



Casa abierta al tiempo  
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Ciencias (Ingeniería Química)

---

**“Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> con propiedades ópticas para su aplicación en la reducción fotocatalítica de Cr (VI)”**

---

Tesis para obtener el grado de:

**Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)**

Presenta:

**Daniela Denisse Suárez Quiroz**

Matrícula:

**2192802763**

Correo:

**ddsq31@gmail.com**

Co-Directora:

**Dra. Ariadna Alicia Morales Pérez**

Co-Director:

**Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes**

Presidente:

**Dr. Gustavo Ariel Fuentes Zurita**

Secretario:

**Dr. Richard Steve Ruíz Martínez**

Vocal:

**Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez**

Iztapalapa, Ciudad de México, México. Viernes 15 de noviembre de 2024.

## Resumen

En este proyecto de investigación se presenta el desarrollo de un método de síntesis de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> que cumplan con las características ópticas y fisicoquímicas requeridas para su aplicación en la reducción fotocatalítica de Cr (VI). Los fotocatalizadores fueron sintetizados por medio de la modificación de algunos parámetros de la técnica de impregnación incipiente, tales como la incorporación del empleo de ultrasonido y la utilización de alcohol isopropílico como solvente, para favorecer la dispersión y aislamiento de los átomos de cobre que fueron incorporados dentro de la red cristalina de la titania mediante reducción con hidrógeno puro.

Las características fisicoquímicas de los fotocatalizadores se estudiaron con respecto a los parámetros incorporados al método de síntesis, tales como proceso de calcinación en flujo de aire de 60 ml/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C durante 30 min, proceso de reducción en flujo de H<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 200 °C durante 30 minutos y variación en el contenido metálico impregnado (0.5, 1.0 y 1.5 % m/m). Análisis térmicos, tales como Análisis Termogravimétrico (TGA) y Reducción a Temperatura Programada (TPR) fueron empleados para determinar la temperatura de descomposición de la sal precursora y para determinar la temperatura de reducción del Cu, respectivamente. Para el estudio de la distribución del tamaño de partículas de la titania, la obtención del valor de la banda de energía prohibida (bandgap) y el estudio cristalográfico de la titania se emplearon técnicas de análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y Difracción de Rayos-X (XRD), respectivamente.

Los resultados obtenidos permitieron demostrar que el método de síntesis estudiado sí favorece la reducción de la banda de energía prohibida de la titania, desde 3.2 eV hasta 3.02 eV para el fotocatalizador con mayor contenido metálico (1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>), lo cual fue evidenciado mediante los resultados de DRX y TEM. Por medio del estudio de la estructura cristalina de los fotocatalizadores sintetizados, se sugiere que el Cu dopó el TiO<sub>2</sub> toda vez que los valores de los parámetros de red para cada uno de ellos fueron modificados y mediante las micrografías de TEM

se evidenció que además del dopaje de la titania, el Cu además coexiste soportado sobre el  $\text{TiO}_2$ . También, se observó que el disolvente empleado (alcohol o agua) y el uso de ultrasonido (con o sin) influyeron en las propiedades ópticas de los fotocatalizadores analizados, dado que, aunque el valor de su band gap disminuyó en comparación con la titania, éste fue más alto en comparación con el fotocatalizador 1.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$ .

Finalmente, sólo dos factores independientes correspondientes a la concentración de Cr (VI) y la incorporación de ácido salicílico como agente de sacrificio, así como la suma de interacciones influyeron significativamente, con un 95 % de nivel de confianza, sobre la fotorreducción de Cr (VI). Bajo los intervalos evaluados para los factores experimentales, el sistema fue capaz sólo de fotorreducir favorablemente bajas concentraciones de Cr (VI). La presencia del agente de sacrificio tuvo un efecto positivo en el sistema, incluso la fotorreducción total del Cr (VI) se obtuvo con la mayor concentración de ácido salicílico evaluada (60 ppm), para 5 ppm de Cr (VI), utilizando 0.5% m/m Cu- $\text{TiO}_2$ . Esto sugiere que la degradación del agente de sacrificio se produce por interacción con los huecos fotogenerados inhibiendo la recombinación de cargas. De esta manera, los electrones fotogenerados pueden transferirse hasta la superficie siendo atraídos por el cobre, el cual funciona como antena para facilitar su transferencia hacia el Cr (VI).

# Contenido

1.	Introducción.....	1
1.1.	Importancia de eliminar iones de Cr (VI) de los cuerpos de agua.....	1
1.2.	Reducción fotocatalítica de Cr (VI).....	2
1.3.	Parámetros que influyen en la fotorreducción de Cr (VI).....	5
1.3.1.	Efecto del pH. ....	5
1.3.2.	Efecto de la fuente de iluminación.....	7
a.	Efecto de la masa de fotocatalizador. ....	7
1.3.3.	Presencia de agentes de sacrificio.....	9
1.3.4.	Tipo de fotocatalizador. ....	12
2.	Antecedentes.....	14
2.1.	Uso del Cu en fotocátalisis. ....	14
2.2.	Métodos de síntesis de catalizadores de Cu-TiO <sub>2</sub> .....	18
2.2.1.	Sol - Gel. ....	22
2.2.2.	Deposición – Precipitación. ....	24
2.2.3.	Impregnación. ....	25
2.2.3.1	Impregnación húmeda. ....	25
2.2.3.2	Impregnación húmeda incipiente.....	27
2.3.	Sal precursora.....	29
2.4.	Solventes. ....	31
2.5.	Tratamiento ultrasónico. ....	33
3.	Hipótesis .....	35
4.	Objetivos.....	35

4.1.	General.....	35
4.2.	Específicos.....	35
5.	Metodología.....	36
5.1.	Método de síntesis de fotocatalizadores.....	36
5.1.1.	Reactivos.....	36
5.1.2.	Preparación.....	36
5.1.3.	Activación.....	37
5.1.3.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	39
5.1.3.2	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	40
5.2.	Caracterización de fotocatalizadores.....	42
5.2.1.	Difracción de Rayos X.....	42
5.2.2.	Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa.....	42
5.2.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	43
5.3.	Evaluación fotocatalítica.....	43
5.3.1	Diseño de experimentos.....	43
5.3.2	Pruebas de fotorreducción.....	44
5.3.3.	Análisis estadístico.....	46
6.	Resultados y discusión.....	47
6.1.	Determinación de la temperatura de calcinación.....	47
6.2.	Determinación de la temperatura de reducción.....	49
6.3.	Estudio de la cristalinidad y parámetros de red de los fotocatalizadores.....	51
6.4.	Evidencia de la presencia de Cu soportado sobre la titania.....	57
6.5.	Determinación de la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores.....	60
6.6.	Reducción fotocatalítica de Cr (VI).....	63
7.	Conclusiones.....	70

8. Glosario .....	73
9. Referencias .....	74
Anexo A. Daños a la salud en humanos y animales causados por exposición, contacto o ingesta de Cr (VI). .....	83
Anexo B. Normatividad referente a niveles máximos permisibles de Cr(VI). .....	84
En materia de uso y consumo humano. ....	84
En materia de ambiente de trabajo y emisiones. ....	85
Anexo C. Potencial redox de Cr (VI). Diagrama de Pourbaix. ....	87
Anexo D. Cálculos para la síntesis de fotocatalizadores de Cu-TiO <sub>2</sub> .....	89
Anexo E. Fundamentos teóricos en TGA. ....	91
Anexo F. Fundamentos teóricos en TPR. ....	93
Anexo G. Fundamentos teóricos en DRX. ....	95
Anexo H. Fundamentos teóricos en espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa. ....	97
Anexo I. Fundamentos teóricos en TEM. ....	99
Anexo J. Cálculos de la distancia interplanar y parámetros de red. ....	100

# Índice de Tablas

Tabla 1. Estudios de la variación del pH sobre la reducción fotocatalítica de Cr (VI). .....	6
Tabla 2. Estudios de la presencia de agentes de sacrificio (AS) sobre la reducción fotocatalítica de Cr (VI).....	10
Tabla 3. Costo promedio anual por kg de Cu y algunos metales nobles utilizados en fotocatalisis. ....	14
Tabla 4. Condiciones de síntesis de fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> .....	19
Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O.....	30
Tabla 6. Clasificación de los solventes orgánicos (elaboración propia).....	32
Tabla 7. Condiciones de síntesis de los fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> . ....	36
Tabla 8. Factores experimentales evaluados en la reducción fotocatalítica de Cr (VI).....	44
Tabla 9. Diseño de experimentos para la reducción fotocatalítica de Cr (VI).....	44
Tabla 10. Datos cuantitativos del análisis TPR. ....	51
Tabla 11. Tamaño de partícula de los fotocatalizadores sintetizados. ....	53
Tabla 12. Parámetros de red de los fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> sintetizados. ....	55
Tabla 13. Porcentaje de abundancia de los fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> sintetizados .....	58
Tabla 14. Band gap directo e indirecto de lo fotocatalizadores sintetizados. ....	61
Tabla 15. Condiciones de reacción y % de reducción de Cr (VI) de las reacciones estudiadas... ..	66
Tabla 16. Resultados de análisis de varianza ANOVA. ....	68

# Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de banda electrónica de materiales semiconductores y b) Pasos involucrados en la fotocatalisis heterogénea. (elaboración propia). .....	3
Figura 2. Rutas para la reducción de Cr (VI) ordenadas de acuerdo con sus niveles de energía.(Litter, 2017) .....	4
Figura 3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco et al., 2001). .....	7
Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la masa del fotocatalizador (Herrmann, 1999). .....	8
Figura 5. Posiciones de los potenciales redox vs ENH de diversas reacciones con metales con relación a los niveles de energía de la BV y BC del TiO <sub>2</sub> – P25 a pH = 0 (Domènech et al., 2001). .....	15
Figura 6. Proceso de transferencia de e <sup>-</sup> desde la BC del TiO <sub>2</sub> hasta la BC del óxido de Cu, para las especies Cu <sub>2</sub> O y CuO (Heciak et al., 2013). .....	16
Figura 7. Pasos involucrados en el método sol-gel (Mahuya, np). .....	23
Figura 8. Representación esquemática del equipo a escala laboratorio empleado en la síntesis de catalizadores por deposición-precipitación (Jong, 2009). .....	24
Figura 9. Procesos involucrados en el método de síntesis impregnación húmeda (Mahuya, np). .....	26
Figura 10. Procesos involucrados en el método de síntesis impregnación húmeda incipiente (Mahuya, np).....	28
Figura 11. Estructura química de la sal inorgánica Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O. (Imagen elaborada por el autor de este documento) .....	31
Figura 12. Solvatación de la sal precursora empleando agua y alcohol isopropílico como disolventes. (elaboración propia).....	33

Figura 13. Etapas en la preparación de fotocatalizadores mediante el método desarrollado en este estudio.....	37
Figura 14. Rampa de calentamiento del proceso de calcinación de los fotocatalizadores. ....	38
Figura 15. Rampa de calentamiento del proceso de calcinación de los fotocatalizadores. ....	39
Figura 16. Rampa de calentamiento empleada en el análisis TGA. ....	40
Figura 17. Sistema experimental para el análisis TPR. ....	41
Figura 18. Etapas térmicas para el análisis de reducción a temperatura programada.....	42
Figura 19. Esquema del sistema experimental para la reducción fotocatalítica de Cr (VI),.....	45
Figura 20. Termogramas de fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> con distinto contenido de Cu. ....	48
Figura 21. Termogramas de fotocatalizadores Cu-TiO <sub>2</sub> sintetizados sin empleo de tratamiento ultrasónico y con agua. ....	49
Figura 22. Perfiles de reducción de los fotocatalizadores de Cu-TiO <sub>2</sub> con distinto contenido de Cu.....	50
Figura 23. Perfiles de reducción de los fotocatalizadores de Cu-TiO <sub>2</sub> sintetizados con agua destilada como disolvente y sin aplicación de ultrasonido. ....	50
Figura 24. Patrones de difracción de los fotocatalizadores sintetizados.....	52
Figura 25. Celda unitaria de la fase anatasa y rutilo del TiO <sub>2</sub> . ....	53
Figura 26. Micrografías de TEM de los fotocatalizadores sintetizados.....	57
Figura 27. Distribución del tamaño de las partículas para los catalizadores de Cu.TiO <sub>2</sub> sintetizados, .....	59
Figura 28. Espectros de absorción de los fotocatalizadores de Cu-TiO <sub>2</sub> sintetizados. ....	60
Figura 29. Transiciones directas de los fotocatalizadores sintetizados.....	62
Figura 30. Transiciones indirectas de los fotocatalizadores sintetizados. ....	62
Figura 31. % de Reducción de Cr (VI) para los fotocatalizadores 0.5 Cu-TiO <sub>2</sub> , 1.0 Cu-TiO <sub>2</sub> , 1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> .....	63

Figura 32. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 1.0 Cu-TiO <sub>2</sub> para las reacciones No. 1, 3 y 11. .....	65
Figura 33A. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 0.5 Cu-TiO <sub>2</sub> para las reacciones No. 2 y 10.	65
Figura 34A. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> para las reacciones No. 4 y 7..	66
Figura 35. Grafica de Pareto para la fotorreducción de Cr (VI) empleando fotocatalizadores de xCu-TiO <sub>2</sub> .....	68

# 1. Introducción

## 1.1. Importancia de eliminar iones de Cr (VI) de los cuerpos de agua.

El cromo hexavalente no sólo representa un riesgo para la salud en humanos y animales, sino que también afecta el crecimiento y desarrollo de plantas. De acuerdo con la *Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer* (IARC, International Agency for Research on Cancer, por sus siglas en inglés), este compuesto está clasificado como un elemento carcinógeno humano, debido a las afectaciones a la salud que representa su contacto, exposición o ingesta. Las especificaciones de estas afectaciones se encuentran clasificadas en el Anexo A (IARC, 2009; HHS, 2016).

La principal fuente de contaminación en los cuerpos de agua es ocasionada por las descargas inadecuadas de residuos industriales. Mundialmente se emiten aproximadamente 25, 000 ton/año de Cr (VI) (Coetzee et al., 2018). En México, la contaminación por este elemento se debe principalmente a la actividad minera (Covarrubias et al., 2017). Sin embargo, existen una gran variedad de industrias que contribuyen a la contaminación por este metal, tales como la industria textil, fotográfica, de pigmentos, curtido de pieles, metalurgia, entre otras (Wang et al., 2009; Barrera-Díaz et al., 2012; Litter, 2017; Li et al., 2017; Josué et al., 2020).

Dada la importancia de eliminar los iones de Cr(VI) de los cuerpos de agua, diversas agencias internacionales y nacionales han establecido leyes, reglamentos y normas que establecen los límites máximos permisibles de cromo hexavalente presentes en las descargas de efluentes a cuerpos de agua, así como en el agua para uso y consumo humano (ver Anexo B). Asimismo, diversas técnicas han estudiado la remoción y eliminación de este contaminante de los cuerpos de agua, tales como: precipitación química con hidróxidos y sulfuros, métodos electroquímicos, filtración por membranas, tratamientos fisicoquímicos, tales como intercambio iónico, adsorción o flotación, tratamientos biológicos y procesos de oxidación avanzada (POA), como la fotocatalisis heterogénea (Kurniawan et al., 2006; Fu & Wang, 2011; Carolin et al., 2017). Esta última posee grandes ventajas debido a que no es un proceso selectivo, ya que de manera simultánea también puede degradar contaminantes orgánicos, el proceso ocurre en un solo paso, es de bajo costo y no

se generan residuos secundarios, aparte de asegurar la transformación de los iones desde Cr (VI) hasta Cr (III) (*GracePavithra et al., 2019; Barrera-Díaz et al., 2012*).

