/10.24275/rmiq/Mat617>
- Rodríguez, D. (2020).** ¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria? *Espectrometría*. <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>
- Rodríguez, M., & Ibarra, C. (2014).** Degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos utilizando óxidos metálicos nanoestructurados sintetizados en microemulsiones aceite-en-agua (o/w). *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.*
- Samuel, J., & Yam, F. (2020).** Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light by dye sensitized titania. *Materials Research Express*, 7(1). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab64>
- SCAI. (n.d.).** Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. *Servicios Centrales de Apoyo a La Investigación*. <https://www.scai.uma.es/areas/aqcm/xps/xps.html>
- SCI. (2022).** Microscopía electrónica de barrido (SEM/FESEM). *Servicios Centrales de Investigación*. <https://www.ual.es/universidad/serviciosgenerales/stecnicos/microscopia-electronica-de-barrido>
- Secretaría de Salud. (2000).** Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Secretaría de Salud*. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/114>
- SEMARNAT. (2022).** Se publica NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece límites de contaminantes en descargas de aguas residuales. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. <https://www.gob.mx/nom-001-semarnat-2021-que-establece-limites-de-contaminantes-en-descargas-de-aguas-residuales?>
- Shojaie, A., Fattahi, M., Jorfi, S., & Ghasemi, B. (2017).** Hydrothermal synthesis of Fe – TiO₂ – Ag nano-sphere for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): Investigating the effect of

hydrothermal temperature and time as well as calcination temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4564–4572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.024>

Shojaie, A., Fattahi, M., Jorfi, S., & Ghasemi, B. (2018). Synthesis and evaluations of Fe₃O₄–TiO₂–Ag nanocomposites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): effect of Ag and Fe compositions. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9(2), 141–151. <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0145-4>

Sing, K., Everett, D., Haul, R., ... Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 7, 603-619. <https://doi.org/10.1351/pac1985570406>

S.S. Deshpande. (2002). Handbook of Food Toxicology. *Marcel Dekker, Inc.* 1st Edition.

Suárez-Méndez, A., López-Curiel, J., Fuentes, G., ... Rivera, V. (2022). Thiophene-based oligomers formed in-situ: A novel sensitizer material of TiO₂/HY hybrid material. *Topics in Catalysis*, 65(13–16), 1218–1224. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01654-x>

Suárez-Méndez, A., Matus, M., & Rivera, V. (2022). Protonated α -oligothiophenes as potential sensitizers of TiO₂ supported on zeolite HY – An experimental and theoretical study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 433. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022>

Sukhadeve, G., Janbandhu, S., Kumar, R., ... Gedam, R. (2022). Visible light assisted photocatalytic degradation of indigo carmine dye and NO₂ removal by Fe doped TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International*, 48(19), 29121–29135. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.053>

Sukhadeve, G., Shaileshkumar, J., Janbandhu, Y., Kumar, R., & Gedam, R. (2021). Ag-Doped TiO₂ nanoparticles as an effective photocatalyst for degradation of indigo carmine dye under visible light. *ChemistrySelect*, 6(45), 12873–12883. <https://doi.org/10.1002/slct.202103629>

Tehrani, S., Abolhosseini, A., Mahjoub, A., ... Khazaei, Z. (2018). Photodegradation of 2,4-dichlorophenol by supported Pd(X₂) catalyst (X = Cl, Br, N₃): a HOMO manipulating point of view. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(10), 9969–9980. <https://doi.org/10.1007/s113>

Treacy, M., & Higgins, J. (2001). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Structure Commission of the International Zeolite Association*. <http://www.iza-structure.org/>

Valencia, D., Whiting, G., Buló, R., & Weckhuysen, B. (2016). Protonated thiophene-based oligomers as formed within zeolites: understanding their electron delocalization and aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 2080–2086. <https://doi.org/10.1039/c5cp06477e>

Vautier, M., Guillard, C., & Herrmann, J. (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46–59. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3232>