## 1.2. Reducción fotocatalítica de Cr (VI).

De acuerdo con la *Unión Internacional de Química Pura y Aplicada* (IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) la *fotocatálisis* representa un cambio en la velocidad o en la iniciación de una reacción química bajo la acción de irradiación de luz ultravioleta (UV), visible o infrarroja (IR), en presencia de un *fotocatalizador* el cual absorbe la luz y está involucrado en la transformación química de los reactivos (*Braslavsky, 2007*).

El *fotocatalizador* es un material semiconductor de banda ancha que absorbe energía radiante (UV o visible) (*Pey, 2008*). Los semiconductores son una clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales (*Candal et al., 2001*). Se caracterizan por contar con una estructura de banda electrónica compuesta por una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC), las cuales representan la banda de energía ocupada más alta y la banda de energía vacía más baja, respectivamente. El espacio entre la BV y la BC representa la distancia energética entre bandas, y es conocida como la región de energías prohibidas o band gap, en donde los electrones ( $e^-$ ) no pueden desplazarse de forma natural desde la BV hacia la BC (*Litter, 1999; Pey, 2008*). En la Figura 1a se representa la estructura de los materiales semiconductores.

El proceso fotocatalítico comienza con la activación del fotocatalizador, la cual ocurre a partir de la absorción de fotones ( $h\nu$ ) por el semiconductor. La energía del fotón tiene que ser de igual o mayor energía que la banda de energía prohibida, para promover, en el seno de la partícula, un electrón desde la BV hacia la BC, generando con ello el par electrón-hueco ( $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ ) (paso I de la Figura 1b). El tiempo de vida media de los portadores de carga está en el rango de nanosegundos, en ese intervalo de tiempo deben migrar hacia la superficie de la partícula y reaccionar con especies adsorbidas. Los pares que no alcanzan a reaccionar se recombinan, ya sea en el seno de la partícula o en la superficie del semiconductor liberando energía (pasos II y III de la Figura 1b). Las reacciones de oxidación o reducción de los contaminantes ocurren en la región interfacial entre el

semiconductor fotoexcitado y la solución, y el proceso neto es la catálisis de la reacción entre el agente oxidante (D) o donador de electrones y el agente reductor (A) o aceptor de electrones (pasos IV y V de la Figura 1b) (Litter, 1999; Herrmann, 1999; Domènech et al., 2001; Grela et al., 2001).

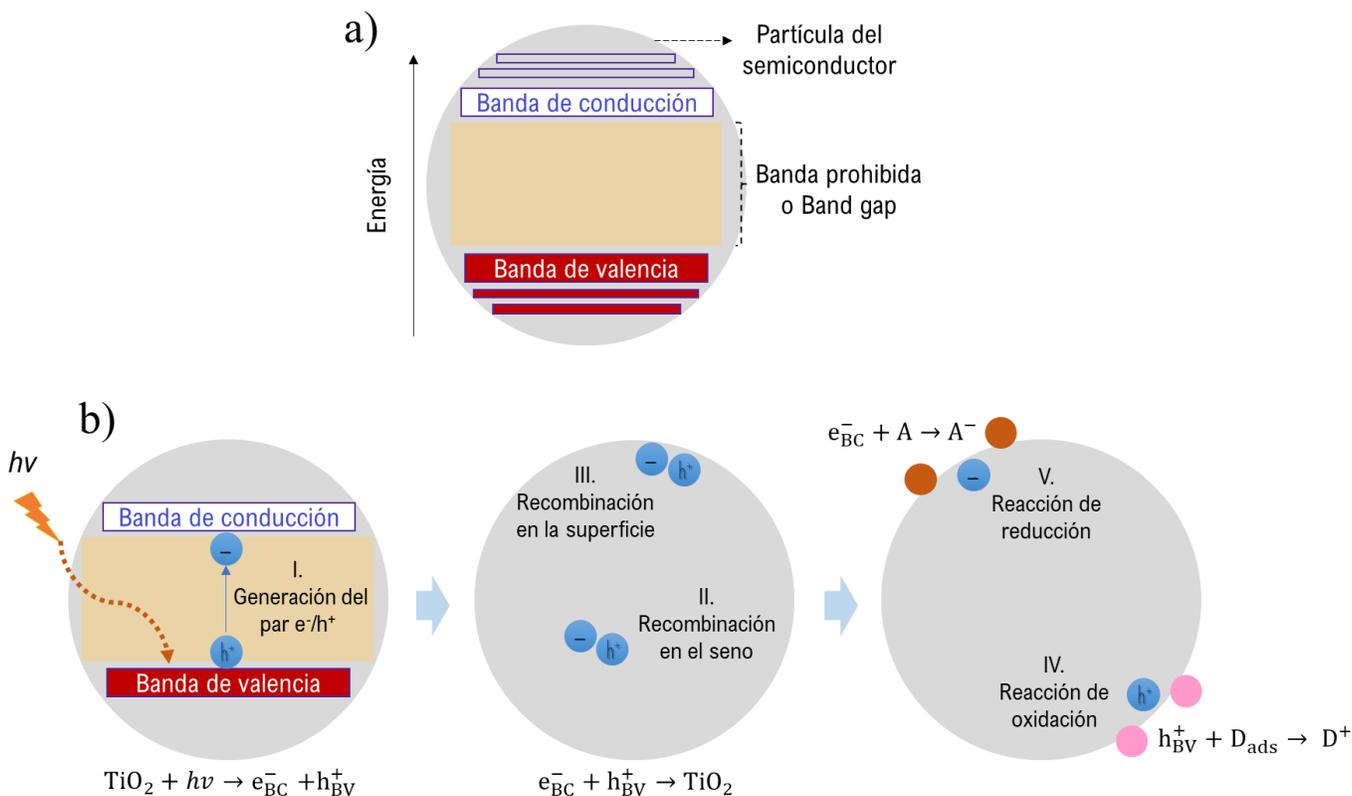
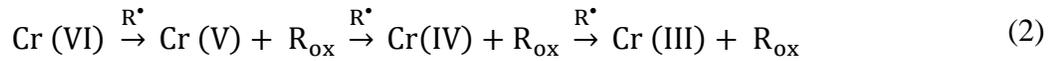
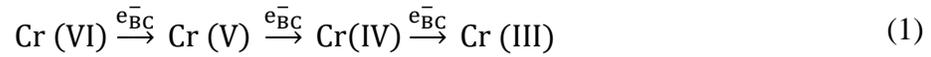


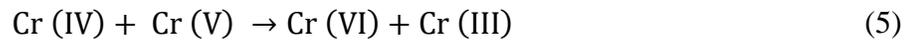
Figura 1. Estructura de banda electrónica de materiales semiconductores y b) Pasos involucrados en la fotocatalisis heterogénea. (elaboración propia).

Existen dos tipos de mecanismos propuestos para la reducción fotocatalítica de Cr (VI) los cuales son la reducción directa por medio de los electrones fotogenerados en la banda de conducción ( $e_{BC}^-$ ), ruta 1 de Figura 2, y la reducción indirecta por los radicales libres ( $R^*$ ) generados en presencia de compuestos orgánicos empleados como agentes de sacrificio (AS), rutas 2 y 2' de la Figura 2. (Domènech et al., 2001; Litter, 2017).

La formación de Cr (V), Cr (IV) y Cr (III) surge a partir de reacciones sucesivas entre un electrón y el ion metálico ya sea de forma directa o indirecta, ecuaciones 1 y 2 respectivamente (ruta 1 de la Figura 2).



Además, el Cr (V) y Cr (IV) pueden desproporcionarse como lo representan las ecuaciones 3 – 5.



Sin embargo, puede existir la reoxidación de los iones metálicos a través de los huecos fotogenerados o radicales hidroxilo formados por la oxidación del agua adsorbida (ecuación 6).

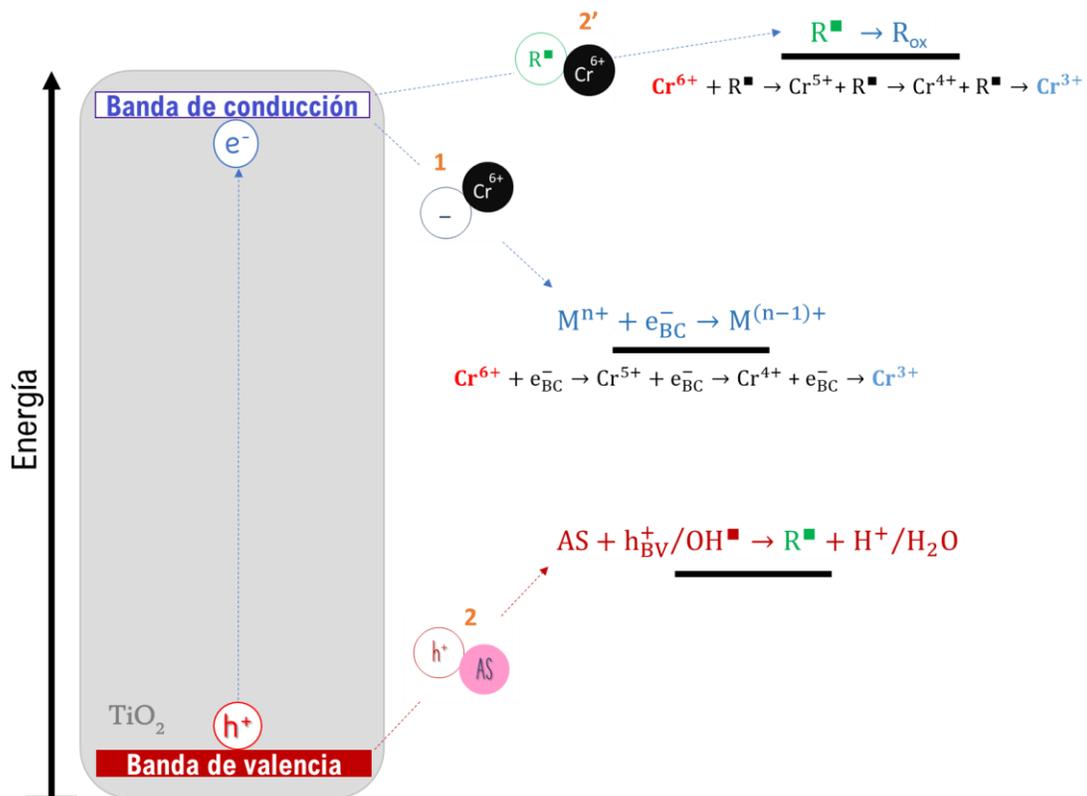
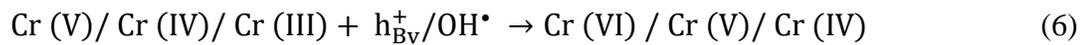


Figura 2. Rutas para la reducción de Cr (VI) ordenadas de acuerdo con sus niveles de energía. (Litter, 2017)

### 1.3. Parámetros que influyen en la fotorreducción de Cr (VI).

En las secciones siguientes son discutidos los diversos parámetros que han sido evaluados por la comunidad científica y que representan una influencia significativa sobre la eliminación de este contaminante, tales como el efecto del pH, la fuente de iluminación, el tipo de fotocatalizador empleado y su efecto con respecto a la variación de masa empleada en el sistema de reacción, así como la presencia de agentes de sacrificio en la solución.

#### 1.3.1. Efecto del pH.

El pH es un factor primordial en la fotocatálisis heterogénea, debido a que las propiedades superficiales del fotocatalizador y la forma química de los compuestos a degradar son afectadas por este parámetro, generando con ello variaciones en la velocidad de degradación y propiciando la floculación del fotocatalizador (*Blanco et al., 2001; Pey, 2008; Yang et al., 2011*).

En lo referente a Cr (VI), el pH representa un parámetro esencial debido a que el estado de oxidación del cromo en solución está fuertemente influenciado por la relación entre el pH y su potencial redox (ver Anexo C). En la Tabla 1 se enlistan algunas de las investigaciones referentes con la variación del pH y su efecto en la fotorreducción de Cr (VI). La reducción fotocatalítica de cromo hexavalente es favorecida en soluciones a pH ácido, debido a la atracción electrostática que existe entre los iones cargados negativamente de Cr (VI), (hidrocromato,  $\text{HCrO}_4^-$ , cromato,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y dicromato,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), con grupos hidroxilo cargados positivamente sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiOH}_2^+$ ) y conforme se incrementa el pH a valores básicos, la fotorreducción de Cr (VI) se desfavorece como consecuencia de la repulsión electrostática entre el ion de Cr (VI) con la carga superficial del fotocatalizador, que de igual forma se encuentra cargado negativamente ( $\text{TiO}^-$ ) (*Naimi-Joubani et al., 2015; Mphela et al., 2016*).

Tabla 1. Estudios de la variación del pH sobre la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

Fotocatalizador	pH	% Reducción de Cr (VI)	Tiempo de reacción (min)	Observaciones	Referencia
TiO <sub>2</sub> (P25)	1	95.6	150	-	<i>Giménez et al., 1996</i>
	5.4	31.9			
TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	2	~ 96	120	A pH<2 la especie dominante de Cr (VI) es neutra (H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) y a pH>2 se forman los iones de Cr (VI) están cargados negativamente y presentan repulsión electrostática con los iones de TiO <sub>2</sub>	<i>Wang et al., 2010</i>
	4	~ 26			
	5	~ 10			
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	100	180	El catalizador propuesto no se afectan el comportamiento de adsorción del Cr (VI) con el cambio del pH	<i>Yang et al., 2011</i>
	3	~ 68			
	8	~ 10			
	10	0			
TiO <sub>2</sub> Inmovilizado en láminas de vidrio	1.5	100	240	En condiciones ácidas, los protones adsorbidos sobre la superficie del fotocatalizador pueden capturar los e <sup>-</sup> fotogenerados en la BC para formar H <sup>*</sup> <sub>ads</sub> y estos favorecen la reducción de iones de Cr (VI)	<i>Djellabi &amp; Ghorab, 2014</i>
	2.2	89.4			
	3	68.2			
	4.5	41.3			
Zn-TiO <sub>2</sub>	3	100	120	La disminución del porcentaje de reducción de Cr (VI) la asumen a la repulsión electrostática de iones de Cr (VI) y del TiO <sub>2</sub> en condiciones ácidas, y a la deposición de Cr(OH) <sub>3</sub> sobre la superficie del fotocatalizador	<i>Naimi-Joubani et al., 2015</i>
	7	~ 35			
	11	~ 10			
TiO <sub>2</sub> (P25)	2	~ 75	300	La disminución del porcentaje de reducción con el incremento del pH la asumen con la repulsión electrostática entre los iones de Cr (VI) y los de TiO <sub>2</sub>	<i>Mphela et al., 2016</i>
	4	~ 60			
	8	~ 50			

### 1.3.2. Efecto de la fuente de iluminación.

La velocidad de reacción ( $r$ ) es proporcional a la intensidad de energía radiante ( $I$ ). En la Figura 3 se representa esta relación. Cuando cambia el orden parcial de la intensidad de iluminación de 1 a 0.5, entonces la recombinación de los portadores de carga ( $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ ) comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio de un orden de 0.5 a 0 indica que el fotocatalizador no puede generar más portadores de carga, aún si se incrementa la intensidad de irradiación (Blanco *et al.*, 2001; Pey, 2008). Por lo tanto, intensidad de iluminación óptima corresponde al dominio donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la intensidad de energía radiante, parte I de la Figura 3 (Herrmann, 1999).

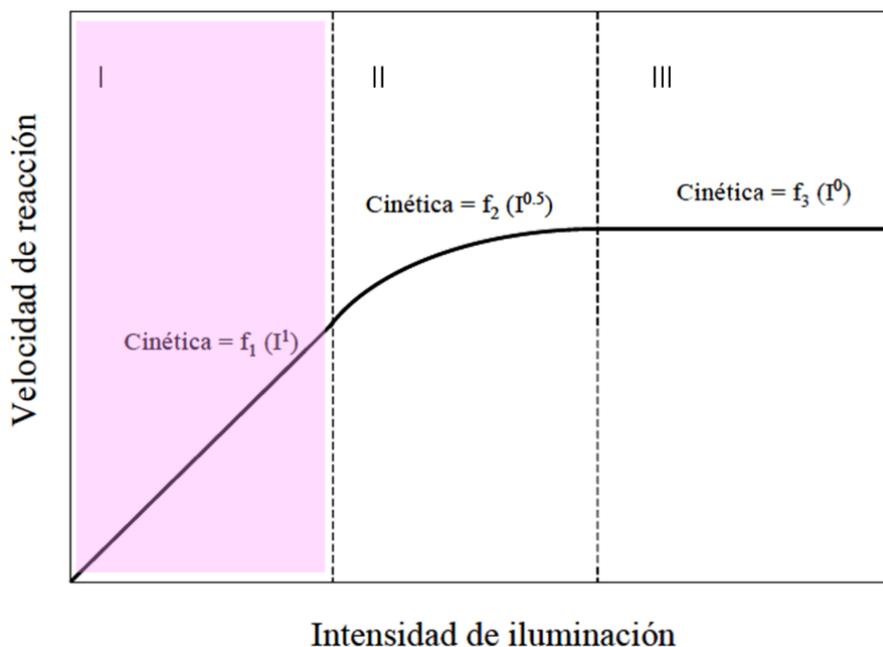


Figura 3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco *et al.*, 2001).

#### a. Efecto de la masa de fotocatalizador.

La relación entre la velocidad de reacción ( $r$ ) y la masa de fotocatalizador ( $m$ ) tiene un comportamiento similar al de la intensidad de iluminación, es decir, es directamente proporcional (Herrmann, 1999). Existe un valor de  $m$  en donde los niveles de  $r$  alcanzan la estabilización (parte rosa de la Figura 4), esto ocurre principalmente por el efecto pantalla que genera mucha carga de

fotocatalizador, impidiendo con ello que todas las partículas del semiconductor alcancen a ser iluminadas (Pey, 2008).

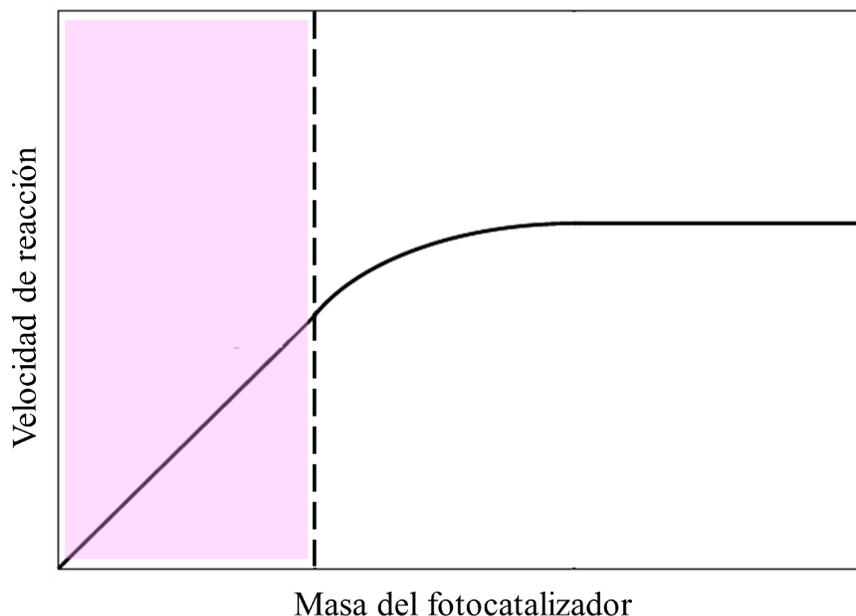


Figura 4. Dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la masa del fotocatalizador (Herrmann, 1999).

El límite de la masa de fotocatalizador depende de la geometría y de las condiciones de operación del reactor. Se ha demostrado que, en el caso de utilizar  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25) como fotocatalizador, el intervalo de concentración para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones es de 0.1 – 5 g/L (Pey, 2008), y para el caso de emplear un reactor batch la mejor concentración de  $\text{TiO}_2$  es ~2.5 g/L (Herrmann, 1999).

De acuerdo con algunas investigaciones enfocadas en el efecto de la dosis del fotocatalizador en la reducción fotocatalítica de Cr (VI), se ha reportado que dosis altas de fotocatalizador disminuyen el porcentaje de reducción de este contaminante y esto es principalmente asociado a la generación de una especie de barrera creada por altas concentraciones de  $\text{TiO}_2$ , resultando en un efecto de dispersión de luz, lo cual disminuye la penetración de luz sobre la superficie del fotocatalizador (Naimi-Joubani et al., 2015; Mphela et al., 2016; Wang et al., 2016). Por tal razón, el intervalo de la dosis del fotocatalizador empleado en la mayoría de las investigaciones se encuentra en un rango que va desde 0.5 hasta 1 g/L.

### 1.3.3. Presencia de agentes de sacrificio.

Para mejorar el desempeño de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) es indispensable mejorar la separación de los portadores de carga fotogenerados ( $e^-/h^+$ ). Actualmente, existen dos principales estrategias para favorecer la fotorreducción de este contaminante, la primera de ellas es mediante el mejoramiento de la estructura del fotocatalizador, y la segunda está enfocada en la incorporación de compuestos que sean capaces de consumir los huecos fotogenerados, llamados agentes de sacrificio (*Wang et al., 2008*).

La coexistencia de especies orgánicas en conjunto con Cr (VI) es inevitable en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria; por tal razón, diversos investigadores han enfocado sus trabajos en la influencia que estas especies puedan llegar tener sobre la reducción fotocatalítica de Cr (VI), los cuales son reportados en la Tabla 2.

De acuerdo con el proceso de reducción fotocatalítica de Cr (VI) (ecuaciones 7 – 12), la presencia de compuestos orgánicos evita la oxidación de agua, etapa que cinéticamente es un proceso lento, (ecuación 9). Esto ocurre debido a que los  $h^+$  fotogenerados en la banda de valencia son rápidamente eliminados de las partículas del  $TiO_2$ , ya sea para generar radicales  $OH\cdot$  (ecuación 10), los cuales también contribuyen con la fotooxidación de las especies orgánicas (ecuación 11), o para atacar directamente a los compuestos orgánicos hasta lograr su completa mineralización (ecuación 12), con ello se incrementa la disponibilidad de  $e^-$  en la banda de conducción, favoreciendo la reducción de iones de Cr (VI) (ecuación 8) (*Wang et al., 2008; Wang et al., 2010*).

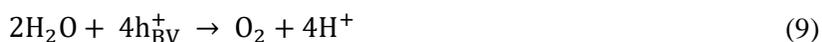
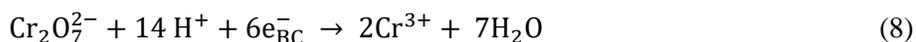


Tabla 2. Estudios de la presencia de agentes de sacrificio (AS) sobre la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

Fotocatalizador	Agente de sacrificio (AS)	% Reducción de Cr (VI) (min)		Observaciones	Referencia
		Sin AS	Con AS		
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido salicílico	88 (400)	~ 95 (600)	La presencia de ácido salicílico favorece la reducción de Cr (VI). Sin embargo, el Cr (VI) disminuye la fotooxidación del ácido salicílico debido a una competencia entre el oxígeno disuelto y las especies de Cr (VI)	<i>Colón et al., 2001</i>
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido salicílico	~ 70 (300)	100 (300)	Los resultados mencionados se obtuvieron mediante el monitoreo de Cr (VI) por el método colorimétrico de difenilcarbazida, debido a que los autores reportan que el monitoreo de la absorbancia genera interferencias con el ácido salicílico	<i>Wang et al., 2009</i>
TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	Ácido Tartárico	30 (300)	100 (120)	-	<i>Wang et al., 2010</i>
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CaCl <sub>2</sub>	~ 67 (180)	72 (60)	La presencia de sales no afecta considerablemente la reducción de Cr (VI)	<i>Yang et al., 2011</i>
	NaCl <sub>2</sub>	~ 67 (180)	71 (60)		
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido fórmico	-	100 (80)	La fotorreducción de Cr (VI) se favorece con el ácido carboxílico debido a que el AS se adsorbe a la superficie del fotocatalizador mediante una adsorción química fuerte. El aldehído forma enlaces de hidrógeno débiles, los cuales disminuyen la fotorreducción de Cr (VI)	<i>Zhang et al., 2012</i>
	Formaldehído	-	~ 94 (360)		

Continuación Tabla 2.

Fotocatalizador	Agente de sacrificio (AS)	% Reducción de Cr (VI) (min)		Observaciones	Referencia
		Sin AS	Con AS		
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido fórmico	70* (125)	70* (16)		
0.1 % Au-TiO <sub>2</sub>	Ácido fórmico	70* (74)	70* (12)	La presencia de compuestos orgánicos disminuye el tiempo de reducción del Cr (VI), debido a que estos actúan como eliminadores de huecos. Además, la incorporación de partículas de Au en el TiO <sub>2</sub> también favorece la reducción de Cr (VI)	<i>Dozzi et al., 2012</i>
0.3 % Au-TiO <sub>2</sub>	Ácido fórmico	70* (58)	70* (9)		
1.0 % Au-TiO <sub>2</sub>	Ácido fórmico	70* (75)	70* (8)		
	EDTA	85 (10)	~ 96 (10)	La incorporación de AgI modificó la curva de absorción de UV-Visible, extendiéndola hasta la región visible. Además de favorecer la fotorreducción de Cr (VI) en presencia de EDTA	<i>Wang et al., 2016</i>
5 % AgI-TiO <sub>2</sub>	Ácido oxálico	85 (10)	~ 53 (10)		
	Fenol	85 (10)	~ 46 (10)		
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido tartárico	~ 34 (180)	100 (120)	La fotorreducción de Cr (VI) se favorece en presencia del AS debido a que actúa como un eliminador de h <sup>+</sup>	<i>Djellabi et al., 2016</i>
TiO <sub>2</sub> – P25	Ácido salicílico	~ 75 (300)	85 (300)	-	<i>Mphela et al., 2016</i>

\*Los porcentajes de reducción reportados fueron calculados en este trabajo mediante los datos cinéticos proporcionados por los autores.

De acuerdo con la Tabla 2, entre las especies orgánicas analizadas destacan los compuestos fenólicos (*Wang et al., 2016; Choi et al., 2017*) y ácidos carboxílicos (*Colón et al., 2001; Wang et al., 2008; Wang et al., 2009; Wang et al., 2010; Dozzi et al., 2012; Naimi-Joubani et al., 2015; Mphela et al., 2016; Djellabi et al., 2016*), no sólo por la eliminación de los  $h^+$  fotogenerados, sino porque ha sido demostrado que su interacción con la superficie del  $TiO_2$  contribuye a la generación de complejos de transferencia de carga, los cuales además favorecen la fotorreducción de Cr (VI) en el rango visible del espectro electromagnético (*Wang et al., 2010; Djellabi & Ghorab, 2014*).

Por otro lado, el empleo de algunas clases de alcoholes y aldehídos; no favorece la fotorreducción de Cr (VI), dado que este tipo de compuestos orgánicos no son capaces de formar complejos de transferencia de carga, en su lugar únicamente forman enlaces débiles de hidrógeno con la superficie del fotocatalizador (*Zhang et al., 2012*). Asimismo, se ha estudiado el efecto de algunas sales (*Yang et al., 2011*) y otros iones de interferencia (*Djellabi & Ghorab, 2014*) pero su influencia ha resultado insignificante o negativa debido a su adsorción competitiva con los iones de Cr (VI) sobre la superficie del fotocatalizador.

#### **1.3.4. Tipo de fotocatalizador.**

Un fotocatalizador debe reunir las siguientes características para mejorar su desempeño fotocatalítico: área superficial grande, alta cristalinidad, tamaño de partícula pequeño y baja probabilidad de recombinación de los portadores de carga (*Tian, 2014; Amorós-Pérez et al., 2016*).

El dióxido de titania ( $TiO_2$ ) es un semiconductor ampliamente utilizado en la reducción fotocatalítica de Cr (VI), (*Colón et al., 2001; Wang, et al., 2008; Wang et al., 2009; Wang et al., 2010; Zhang et al., 2012; Djellabi & Ghorab, 2014; Djellabi, et al., 2016; Mphela et al., 2016*), esto se debe principalmente a su alta estabilidad en condiciones rigurosas, tales como soluciones fuertemente ácidas, su bajo costo y propiedades no tóxicas (*Yang et al., 2011; Li et al., 2017*). Además, este semiconductor reúne dos de las características influyentes que debe de tener un buen fotocatalizador, la primera de ellas se refiere a la buena eficiencia de absorción de luz en el rango UV del espectro electromagnético, y la segunda justifica su buena capacidad de absorción debido a la densidad de grupos  $OH^-$  de carácter anfótero (*Mphela et al., 2016*).

El principal reto que presenta el  $\text{TiO}_2$  en la reducción fotocatalítica de  $\text{Cr (VI)}$  es la transferencia de electrones entre los iones de  $\text{Cr (VI)}$  y las partículas del fotocatalizador, así como la rápida recombinación del par  $e^-/h^+$  fotogenerado, resultando en una reducción insatisfactoria de  $\text{Cr (VI)}$ .

Para contrarrestar estas desventajas y tener un mejor desempeño fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$ , diversas investigaciones se han realizado con respecto a la modificación de las partículas de este semiconductor. Algunas de ellas son el dopaje de su superficie con metales nobles u otros sensibilizadores que puedan ser excitados directamente por luz visible (*Mu et al., 2010; Dozzi et al., 2012; Wang et al., 2016; Choi et al., 2017*). La generación de semiconductores híbridos, los cuales prometen un aumento en el desempeño fotocatalítico dado que la separación de los portadores de carga es más eficiente, su tiempo de vida es más amplio y presentan una transferencia de carga interfacial para la absorción de sustratos (*Naimi-Joubani et al., 2015*). Las propuestas novedosas de fotocatalizadores modificando o sustituyendo por completo el  $\text{TiO}_2$  (*Mu et al., 2010; Yang et al., 2011; Josué et al., 2020*) o inmovilizando el  $\text{TiO}_2$  para facilitar su recuperación (*Djellabi & Ghorab, 2014*). Además, se ha demostrado que la incorporación de metales o óxidos metálicos en la superficie del  $\text{TiO}_2$  o dentro de su estructura cristalina afectan considerablemente las propiedades fisicoquímicas de la titania, afectando con ello su desempeño fotocatalítico (*Tian, 2014*).

La modificación de la titania ha demostrado mejorar sus propiedades ópticas, al disminuir el valor de su energía de banda prohibida aprovechando el rango de luz visible favoreciendo la fotorreducción de  $\text{Cr (VI)}$ . Sin embargo, gran parte de ellos son sintetizados con materiales de alto valor agregado, como son los metales nobles, o requieren de métodos de síntesis complejos que implican un gran consumo de reactivos o condiciones específicas de temperatura y pH de soluciones (ver sección 2.2).

Con base en lo anterior, en este proyecto se propone un método de síntesis novedoso, económico y fácil que permita obtener un fotocatalizador ( $\text{Cu-TiO}_2$ ) que funcione en el rango de luz visible para su posible aplicación en la reducción fotocatalítica de cromo (VI).

## 2. Antecedentes.

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales retos que presenta el  $\text{TiO}_2$  dentro de la fotocatalisis es la rápida recombinación de los portadores de carga fotogeneradas ( $e^-/h^+$ ). En las siguientes secciones se detalla el rol que ha desempeñado el Cu para contrarrestar esta problemática y se discute el efecto que tienen diversos métodos de síntesis sobre las propiedades del fotocatalizador. Además, se analiza la influencia que representan el empleo de la sal precursora, el tipo de solvente y la aplicación de ultrasonido durante la síntesis de los catalizadores de Cu- $\text{TiO}_2$ , estudiados en este proyecto.