- Wang, X., Feng, Z., Shi, J., Jia, G., Shen, S., Zhou, J., & Li, C. (2010).** Trap states and carrier dynamics of TiO₂ studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(26), 7083–7090. <https://doi.org/10.1039/b925277k>
- Wang, X., Yang, W., Li, F., Zhao, J., Liu, R., Hong, Liu., & Li, B. (2015).** Construction of amorphous TiO₂/BiOBr heterojunctions via facets coupling for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, 292, 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.030>
- Xu, Q., Zhang, L., Cheng, B., Fan, J., & Yu, J. (2020).** S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem*, 6(7), 1543–1559. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.010>
- Xu, Y., & Langford, C. (1997).** Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(16), 3115–3121. <https://doi.org/10.1021/jp96>
- Yao, M., Kuratani, K., Kojima, T., Takeichi, N., Senoh, H., & Kiyobayashi, T. (2014).** Indigo carmine: An organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries. *Scientific Reports*, 4. <https://doi.org/10.1038/srep03650>
- Yu, X., Lin, X., Feng, W., & Li, W. (2019).** Effective removal of tetracycline by using bio-templated synthesis of TiO₂/Fe₃O₄ heterojunctions as a UV–Fenton catalyst. *Catalysis Letters*, 149(2), 552–560. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2544-8>
- Yuan, X., Floresyona, D., Aubert, P., Bui, T., Remita, S., ... Remita, H. (2019).** Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under UV and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.002>
- Zhu, Q., Sun, Y., Xu, S., Li, Y., Lin, X., & Qin, Y. (2020).** Rational design of 3D/2D In₂O₃ nanocube ZnIn₂S₄ nanosheet heterojunction photocatalyst with large-area “high-speed channels” for photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenol under visible light. *Journal of Hazardous Materials*, 382. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121098>
- Ziyaadini, M., Zahedi, M., & Dehghan-Rahimi, A. (2018).** Enhanced photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water solution using Sr-doped ZnAl₂O₄ nanoparticles 2,4-DCP Degradation. *Journal of Particle Science and Technology*, 4, 101–109. <https://doi.org/10.22104/JPST.2018.287>
- Zyoud, A., Saleh, F., Helal, M., Shawahna, R., & Hilal, H. (2018).** Anthocyanin-sensitized TiO₂ nanoparticles for phenazopyridine photodegradation under solar simulated light. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2018/2789616>

APÉNDICES

10.1 Apéndice A

10.1.1 Mecanismo de oligomerización

Los oligómeros de tiofeno son moléculas de cadena corta derivadas de monómeros de tiofeno (Figura 10.1), que han sido ampliamente estudiadas en química. Los α -oligotiofenos, son activos en el espectro de luz visible, estables en varios estados de oxidación y poseen alta polarización en sus átomos de azufre, lo que les confiere excelentes propiedades de transporte de carga (Mishra et al., 2009).

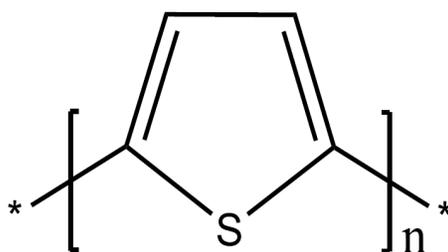


Figura 10.1: Estructura química del monómero de tiofeno (Suárez-Méndez et al., 2022)

La zeolita Y puede contener metales como Na, K y Ca en su estructura, los cuales pueden ser intercambiados mediante intercambio iónico. La zeolita HY se obtiene reemplazando el Na por NH_4^+ , que a temperaturas superiores a 350°C se descompone en NH_3 , dejando H^+ en los sitios ácidos de Brönsted. Los oligómeros de tiofeno pueden formarse dentro de una zeolita mediante oligomerización, donde una molécula de tiofeno interactúa con los sitios ácidos de Brönsted (Figura 10.2) en la supercavidad del material poroso, iniciando la adhesión de nuevas moléculas de tiofeno. Los oligómeros resultantes se protonan y permanecen dentro de la zeolita (Rivera et al., 2020; Valencia et al., 2016). La carga positiva se encuentra en el primer anillo de las cadenas oligoméricas, atribuida al azufre (Valencia et al., 2016) y confirmada por resonancia magnética nuclear de ^{13}C (Rivera et al., 2020).

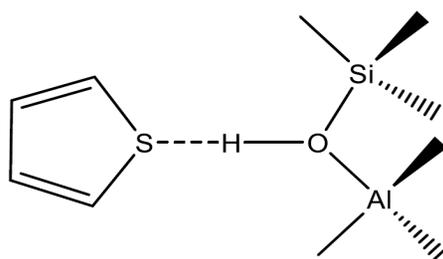


Figura 10.2: Tiofeno unido al sitio ácido de Brønsted (Suárez-Méndez et al., 2022).