### 2.1. Uso del Cu en fotocatalisis.

El empleo del Cu ha atraído mucha atención en el ámbito científico como elemento para mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ . Esto se debe principalmente a su bajo costo, en comparación con los metales nobles (Au, Ag, Pt y Pd, reportados en la Tabla 3) y a su alta disponibilidad.

Tabla 3. Costo promedio anual por kg de Cu y algunos metales nobles utilizados en fotocatalisis.

Elemento	Costo [USD/kg]*
Cu	9.80
Ag	814.40
Pt	34, 955.10
Au	64, 124.50
Pd	70, 750.40

\*Datos obtenidos desde SINEM reportados para el año 2022.

Además, el uso de este elemento como agente dopante del  $\text{TiO}_2$  ha permitido obtener resultados similares a los obtenidos con metales nobles. Esto se debe principalmente a que, al igual que los metales nobles, el nivel del potencial de reducción del Cu se encuentra por debajo del nivel de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  lo cual permite que los electrones fotogenerados pueden migrar desde la superficie del  $\text{TiO}_2$  hacia el Cu o aceptar los  $e^-$  fotoexcitados directamente desde la BV del  $\text{TiO}_2$ . Ambas rutas contribuyen a disminuir el proceso de recombinación de los portadores de

cargas y a mejorar su actividad fotocatalítica (Chen *et al.*, 2008; Tian, 2014; Peter *et al.*, 2014; Bernareggi *et al.*, 2017). En el esquema de la Figura 5 se representan los potenciales de reducción del Cu y algunos metales nobles en conjunto con los niveles de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) del TiO<sub>2</sub>.

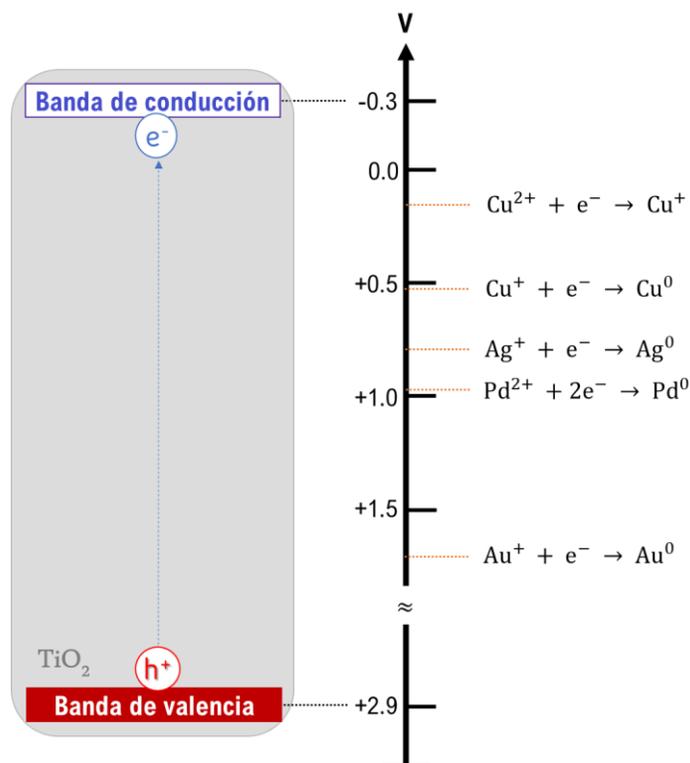


Figura 5. Posiciones de los potenciales redox vs ENH de diversas reacciones con metales con relación a los niveles de energía de la BV y BC del TiO<sub>2</sub> – P25 a pH = 0 (Domènech *et al.*, 2001).

Los estados de oxidación que presenta el Cu pueden ser Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>0</sup>. En fotocatalisis, el Cu puede actuar como una antena de electrones atrayéndolos hacia él, de acuerdo con las reacciones de las ecuaciones 13 y 14, esto se debe a que el potencial de reducción de las especies Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>+</sup> es más positivo que la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (Heciak *et al.*, 2013). En la Figura 6 se esquematiza el proceso de transferencia que ocurre en los fotocatalizadores dopados con especies de Cu.



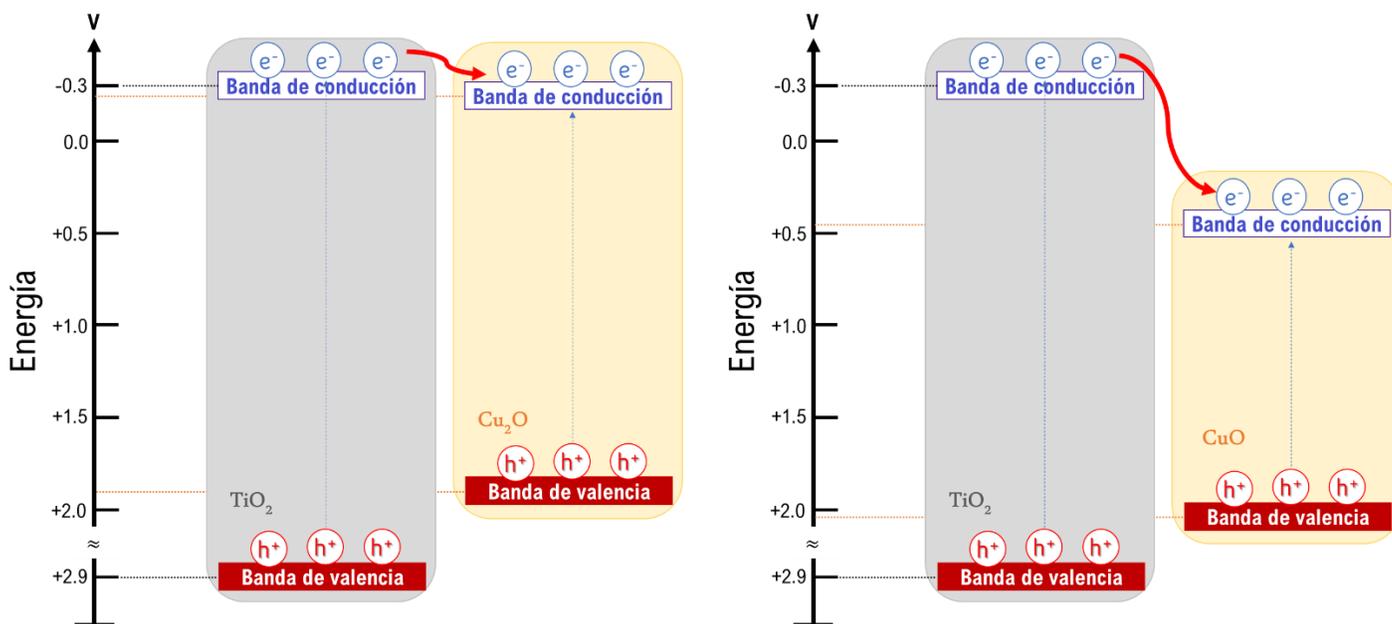


Figura 6. Proceso de transferencia de  $e^-$  desde la BC del  $\text{TiO}_2$  hasta la BC del óxido de Cu, para las especies  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  (Heciak *et al.*, 2013).

La actividad fotocatalítica está fuertemente influenciada por el estado químico del Cu, se ha demostrado que tener una mezcla de estados de oxidación ha mejorado la eficiencia de la fotocatalisis, en comparación con solo un estado de oxidación presente en el fotocatalizador. De acuerdo con *Olowoyo et al.* (2018), quienes encontraron que, durante el proceso de reducción del  $\text{CO}_2$ , la fotoactividad del fotocatalizador  $\text{Cu-TiO}_2$  mejora de acuerdo con el siguiente orden  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^0$ , esto lo atribuyeron a que el potencial de reducción más positivo de las especies de  $\text{Cu}^+$  (ver Figura 5) provoca que los  $e^-$  atrapados por dicha especie sean más difíciles de transformar las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y esto puede conllevar a que el  $\text{Cu}^+$  actúe como centro de recombinación de los pares  $e^-/h^+$ .

Por otro lado, de acuerdo con *Yu et al.* (2020), los fotocatalizadores que contienen partículas de Cu o óxidos de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ ) presentan dos problemas fundamentales, los cuales son: *i*) la especie activa del Cu durante la actividad fotocatalítica, la cual ya fue discutida anteriormente y *ii*) la interacción metal-soporte, aunque aún son pocas las investigaciones que estudien el efecto de esta problemática se ha demostrado que tamaños de partículas pequeños de  $\text{CuO}$ , con número de oxidación  $\text{Cu}^{2+}$ , que se encuentren altamente dispersas sobre el  $\text{TiO}_2$  presentan una fuerte

interacción con el soporte, lo cual favorece la actividad fotocatalítica (*Chen et al., 2008; Liu et al., 2013; Obregón et al., 2015; Chunyu, 2016*). Además, se ha demostrado que depósitos grandes de Cu ( $> 2\%$  m/m) disminuyen la dispersión del metal e inhiben la transferencia de carga interfacial, debido a la formación de grupos de partículas de Cu, los cuales envuelven el TiO<sub>2</sub> provocando que la cantidad de luz sea insuficiente para activar todas las partículas fotocatalíticas (*Olowafunmilola, 2014; Obregón et al., 2015*).

Finalmente, aunque el área superficial y la cristalinidad juegan un papel importante en la fotocatalisis, los estudios de la degradación de ácido acético (*Heciak et al., 2013*) y la producción de H<sub>2</sub> (*Obregón et al., 2015; Amorós et al., 2016*) demostraron que estos parámetros no tienen gran influencia, debido a que el aumento en el área superficial provoca una disminución de agregación de especies de Cu en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>. De acuerdo con lo anterior, el mejoramiento en la actividad fotocatalítica de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> está relacionada con dos principales factores *i)* incremento del rango de absorción de luz, hacia la región visible y *ii)* atrapamiento efectivo de los e<sup>-</sup> fotogenerados, debido a la generación de vacancias de oxígeno y presencia de iones de Cu en la estructura del TiO<sub>2</sub> (*Heciak et al., 2013*).

Esto ha impulsado su estudio en diversos procesos fotocatalíticos, como son: producción hidrocarburos e H<sub>2</sub> (*Heciak et al., 2013; Liu et al., 2013; Tian, 2014; Obregón et al., 2015; Amorós-Pérez et al., 2016; Bernareggi et al., 2017; Olowoyo et al., 2018*), degradación de hidroxibencenos (*Araña et al., 2005*), degradación y mineralización de herbicidas (*Santacruz-Chávez et al., 2015*), degradación de nitrobenenos (*Chunyu, 2016*) y ácido salicílico (*Peter et al., 2014*), oxidación de formaldehído (*Chen et al., 2020*), oxidación de CO y estudio en la reacción WGS (*Yu et al., 2020*).

En el siguiente esquema se comparan algunos resultados de los estudios mencionados con el paso del tiempo, observándose que el uso de Cu como agente dopante del TiO<sub>2</sub> si ha mejorado su actividad fotocatalítica.

Heciak, et al., 2013

Compuestos producidos a partir de la fotodescomposición de ácido acético (AC):

	TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	~ 0.5	~ 2.0
CO <sub>2</sub>	~ 1.0	~ 2.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	~ 0.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	~ 0.05
H <sub>2</sub>	-	~ 0.8

Amorós-Pérez et al., 2016

Compuestos producidos a partir de la fotodescomposición de ácido acético (AC):

	TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	~ 5.0	~ 14.0
CO <sub>2</sub>	~ 6.0	~ 12.0
H <sub>2</sub>	~ 1.0	~ 4.0

Olowoyo et al., 2018

 Compuestos producidos a partir de la fotorreducción de CO<sub>2</sub>:

	TiO <sub>2</sub>	Cu:TiO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	~ 7.0	~ 6.0
Metanol	~ 1.0	~ 500
Acetona	~ 1.0	~ 700

 Producción de hidrocarburos e H<sub>2</sub>

2013

2014

2016

2017

2018

 Compuestos producidos a partir de la fotorreducción de CO<sub>2</sub>:

	TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub>	-	~ 4.5
CO <sub>2</sub>	~ 12	~ 25

Liu et al., 2013

Compuestos producidos a partir de la fotorreducción de metanol:

	TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
(μmol H <sub>2</sub> generado)	~ 100	~ 350

Tian, 2014

Compuestos producidos a partir de la fotorreducción de metanol:

	TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	~ 2.0	~ 7.0
CO <sub>2</sub>	~ 5.0	~ 7.0
CO	~ 2.0	~ 2.0

Bernareggi et al., 2017

Araña et al., 2005

Fotorreducción de Hidroxibencenos

	100 min TiO <sub>2</sub> (P25)	40 min Cu:TiO <sub>2</sub>
Resorcinol	~ 90	~ 90
Catecol	~ 70	~ 60
Hidroquinona	~ 70	100

Chunyu, 2016

Fotorreducción de Nitrobencenos

	180 min TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
Nitrobencenos	~ 25	~ 60

Degradación de contaminantes

2005

2015

2016

2020

	100 min TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
Atrazina	~ 20	~ 70

Santaeruz-Chávez et al., 2015

	150 min TiO <sub>2</sub> (P25)	Cu:TiO <sub>2</sub>
HCHO	~ 30	100

Chen et al., 2020

Esquema 1. Evolución del uso de Cu como agente dopante del TiO<sub>2</sub> para la producción de H<sub>2</sub> y Degradación de contaminantes presentes en agua.

## 2.2. Métodos de síntesis de catalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub>.

El desempeño fotocatalítico de fotocatalizadores dopados con metales está fuertemente influenciado por el tipo de semiconductor, el método de síntesis y su proceso de activación (Bocuzzi et al., 1997). Además, el método de síntesis afecta las propiedades de los fotocatalizadores, tales como su morfología, área superficial y distribución del tamaño de partículas (Olowoyo et al., 2018). De igual forma los pretratamientos térmicos y químicos influyen

fuertemente en la transferencia de carga entre el metal y el soporte, así como en las interacciones interfaciales metal-soporte (Bocuzzi *et al.*, 1997).

En la Tabla 4 se presentan los métodos de síntesis empleados para la preparación de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub>, así como la sal precursora de Cu utilizada, tipo de disolvente, contenido del metal dopado y las aplicaciones que se estudiaron en cada uno de ellos.

Tabla 4. Condiciones de síntesis de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub>.

Método de síntesis	% m/m de Cu	Sal precursora	Disolvente	Activación	Aplicación	Referencia
Impregnación húmeda	3 - 10	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 2.5 H <sub>2</sub> O	Agua	C: aire, 300°C/5h R: H <sub>2</sub> , 300°C/5h	Oxidación de CO	Chen <i>et al.</i> , 2008
Impregnación húmeda incipiente	0.5	CuSO <sub>4</sub>	Agua	C: 475°C/5h	Degradación de hidroxibencenos (hidroquinona, catecol y resorcinol)	Araña <i>et al.</i> , 2005
Precipitación	1 y 5 <sup>a</sup>	CuCl <sub>2</sub>	-	C: aire, 400°C/2h R: H <sub>2</sub> y He -	Producción de CH <sub>4</sub>	Liu <i>et al.</i> , 2013
Impregnación	5 – 20	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O	Agua	C: Ar, 700°C	Producción de H <sub>2</sub>	Heciak <i>et al.</i> , 2013
		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 3.0 H <sub>2</sub> O	Agua	C: Ar, 600 °C		
Fotodeposición	5 – 20	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O	Agua	C: Ar, 700°C		
		Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 3 H <sub>2</sub> O	Agua	C: Ar, 600 °C		
Sol-gel	0.143	CuSO <sub>4</sub>	-	C: 500 °C/2h	Degradación de ácido salicílico	Peter <i>et al.</i> , 2014
Deposición-precipitación	0.5	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 2.5 H <sub>2</sub> O	Agua	R: H <sub>2</sub> /Ar, 500°C/2h	Degradación de atrazina	Santacruz-Chávez <i>et al.</i> , 2015

Método de síntesis	% m/m de Cu	Sal precursora	Disolvente	Activación	Aplicación	Referencia
Sol-gel	0.5 – 2	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	-	C: 500 °C/1h	Fotoreducción de $\text{CO}_2$	<i>Olowafunminola, 2014</i>
Intercambio iónico		$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	-			
Impregnación húmeda incipiente	19	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	-	C: aire, 500°C/1h R: $\text{H}_2$ , 500°C/1h	Producción de $\text{H}_2$	<i>Tian, 2014</i>
Sol-gel	-	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Agua	C: 400 °C/2h		
Hidrotérmico	-	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Agua	C: tratado con ácido sulfúrico, 650 °C/2h	Producción de $\text{H}_2$	<i>Obregón et al., 2015</i>
Deposición-precipitación	1 – 5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Agua	R: $\text{H}_2$ , 350°C/2h	Hidrogenación de hidrocarburos insaturados	<i>Wang et al., 2016</i>
Sol-gel	1.0 – 2.5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Agua	C: 300 °C/1.5h 350 °C/1h 400 °C/1h	Degradación de nitrobenenos	<i>Chunyu., 2016</i>
Sol-gel Impregnación	0.1, 1.0, 10	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Agua	C: aire, 500°C/2h C: Ar, 500°C/2h	Conversión de ácido acético a biogas e $\text{H}_2$	<i>Amorós-Pérez et al., 2016</i>
Pirólisis por aspersión de flama	0.05 – 0.5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Agua	-	Producción de $\text{H}_2$	<i>Bernareggi et al., 2017</i>
Sonotérmico-hidrotérmico	0.5 – 3	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Etanol:Agua	C: aire, 450°C/4h	Conversión de $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CO}_2$ a combustible	<i>Olowoyo et al., 2018</i>
Impregnación	0.5	$\text{CuSO}_4$	Agua	C: 400 °C/4h	Oxidación de formaldehído	<i>Chen et al., 2020</i>

Método de síntesis	% m/m de Cu	Sal precursora	Disolvente	Activación	Aplicación	Referencia
Precipitación-deposición	10	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Agua	C: aire, 350°C/2h R: H <sub>2</sub> /Ar, 200°C/2h	Oxidación de CO	Yu et al., 2020

C: Calcinación. R: Reducción. <sup>a</sup> Contenido metálico reportado en % at Cu-Ti.

De acuerdo con lo reportado en la Tabla 4, para los tratamientos de activación, en la mayoría de los fotocatalizadores sintetizados se emplearon temperaturas de calcinación de hasta 500 °C, esto se debe principalmente a que cuando son aplicados tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 400 °C pueden ser eliminados agentes orgánicos presentes en las muestras (Olowafunminola, 2014). Por otro lado, cuando la temperatura de calcinación supera los 500 °C puede ocurrir la sinterización de las partículas del TiO<sub>2</sub>, así como las del CuO (Tian, 2014). Sin embargo, se ha demostrado que cuando los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados son sometidos a un tratamiento de calcinación de 500 °C se puede favorecer la transformación del enlace iónico entre el grupo TiO<sub>6</sub> o Cu<sup>2+</sup>, así como la formación de enlaces covalentes Cu-O, lo cual ha favorecido el empleo de estos fotocatalizadores en la producción de H<sub>2</sub> (Tian, 2014).

Por otra parte, con respecto a los tratamientos térmicos de reducción, estos son empleados para alterar el estado de oxidación del metal utilizado en la síntesis de fotocatalizadores dopados con metales, lo cual está relacionado con la interacción de estos con el soporte (Araña et al., 2005). En los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados, cuando el cobre presenta picos de reducción a temperaturas menores de 200 °C, implica que partículas pequeñas de CuO se han formado o también hace referencia a partículas metálicas altamente dispersas, en cambio, cuando los picos de reducción aparecen a temperaturas mayores de 200 °C, implica la formación de partículas grandes de CuO o aglomeraciones de cobre u óxidos metálicos (Chen et al, 2008; Santacruz-Chávez et al., 2015).

Además de las condiciones de activación, el método de síntesis, la sal precursora empleada, y el tipo de disolvente, juegan un papel importante en las propiedades ópticas y estructurales de los

fotocatalizadores. En las secciones siguientes, se describen cada uno de estos parámetros en la preparación de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub>, de acuerdo con lo reportado en la Tabla 4.

### 2.2.1. Sol - Gel.

El método sol-gel es un proceso homogéneo que se constituye por cuatro etapas:

#### 1. Formación del gel.

El primer paso en esta etapa es la formación de una solución coloidal, denominada *sol* (suspensión líquida de partículas sólidas con tamaño dentro del rango de 1 nm a 1 μm). Esta suspensión se obtiene mediante la hidrólisis y condensación parcial del precursor, el cual puede ser una sal inorgánica o un metal alcóxido. Durante el proceso de condensación se realiza la formación de un *gel*, el cual es un material bifásico en el que los sólidos encapsulan el disolvente (*Mahuya, np; Ertl et al., 1999*).

#### 2. Envejecimiento.

Este paso refleja el tiempo transcurrido entre la formación del gel y la remoción del solvente. Durante esta etapa las propiedades y la estructura del gel sufren un constante cambio hasta alcanzar la densidad del producto deseado (*Ertl et al., 1999*).

#### 3. Secado.

Durante esta etapa el líquido encapsulado durante la formación del gel es eliminado. Este procedimiento puede realizarse por dos rutas. Una de las rutas es mediante el secado por evaporación, cuando se utiliza aire el producto formado se denomina xerogel; la segunda ruta se realiza mediante un secado supercrítico, es cual es un enfoque de alta presión destinado a eliminar la interfaz líquido-vapor y la presión capilar que la acompaña, al producto formado se le denomina aerogel (*Mahuya, np; Ertl et al., 1999*).

#### 4. Tratamiento térmico.

Este paso se realiza para cambiar las propiedades físicas y químicas del sólido deseado, ya sea polvo, monolitos, películas delgadas o membranas.

En el esquema de la Figura 7 se representan los pasos generales involucrados en la preparación de catalizadores mediante el método sol-gel.

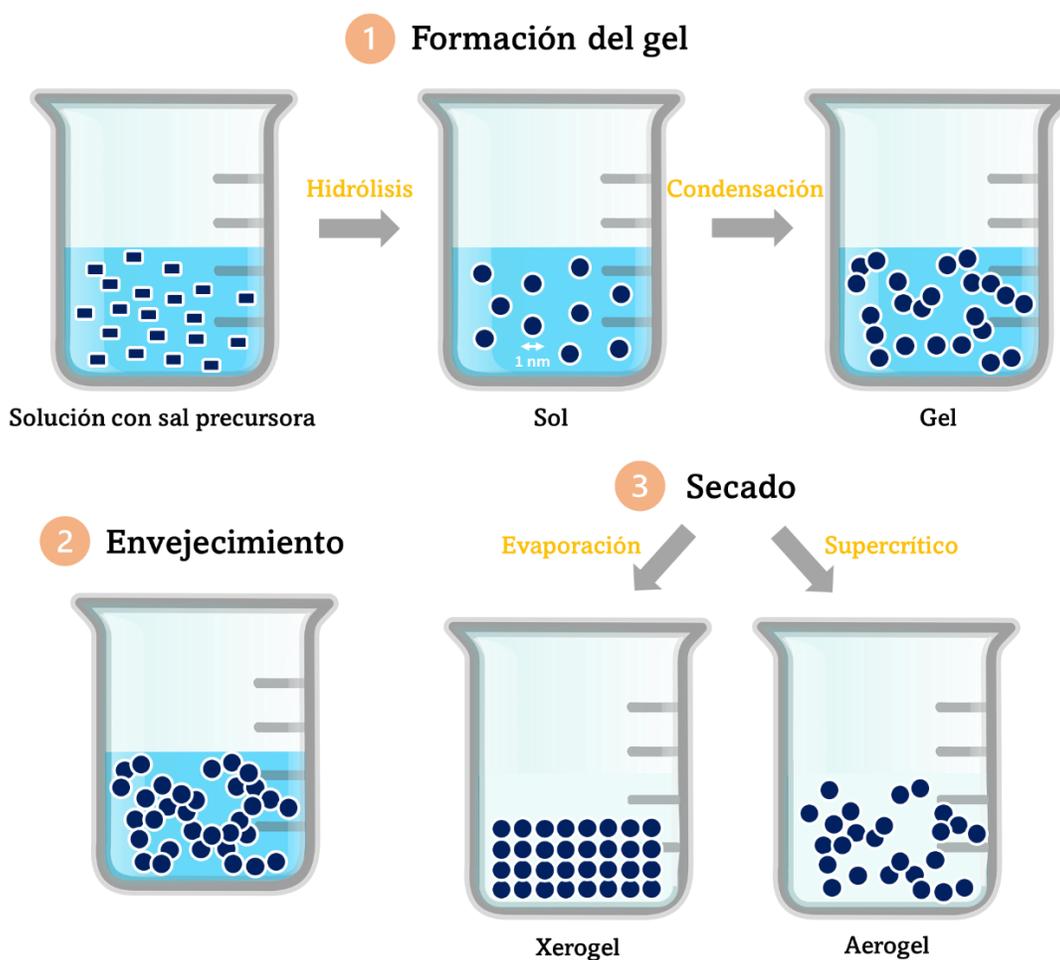


Figura 7. Pasos involucrados en el método sol-gel (Mahuya, np).

El método sol-gel ha sido ampliamente utilizado como método de síntesis de catalizadores debido a las ventajas que presenta, tales como: Obtención de materiales de alta homogeneidad y pureza, debido al empleo de químicos sintéticos y no de minerales; ahorro energético debido a que se desarrolla en temperaturas moderadas (temperaturas  $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Mackenzie, 1988; Modan & Plaiasu, 2020). Sin embargo, la principal desventaja que esta técnica recae en el control riguroso del proceso para evitar la segregación de los componentes activos presentes en la solución homogénea además del alto costo de los reactivos utilizados y tiempos prolongados durante la etapa de envejecimiento (Haber et al., 1995; Mackenzie, 1988).

### 2.2.2. Deposición – Precipitación.

Esta técnica consiste en depositar un elemento activo (ej. Cu, Au, Pd) sobre un portador (ej.  $\text{TiO}_2$ ) en suspensión en una solución precipitante, mediante la adición lenta de un agente precipitante (ej. urea) (*Haber et al., 1995*). En la Figura 8 se muestra el esquema del equipo a nivel laboratorio utilizado para la síntesis de catalizadores mediante esta técnica. La deposición del elemento activo puede ocurrir por dos rutas, la primera es mediante la adición del agente precipitante (ej. solución alcalina) o a través de la adición de un compuesto que establezca lentamente el nivel de pH (ej. urea), el empleo de este último permite disminuir los gradientes de concentración, favoreciendo la deposición del metal en el soporte (*Jong, 2009*).

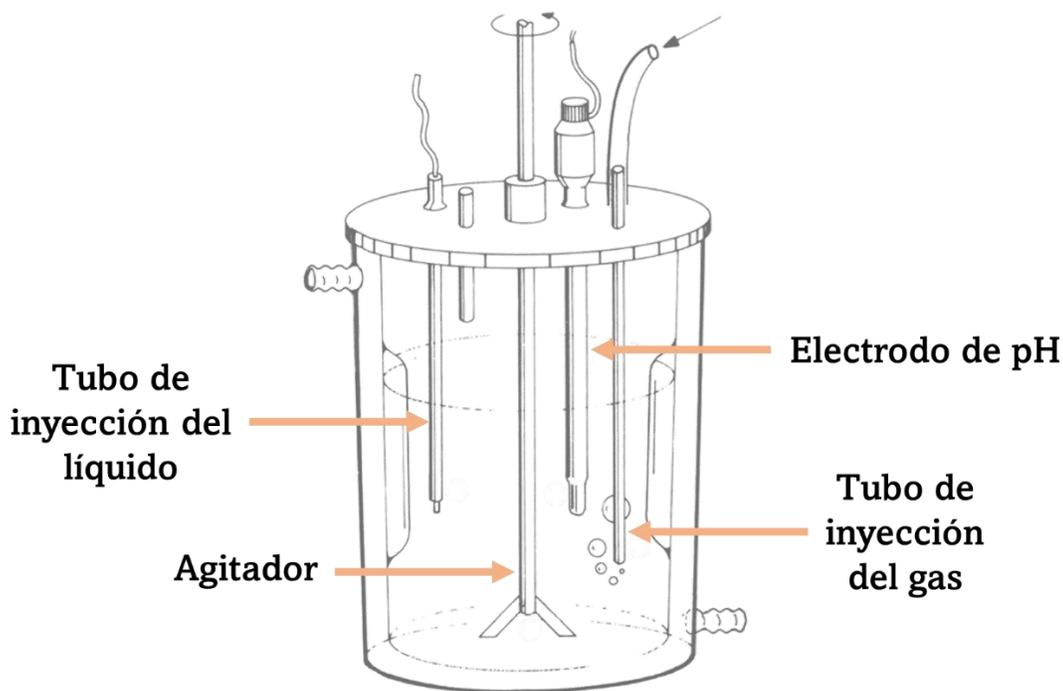


Figura 8. Representación esquemática del equipo a escala laboratorio empleado en la síntesis de catalizadores por deposición-precipitación (*Jong, 2009*).

Esta técnica presenta la ventaja de producir catalizadores con alto contenido del elemento activo, el cual, puede combinarse con partículas pequeñas y distribuciones de tamaño de partículas pequeños. Además, es un método altamente reproducible en escala laboratorio (*Jong, 2009*).

Asimismo, los materiales sintetizados por este método presentan una buena homogeneidad de la distribución de los componentes (Deraz, 2018).

Sin embargo, esta técnica se favorece cuando las partículas del portador no son porosas, si el material es poroso, la deposición toma lugar en las partes externas (Haber et al., 1995). Además, se necesita un control vigoroso para evitar la precipitación en el volumen de la solución ya que esto genera una deposición del elemento activo en el exterior de los poros del soporte (Campanati et al., 2003). Por otra parte, debido a que la precipitación química, generalmente, no es un proceso controlado, en términos de cinética de reacción, los sólidos sintetizados tienen una amplia distribución del tamaño de partículas, una morfología de partículas incontrolada con aglomeración y precipitación incompleta de los iones metálicos (Mehrabadi et al., 2017; Deraz, 2018).

### **2.2.3. Impregnación.**

El método de impregnación es uno de los más utilizados para la preparación de catalizadores soportados y están involucradas dos etapas importantes (Mahuya, np):

1. Deposición del precursor, el cual contiene el componente activo, sobre el soporte.
2. Transformación del precursor depositado hacia sitios activos catalíticamente.

Este método de síntesis consiste en el contacto de un sólido con un líquido, el cual contiene los componentes activos que serán depositados en la superficie del sólido. Los parámetros influyentes en este método son: pH, naturaleza del solvente y concentración de las sustancias disueltas; estos dos últimos parámetros influyen durante el proceso de solvatación (Haber et al., 1995).

El método de impregnación puede ser clasificado en dos categorías de acuerdo con el volumen de la solución empleada, cada una de ellas son descritas a continuación.