La formación de oligómeros de tiofeno, ilustrada en la Figura 10.2, sigue el mecanismo de oligomerización propuesto por Rivera et al. (2020). El enlace de hidrógeno en la Figura 10.3 actúa como precursor de la especie protonada. Cuando esta especie entra en contacto con otra molécula de tiofeno (a), se inicia el mecanismo de oligomerización, formando un dímero (b) que puede interactuar con otra molécula de tiofeno para generar un trímero y así sucesivamente, obteniendo cadenas más largas (c). Alternativamente, puede formarse la molécula de ditiofeno protonado (d) mediante la transferencia de $2H$, un proceso que puede repetirse con cadenas de tres o más monómeros.

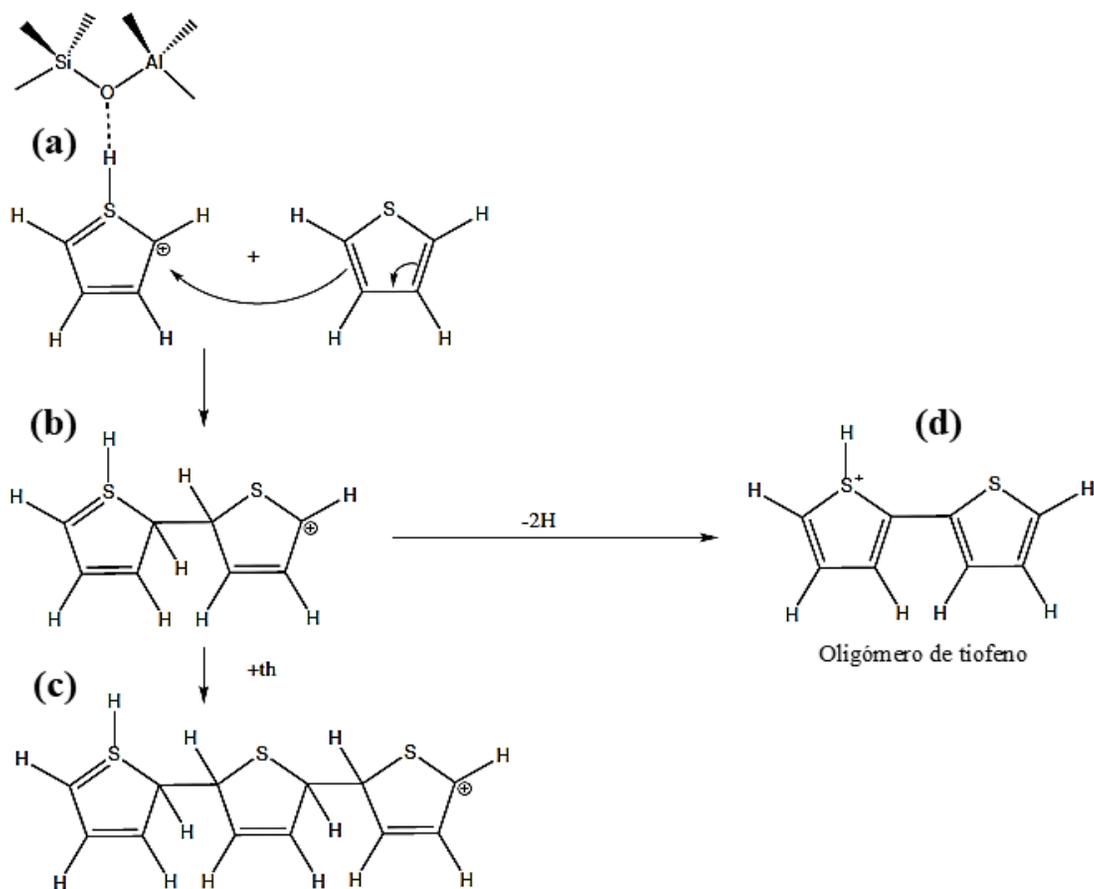


Figura 10.3: Mecanismo de oligomerización de tiofeno (Suárez-Méndez et al., 2022).

10.2 Apéndice B

10.2.1 Espectros de emisión de LEDs y lámparas

Los espectro de emisión de los LEDs y lámparas utilizadas se presenta en la Figura 10.4.