#### **2.2.3.1 Impregnación húmeda.**

En este método la deposición de la fase activa nunca es cuantitativa y se divide en dos etapas (Mahuya, np; Ertl et al., 1999):

1. **Saturación del soporte.** En esta etapa el espacio poroso del soporte es saturado mediante la adición de disolvente, el cual corresponde al utilizado para la preparación de la solución con el componente activo.
2. **Impregnación.** En esta fase el soporte humedecido es tratado con la solución precursora y comienza el proceso de impregnación mediante la difusión de la sal precursora dentro de los poros del soporte.

El mecanismo involucrado en esta categoría es más simple, comparado con el de impregnación húmeda incipiente, dado que la distribución del soluto dentro de los poros está gobernada por dos fenómenos, el primero de ellos es la difusión del soluto dentro de los poros y el segundo es el proceso de adsorción del soluto sobre el soporte (*Mahuya, np*), este mecanismo está representado en la Figura 9.

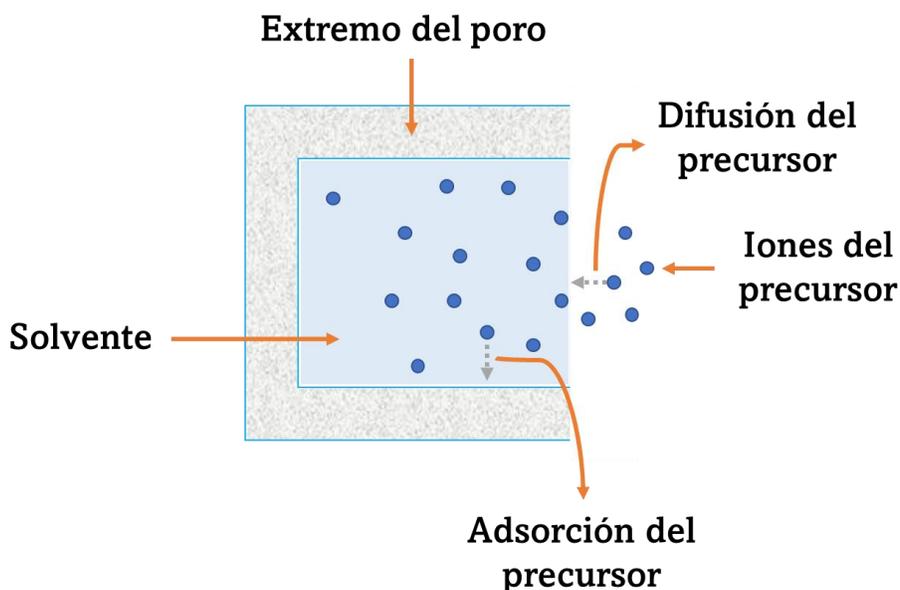


Figura 9. Procesos involucrados en el método de síntesis impregnación húmeda (*Mahuya, np*).

Este método de impregnación permite controlar muy bien la distribución de las especies y obtener catalizadores con altas dispersiones del elemento activo. Sin embargo, el proceso de deposición es lento y requiere de varias horas y días, además, puede ocurrir una pérdida de área superficial debido a que ocurre una amplia reestructuración de la superficie (*Haber et al., 1995; Ertl et al., 1999*).

### 2.2.3.2 Impregnación húmeda incipiente.

También es conocida como impregnación seca. En esta categoría el soporte es puesto en contacto con la solución que contenga los componentes activos, el volumen requerido de la solución corresponde al volumen del poro del soporte (*Haber et al., 1995; Mahuya, np*). A diferencia de la impregnación húmeda, en este método la solución se introduce dentro de los poros del soporte mediante una succión capilar y parte del aire presente en los poros es capturado y comprimido bajo el efecto de fuerzas capilares (*Mahuya, np*).

Este método está gobernado por tres factores (*Ertl et al., 1999*):

1. **Exotermicidad.** Esto ocurre debido al reemplazo de la interfase sólido – gas por la interfase sólido – líquido, el cual provoca una disminución considerable de la energía libre del sistema liberando calor, esto puede afectar la calidad de la impregnación del compuesto activo.
2. **Presión capilar desarrollada en los poros.** Este proceso ocurre cuando son llenados los poros del soporte con la solución impregnante y esta es absorbida mediante fuerzas capilares.
3. **Velocidad del llenado del volumen del poro.** Es un proceso rápido, que ocurre en el orden de pocos segundos. Este proceso es limitado por la disolución del aire capturado y comprimido y su migración al exterior del grano del soporte.

En la Figura 10 se representa el mecanismo de impregnación húmeda incipiente, el cual, además de contar con los procesos de difusión y adsorción de la sal precursora, como ocurre en el caso de la impregnación húmeda simple; también está involucrado el fenómeno de flujo capilar de la solución, impulsado por la presión dentro de los poros vacíos (*Mahuya, np*).

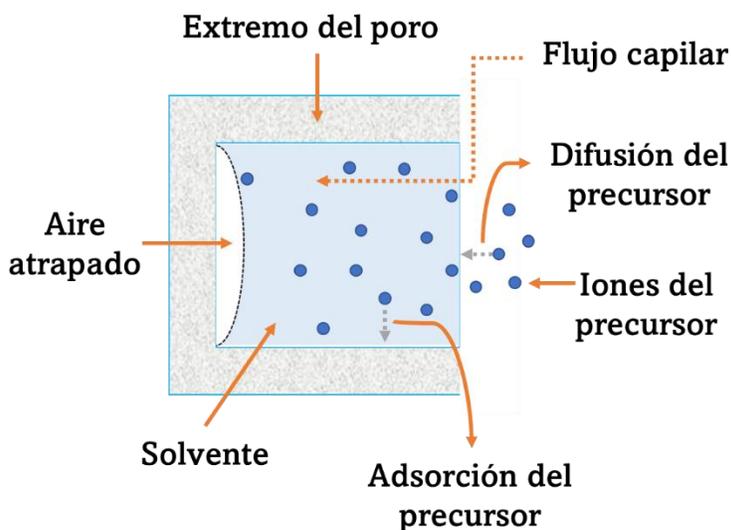


Figura 10. Procesos involucrados en el método de síntesis impregnación húmeda incipiente (Mahuya, np).

Este método es aplicado cuando se desea que las especies de la fase activa tengan una interacción débil con la superficie del soporte y para la deposición de cantidades que exceden el número de sitios de adsorción en la superficie. Aunque la redistribución dentro de los poros es un proceso lento, esta categoría es una técnica más rápida comparado con la impregnación húmeda convencional además de requerir una cantidad menor de reactivos (Haber *et al.*, 1995).

A continuación, en la Tabla 4a se presenta un resumen de la comparación de las ventajas y desventajas del empleo de los métodos de síntesis descritos anteriormente.

Tabla 4a. Ventajas y Desventajas de los métodos de síntesis de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub>

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Sol – Gel	Obtención de materiales de alta homogeneidad y pureza.  Ahorro energético debido a que se desarrolla en temperaturas moderadas (temperaturas < 400 °C).	Control riguroso del proceso para evitar la segregación de los componentes activos.  Alto costo de los reactivos utilizados.  Tiempos prolongados durante la etapa de envejecimiento.

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Deposición – Precipitación	Producir catalizadores con alto contenido del elemento activo.	Control vigoroso para evitar la precipitación en el volumen de la solución ya que esto genera una deposición del elemento activo en el exterior de los poros del soporte.
	Materiales con buena homogeneidad de la distribución de los componentes.  Método altamente reproducible en escala laboratorio.	Morfología de partículas incontrolada con aglomeración y precipitación incompleta de los iones metálicos
Impregnación Húmeda	Permite controlar muy bien la distribución de las especies.	El proceso de deposición es lento, requiriendo de varias horas o días.
	Contribuye a obtener catalizadores con altas dispersiones del elemento activo.	Puede ocurrir una pérdida de área superficial debido a que ocurre una amplia reestructuración de la superficie.
Impregnación Húmeda Incipiente	Las especies de la fase activa tienen una interacción débil con la superficie del soporte.	Redistribución dentro de los poros es un proceso lento
	Requiere una cantidad menor de reactivos.  Tiempos de síntesis cortos	

Con base en lo anterior, en este proyecto de investigación utilizaremos el método de síntesis de impregnación húmeda incipiente, aplicando un tratamiento ultrasónico para contribuir con la dispersión del metal sobre el soporte, tal como se detalla en el apartado 2.5, de la presente tesis.

### 2.3. Sal precursora.

La elección de la sal precursora es una etapa importante para la síntesis de catalizadores. Su elección se basa en que el precursor debe contener iones que puedan descomponerse fácilmente en productos volátiles durante los tratamientos térmicos a los que el producto final sea sometido (*Mahuya, np*).

En la práctica se han utilizado diferentes tipos de sales precursoras, como lo representa la Tabla 4, para la síntesis de catalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> se han empleado sales de sulfato, cloruros y mayoritariamente se ha empleado sales de nitrato como precursores de Cu. El preferente empleo

de sales de nitrato como precursor de metales se debe a que, a diferencia de las sales de sulfato y cloruros, los nitratos no actúan como veneno en los procesos catalíticos (*Mahuya, np*).

El nitrato cúprico, también conocido como nitrato de cobre (II), es una sal inorgánica que color azul brillante, se encuentra disponible en forma anhidra (seco) o hidratado, tras coordinarse con moléculas de agua ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). En la Tabla 5 pueden consultarse las propiedades físicas y químicas de esta sal precursora.

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Propiedad	Valor
Apariencia	Sólido azul
pH	3 – 4
Punto de fusión	114 °C
Solubilidad	2.670 g/L a 20 °C
Temperatura de descomposición	> 170 °C
Peso molecular	241.60 g/mol

Todas las presentaciones de esta sal precursora son altamente solubles en agua, amoníaco, dioxano y etanol. Su estructura química puede consultarse en la Figura 11, esta sal precursora está compuesta por un ion  $\text{Cu}^{2+}$  y dos iones de  $\text{NO}_3^-$ , las moléculas de agua forman puentes de hidrógeno con los grupos  $\text{NO}_3^-$  y otras moléculas de agua, hasta formar una esfera de agua en torno al  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

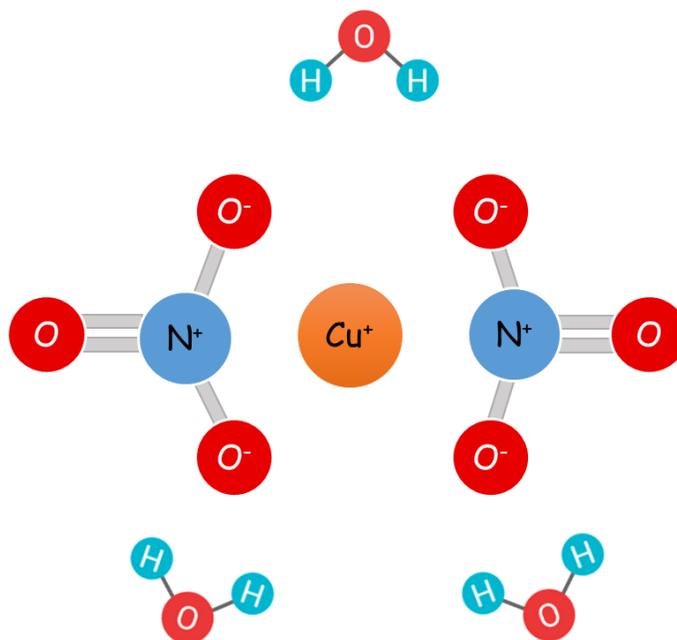


Figura 11. Estructura química de la sal inorgánica  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
(Imagen elaborada por el autor de este documento)

## 2.4. Solventes.

La elección apropiada del solvente en la práctica se basa en distintos puntos, ya sea por experiencia previa con algún solvente en particular, por un seguimiento particular de la literatura o por un estudio detallado de la solubilidad de los reactivos en las condiciones del experimento (Joshi & Adhikari, 2019). En la Tabla 6 se encuentran clasificados algunos de los solventes orgánicos.

Tabla 6. Clasificación de los solventes orgánicos (elaboración propia).

Hidrocarburos			Alcoholes			Éteres y Cetonas			Otros					
Compuesto	Estructura	Cte. Dieléctrica	Compuesto	Estructura	Cte. Dieléctrica	Compuesto	Estructura	Cte. Dieléctrica	Compuesto	Estructura	Cte. Dieléctrica			
Polares	Acetona		20.7	Metanol		33	Etilenglicol		37.4	Fenol		5.8		
				Etanol		25.3	Éter etílico		4.2	Ácido acético		6.2		
				Alcohol isopropílico		19.9	Acetato de metilo		6.7	Acetonitrilo		37.5		
				n-propanol		20.1	Acetato de etilo		6.1	Anilina		6.9		
				n-butanol		17.5								
Apolares	Pentano		1.84						Dietiléter		4.3	Cloroformo		4.8
	Hexano		1.88											
	Benceno		2.28											
	Tolueno		2.38											
	Ciclohexano		2.02											

De acuerdo con la investigación bibliográfica realizada en este trabajo acerca de la síntesis de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub>, cuyas condiciones de síntesis se resumen en la Tabla 4, es posible notar que actualmente el disolvente empleado mayoritariamente para la síntesis de este tipo de fotocatalizadores es el agua, esto se debe a la gran variedad de propiedades físicas y químicas que posee este compuesto.

El agua tiene una gran capacidad de formar puentes de hidrógeno con otras sustancias, permitiendo que las moléculas que interactúen con este elemento mantengan una fuerza de cohesión alta y formen una estructura compacta. Además, posee una constante dieléctrica alta (81), esta característica está relacionada con la polaridad del solvente y su capacidad de separación de cargas eléctricas. Asimismo, está categorizado como un solvente verde debido a su costo, disponibilidad, sus propiedades no tóxicas y su nula inflamabilidad (Menges, 2018).

En este proyecto de investigación se realizó el estudio sobre la influencia del tipo de disolvente sobre el aislamiento de las partículas de cobre empleando agua y alcohol isopropílico como disolventes de la sal precursora. La elección del alcohol isopropílico como disolvente se basó en los fundamentos del proceso de solvatación, en el cual los iones de soluto se rodean por una capa de moléculas de solvente, denominada atmósfera de solvatación. Durante este proceso, los

componentes involucrados mantienen sus propiedades químicas en la solución ya que no existe una reacción química entre los elementos debido a que estos únicamente sufren un proceso de atracción entre las moléculas químicas mediante fuerzas electromagnéticas (Speight, 2020). Por otra parte, el alcohol isopropílico presenta un mayor impedimento estérico en comparación con las moléculas de agua, esta característica puede contribuir con el aislamiento de las partículas de Cu de los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo, incrementando el número de sitios activos y favoreciendo con ello la degradación fotocatalítica de Cr (VI). En la Figura 12 se representa la solvatación que sufre la sal precursora empleando agua y alcohol isopropílico como disolventes.