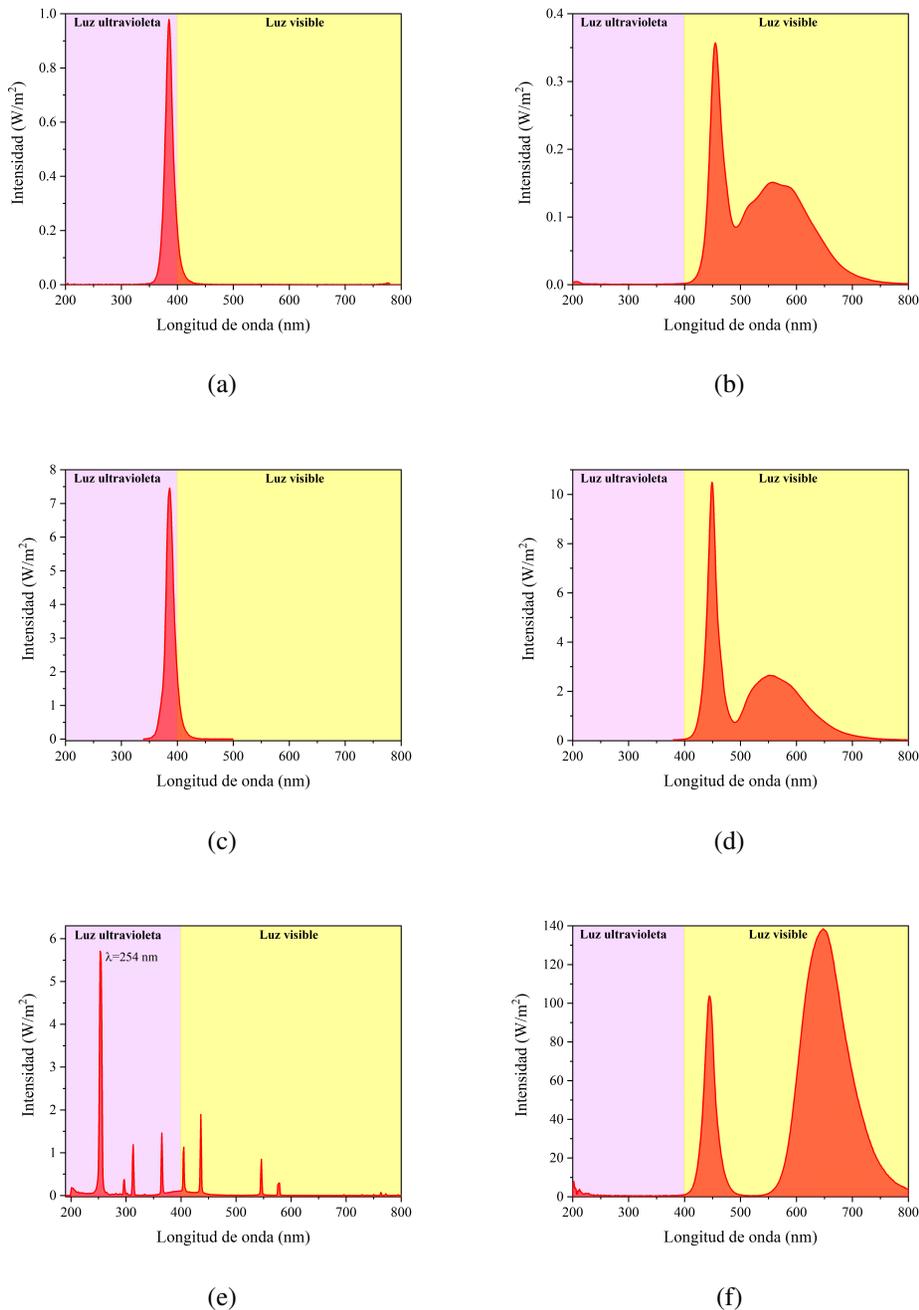


Figura 10.4: Espectros de emisión de: a) LED UV-A 1 W, b) LED visible 1 W, c) LED UV-A 10 W, d) LED visible 10 W, e) Lámpara de mercurio Pen-Ray (UV-C), y f) LED visible 100 W.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00159

Matrícula: 2212801700

Estudio de la superficie de TiO_2 -OT⁺/HY como fotocatalizador para el tratamiento de agua contaminada con compuestos recalcitrantes.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 26 del mes de julio del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES
DRA. DULCE KRISTAL BECERRA PANIAGUA
DR. JUAN EDGAR CARRERA CRESPO




IVONNE FLORES MUÑOZ
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: IVONNE FLORES MUÑOZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

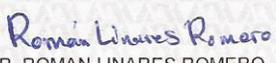
REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

VOCAL



DRA. DULCE KRISTAL BECERRA PANIAGUA

SECRETARIO



DR. JUAN EDGAR CARRERA CRESPO