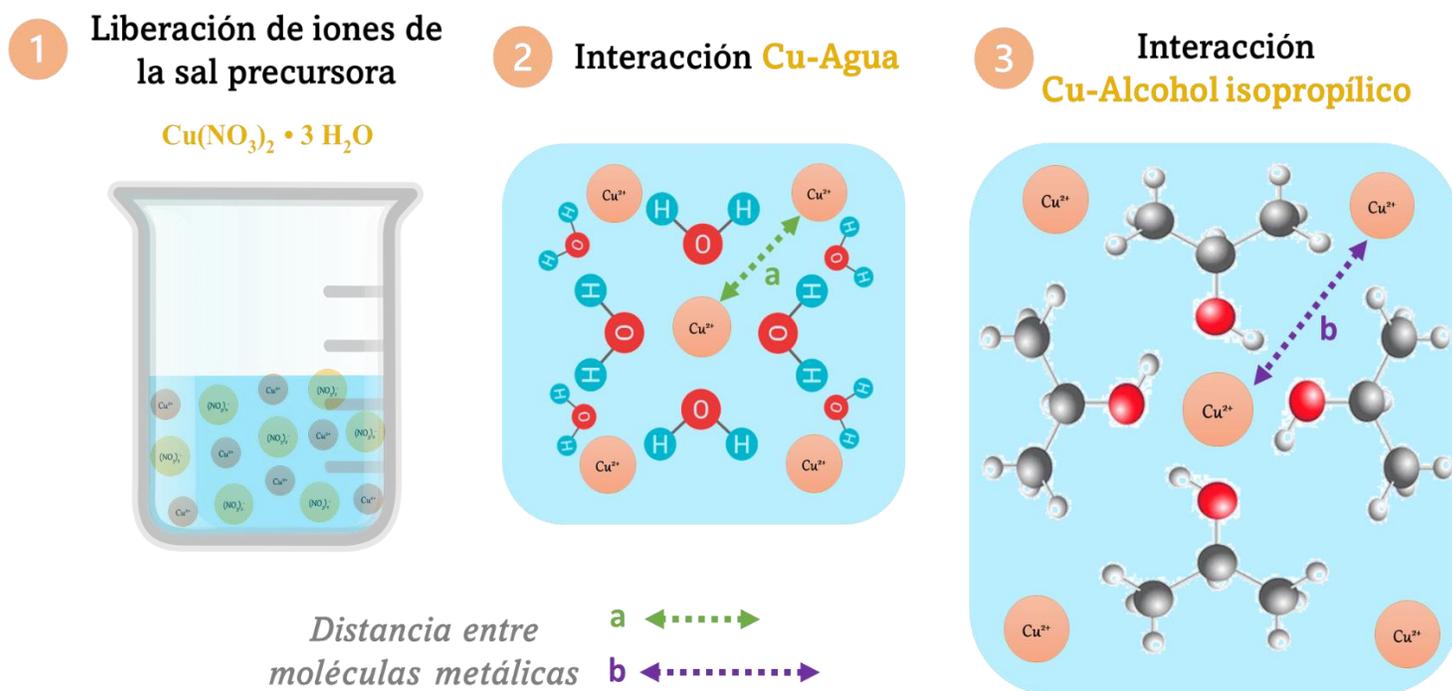


Figura 12. Solvatación de la sal precursora empleando agua y alcohol isopropílico como disolventes. (elaboración propia)

## 2.5. Tratamiento ultrasónico.

En este trabajo se estudió el efecto que presenta el empleo de ultrasonido durante el método de síntesis de los fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub>. En este caso particular, los efectos físicos que aporta el tratamiento ultrasónico en la síntesis de nanomateriales, tales como turbulencia y micro mezclado son logrados en un rango de baja frecuencia (20 a 80 kHz) (Chatel, 2018; Gagote, 2020). No

obstante, se ha demostrado que aparte de ser una herramienta utilizada para un mejor mezclado de los componentes del catalizador, también ha contribuido en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales. *Ambati & Gagote, (2018)* demostraron que la aplicación de ondas ultrasónicas durante 30 min en el proceso de síntesis del fotocatalizador Fe:TiO<sub>2</sub>, mediante el método sol-gel, permitió obtener una variación en el tamaño de partícula, siendo de 99 nm para el fotocatalizador sintetizado con tratamiento ultrasónico y de 365 nm para el fotocatalizador sintetizado sin el empleo de ondas ultrasónicas. Estos resultados los autores lo atribuyeron a los efectos de cavitación asociados a la turbulencia que generan las ondas ultrasónicas, reduciendo con ello la aglomeración de las partículas. Además, otras características como son el tamaño del cristal, la morfología superficial y la estructura de los fotocatalizadores fue mejorada con el empleo de ultrasonido durante el proceso de síntesis.

Con base en lo anterior, en este proyecto de investigación, los fotocatalizadores estudiados fueron tratados con ondas ultrasónicas para mejorar la dispersión y distribución del tamaño de las partículas de Cu sobre la titania. El proceso de síntesis puede consultarse en la Figura 13.

### 3. Hipótesis

El método de síntesis desarrollado en este estudio permitirá soportar y dopar a la titania P25 con Cu desplazando el espectro de absorción de la titania hacia la región visible, con aplicación potencial en la fotorreducción de Cr (VI).

### 4. Objetivos

#### 4.1. General.

Desarrollar un método de síntesis que permita soportar y dopar a la titania P25 con Cu desplazando el espectro de absorción de la titania hacia la región visible, con aplicación potencial en la fotorreducción de Cr (VI).

#### 4.2. Específicos.

- Establecer las condiciones térmicas para la activación de los fotocatalizadores sintetizados.
- Evaluar el efecto de la carga metálica, tipo de disolvente y ultrasonido sobre la cristalinidad de los fotocatalizadores sintetizados.
- Establecer la relación entre la banda de energía prohibida con respecto al contenido metálico impregnado, tipo de disolvente y ultrasonido.
- Evaluar el efecto de la carga metálica, tipo de disolvente y ultrasonido sobre la distribución del tamaño de partícula de los fotocatalizadores sintetizados.
- Evaluar la influencia significativa de cuatro factores cuantitativos (Dosis de fotocatalizador, Concentración de Cr (VI), Concentración de ácido salicílico y Carga metálica % m/m) sobre la fotorreducción de Cr (VI).

## 5. Metodología

### 5.1. Método de síntesis de fotocatalizadores.

#### 5.1.1. Reactivos

En este proyecto se empleó dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) aeroxide P25 de la marca Evonik Degussa, nitrato cúprico trihidratado,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con 98 % de pureza, suministrado por Meyer como sal precursora y alcohol isopropílico. También se utilizó agua tipo II (ASTM D1193 2011) obtenida con un equipo millipore.

#### 5.1.2. Preparación.

El método desarrollado en este proyecto se basó en el método reportado por *Estrada & Flores (2016)* variando el tratamiento térmico. En este estudio se prepararon 5 fotocatalizadores, tres de ellos para evaluar la influencia de la carga metálica, el cuarto para evaluar el efecto del tipo de disolvente y el quinto para estudiar el efecto del empleo de ultrasonido en la dispersión del Cu. La carga metálica se calculó para obtener un porcentaje en peso de Cu del 0.5, 1.5 y 1.5 % m/m (ver Anexo D). A continuación, en la Tabla 7 se enlistan las concentraciones de las soluciones impregnantes para cada uno ellos, el tipo de disolvente y nomenclatura empleada.

Tabla 7. Condiciones de síntesis de los fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub>.

Fotocatalizador	[Solución impregnante] [M]	Disolvente	Ultrasonido
0.5 % m/m Cu-TiO <sub>2</sub>	0.19	Alcohol isopropílico	Si
1.0 % m/m Cu-TiO <sub>2</sub>	0.39	Alcohol isopropílico	Si
1.5 % m/m Cu-TiO <sub>2</sub>	0.59	Alcohol isopropílico	Si
1.5 % m/m Cu-TiO <sub>2</sub> – (W)	0.59	Agua desionizada	Si
1.5 % m/m Cu-TiO <sub>2</sub> – (SU)	0.59	Alcohol isopropílico	No

La síntesis de los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> se realizó mediante el procedimiento ilustrado en la Figura 13, los pasos involucrados son los siguientes: *i*) Preparar soluciones impregnantes con las concentraciones listadas en la Tabla 7 para obtener los porcentajes de cobre deseados, mediante la disolución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O (Meyer, 98 %) en alcohol isopropílico o agua desionizada, según sea el caso. *ii*) Añadir gota a gota la solución impregnante sobre la cantidad requerida de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), previamente desgasificado, manteniendo agitación continua. *iii*) Aplicar ultrasonido, si es requerido, durante 30 min para dispersar el cobre acomplejado sobre la superficie de la titania. *iv*) Moler los fotocatalizadores y *v*) Activar los fotocatalizadores mediante la calcinación y reducción del cobre.

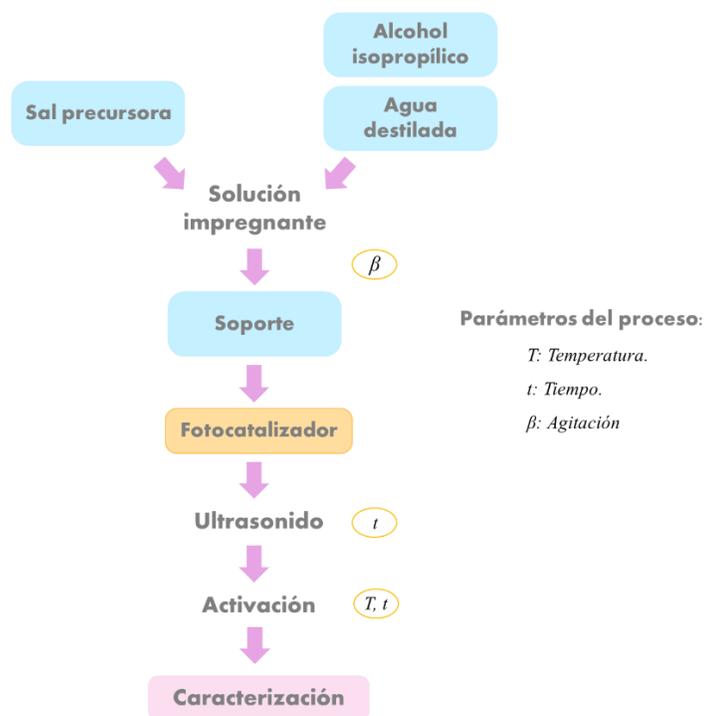


Figura 13. Etapas en la preparación de fotocatalizadores mediante el método desarrollado en este estudio.

### 5.1.3. Activación.

La activación de los fotocatalizadores consistió en la aplicación de procesos térmicos, tales como calcinación y reducción del cobre. Para establecer las condiciones de estos procesos fueron empleadas las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y reducción a temperatura

programada (TPR). Las condiciones experimentales de cada uno de ellos se describen en las siguientes secciones.

Con base en los resultados obtenidos de los análisis de TGA y TPR, la activación de todos los fotocatalizadores se realizó en dos etapas. La primera de ella consistió en el proceso de calcinación de los catalizadores, esta etapa se llevó a cabo con un flujo de aire de 30 ml/min incrementando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min, manteniéndose en la temperatura máxima durante 30 min. La segunda etapa consistió en el proceso de reducción del Cu, para ello los fotocatalizadores se sometieron a un flujo de H<sub>2</sub> puro de 30 ml/min y la temperatura fue incrementada desde temperatura ambiente hasta 200 °C con una tasa de calentamiento de 3 °C/min, manteniendo en la temperatura máxima durante 30 min. En las Figuras 14 y 15 se representan las rampas de calentamiento para la etapa de calcinación y reducción, respectivamente.

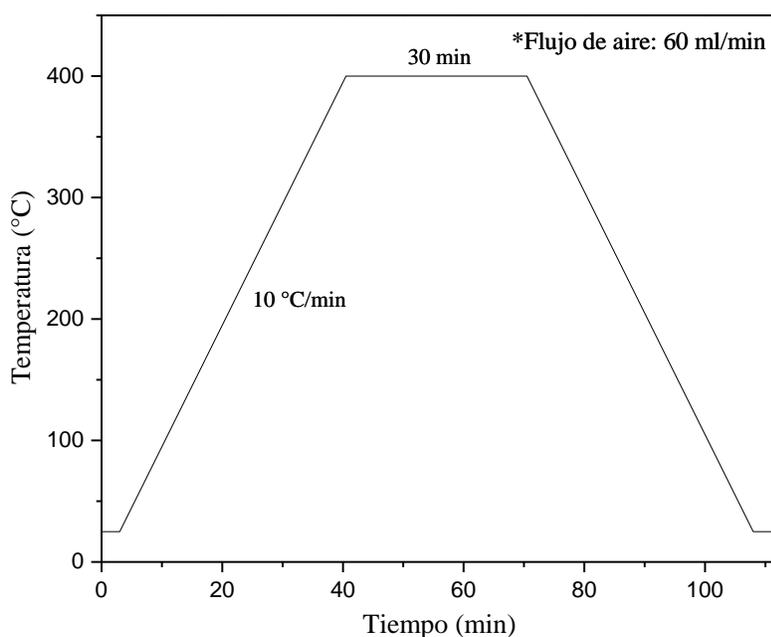


Figura 14. Rampa de calentamiento del proceso de calcinación de los fotocatalizadores.

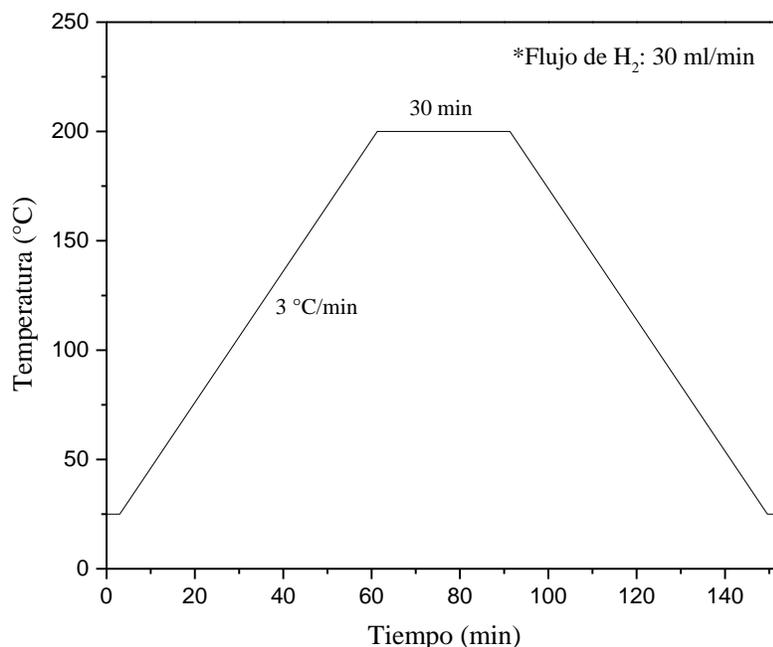


Figura 15. Rampa de calentamiento del proceso de calcinación de los fotocatalizadores.

### 5.1.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental en donde la pérdida de masa de la muestra es medida como función del incremento de la temperatura o de la evolución del tiempo (ver Anexo E). A partir de los resultados se puede obtener repuesta a la estabilidad térmica del material, estabilidad oxidativa, composición, cinética de descomposición y contenido de humedad (Saadatkah et al., 2019).

En el presente trabajo, se obtuvo el TGA de los cinco fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> para observar la evolución termoquímica de la descomposición térmica de la sal precursora (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O). Dicho estudio se realizó en un equipo Analizador Termogravimétrico modelo Labsys Evo TG de Setaram. El equipo se trabajó con un peso aproximado de 20 mg de muestra, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> con flujo de 10 ml/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, representada en la Figura 16.

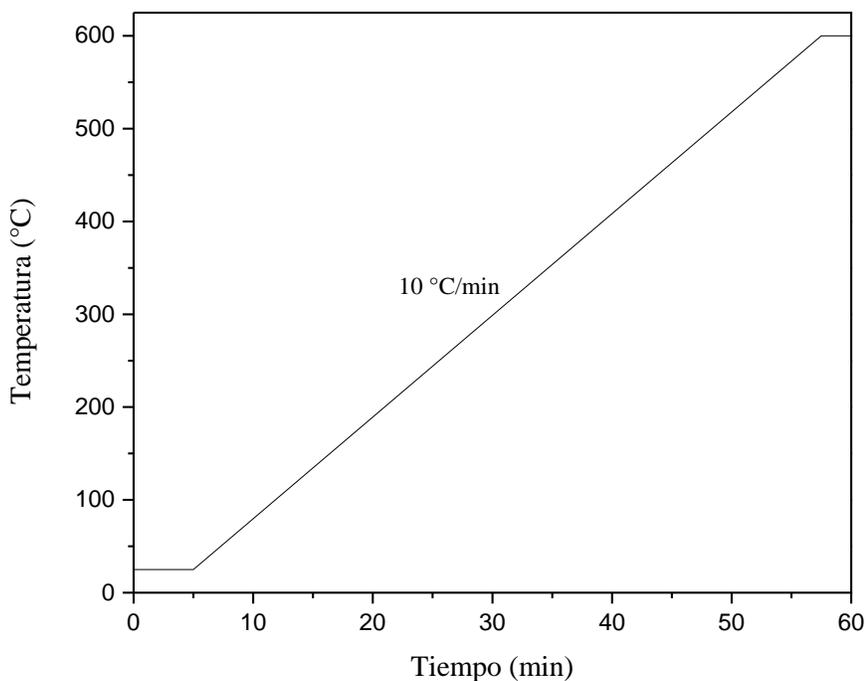


Figura 16. Rampa de calentamiento empleada en el análisis TGA.

### 5.1.3.2 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Esta técnica permite determinar las condiciones de reducción eficientes del catalizador y ayuda a identificar las fases de los óxidos soportados, así como sus interacciones con el soporte (Fadoni & Lucarelli, 1999), los fundamentos involucrados en esta técnica son descritos en el Anexo F.

En el presente trabajo, esta técnica se utilizó para determinar la temperatura a la cual se reduce el CuO obtenido durante el proceso de calcinación. El análisis se efectuó en el sistema ICID II, constituido por un controlador de flujo másico marca AALBORG, el cual alimenta los gases hacia un micro reactor tubular de cuarzo en donde se colocaron 30 mg de cada muestra, el flujo de salida se alimentó a un detector de conductividad térmica (TCD). En la Figura 17 se representa el sistema experimental empleado para el análisis TPR (Cordero, 2018).

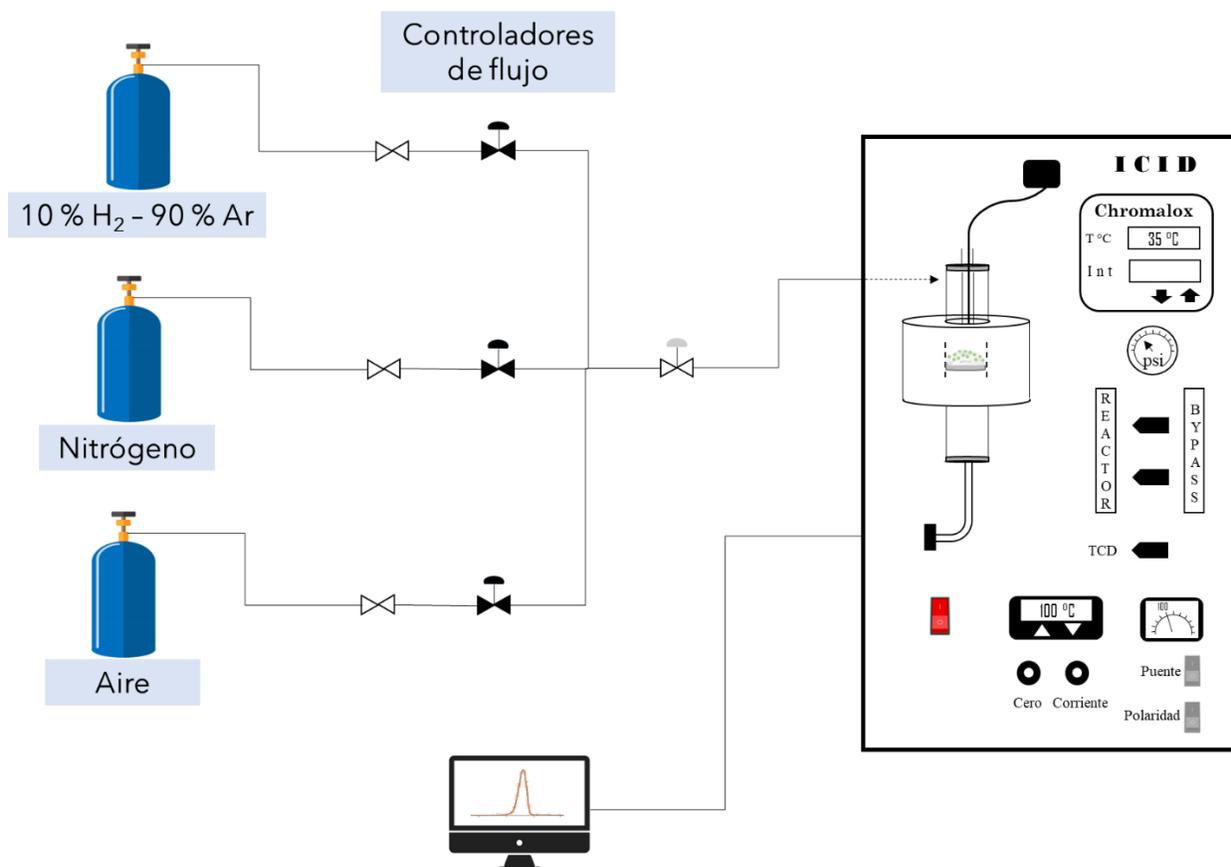


Figura 17. Sistema experimental para el análisis TPR.

La reducción de los fotocatalizadores se desarrolló en tres etapas, la etapa I correspondió a la etapa de calcinación y se realizó con un flujo de aire de 40 ml/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo durante 30 min en la temperatura máxima, manteniendo el flujo de aire. La etapa II, se realizó con el objetivo de eliminar cualquier residuo de aire de la muestra, para ello, la purga comenzó en 50 °C con un flujo de N<sub>2</sub> de 20 ml/min durante 30 min. Finalmente, la etapa III consistió en la reducción del CuO, en la cual se alimentó un flujo de 30 ml/min compuesto por 10 % v/v de H<sub>2</sub> y 90 % v/v de Ar, y se incrementó la temperatura desde 50 °C hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, este proceso térmico se representa en la Figura 18.

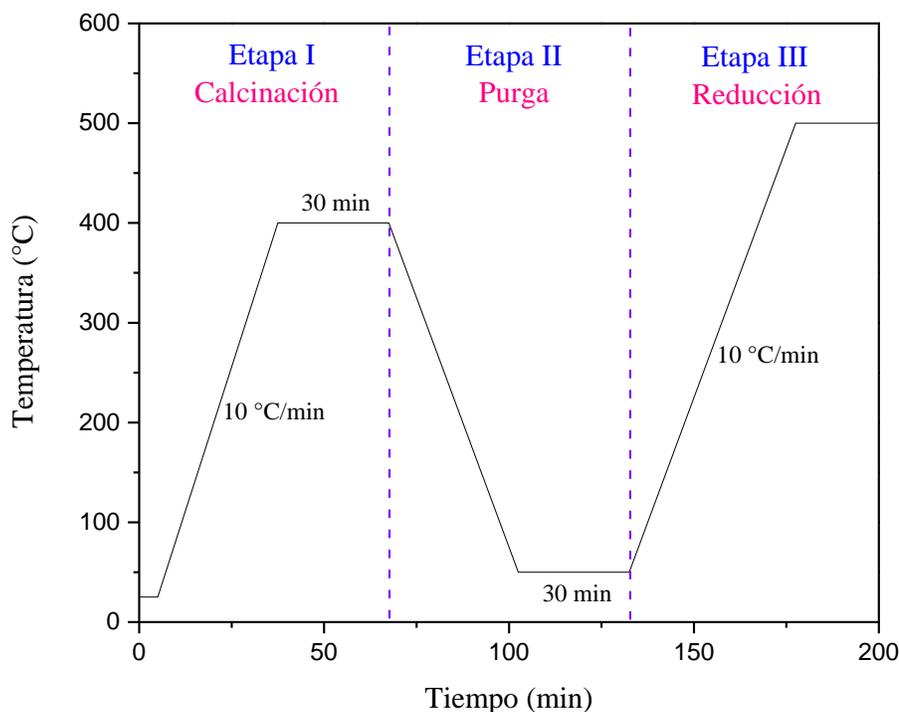


Figura 18. Etapas térmicas para el análisis de reducción a temperatura programada.

## 5.2. Caracterización de fotocatalizadores.

### 5.2.1. Difracción de Rayos X.

La Difracción de Rayos X (DRX) permite conocer de manera cualitativa, los compuestos cristalinos existentes en la muestra. Además, también permite determinar el tamaño del cristal y los parámetros de red. Los fundamentos teóricos de esta técnica se pueden consultar en el Anexo G.

El estudio de DRX de los fotocatalizadores sintetizados se realizó en un difractómetro marca *Bruker* modelo *D8 Advance* equipado con ánodo de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito. El barrido de las muestras se realizó de 10 a 80 ° en  $2\theta$  con un tamaño de paso de 0.02.

### 5.2.2. Espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa.

A partir de la obtención de los espectros UV-visible es posible estimar el valor de la energía de brecha o Band Gap del inglés ( $E_g$ ), la cual representa la energía necesaria para que los electrones

salten de la banda de la valencia a la banda de conducción. Los fundamentos teóricos involucrados en esta técnica de caracterización pueden consultarse en el Anexo H.

La espectroscopía de reflectancia difusa se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Evolution 220 UV-Visible Spectrophotometer con ancho de banda de 1 nm desde 200 hasta 1100 nm. Los espectros se obtuvieron en función de Kubelka-Munk, y la energía de brecha fue determinada mediante el método de Tauc.

### **5.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica empleada para obtener información estructural de nanomateriales. Los fundamentos teóricos de esta técnica se pueden consultar en el Anexo I.

El análisis de TEM se realizó en un microscopio electrónico modelo *JEM-2100F Field Emission Electronic Microscope*, para soportar la muestra se utilizó una película de carbono.

## **5.3. Evaluación fotocatalítica.**

Los fotocatalizadores sintetizados fueron evaluados en la fotorreducción de Cr (VI) en medio acuoso y en presencia de ácido salicílico, empleado como agente de sacrificio, el cual contribuyó a mantener el pH de la solución en un valor de 4. A continuación, se detalla el procedimiento que se realizó tanto para el diseño de experimentos, como para la fotorreducción de Cr (VI).

### **5.3.1 Diseño de experimentos.**

La evaluación del sistema fotocatalítico se realizó mediante un diseño de tipo tamizado de variables considerando cuatro factores cuantitativos (Dosis de fotocatalizador, Concentración de Cr (VI), Concentración de ácido salicílico y Carga metálica % m/m). Este tipo de diseño permite evaluar los efectos de los factores experimentales sobre la variable de respuesta (fotorreducción del Cr (VI)) evaluada con un bajo número, pero estadísticamente aceptable de experimentos. Los intervalos de evaluación fueron seleccionados con base en la revisión bibliográfica presentada

anteriormente y los cuales pueden consultarse en la Tabla 8. El diseño experimental seleccionado fue la mitad de  $2^4$  con tres repeticiones en el punto central. En total fueron realizados 11 experimentos para la evaluación de los parámetros mencionados, cuyas condiciones experimentales pueden consultarse en la Tabla 9. Se utilizó el software Statgraphics versión XV Centurion para la elaboración de la matriz codificada de experimentos y el análisis estadístico.

Tabla 8. Factores experimentales evaluados en la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

Factor Experimental	Valores Evaluados		
[Fotocatalizador] (ppm)	200	400	600
[Cr (VI)] (ppm)	5	10	15
[Ácido Salicílico] (ppm)	0	30	60
Carga metálica de Cu (% m/m)	0.5	1	1.5

Tabla 9. Diseño de experimentos para la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

No. de Experimento	Carga metálica (% m/m)	[Fotocatalizador] (ppm)	[Cr (VI)] (ppm)	[Ácido Salicílico] (ppm)
1	1	400	10	30
2	0.5	200	5	0
3	1	400	10	30
4	1.5	200	5	60
5	1.5	600	5	0
6	0.5	200	15	60
7	1.5	600	15	60
8	1.5	200	15	0
9	0.5	600	5	60
10	0.5	600	15	0
11	1	400	10	30

### 5.3.2 Pruebas de fotorreducción.

Las reacciones fotocatalíticas se realizaron en un reactor batch equipado con un agitador magnético y una lámpara de mercurio de baja presión PEN-RAY 11SC1 254 nm 2.12", (Figura 19). Se emplearon 400 ml de solución de ácido salicílico (Meyer, 99 %), con las concentraciones requeridas para cada experimento, con base en lo establecido en la Tabla 9. Posteriormente, se

adicionó la cantidad requerida de Cr (VI), empleando un estándar de Cr de 1000 ppm, así como la cantidad requerida de cada fotocatalizador. El tiempo de reacción de cada experimento fue de 1 h, manteniendo una agitación constante.

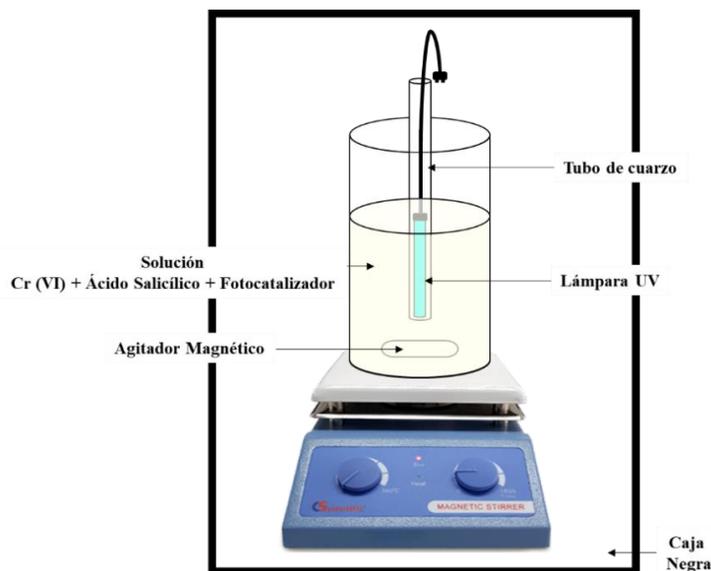


Figura 19. Esquema del sistema experimental para la reducción fotocatalítica de Cr (VI),

Adicional a los experimentos mencionados en la Tabla 9, se realizó un experimento empleando  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 como fotocatalizador, con las condiciones centrales de la Tabla 8, es decir [Fotocatalizador] de 400 ppm, [Cr (VI)] de 10 ppm y [Ácido Salicílico] de 30 ppm.

Los fotocatalizadores sintetizados en el presente proyecto y empleados para la reducción fotocatalítica de Cr (VI) fueron re-activados mediante un tratamiento térmico a 200 °C durante 30 min. Este procedimiento se realizó principalmente para eliminar impurezas presentes en ellos que pudieran llegar a afectar su desempeño fotocatalítico, originado por su prolongado tiempo de resguardo hasta su utilización.

Para el análisis de la concentración de Cr (VI) se tomaron muestras iniciales y finales y fueron analizadas mediante el fotómetro multiparamétrico HANNA, modelo HI 83300, utilizando la metodología para Cr (VI) de Alto Rango. Asimismo, las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia UV Visible, mediante el espectrofotómetro UV-Vis Genesys 10S, con barrido de longitud de onda de 190 a 900 nm.

### 5.3.3. Análisis estadístico.

Los resultados experimentales fueron sometidos a un análisis estadístico, con el objetivo de estudiar la variabilidad del % de fotorreducción de Cr (VI) de acuerdo con la significancia estadística de cada uno de los cuatro factores experimentales evaluados.

Esto se realizó mediante el análisis estadístico del diseño experimental con la variable de respuesta, realizado con el software Statgraphics Centurion versión XV, en conjunto con el análisis de varianza ANOVA, el cual permite probar la significancia estadística de cada efecto comparando la media cuadrática con una estimación del error experimental.

## 6. Resultados y discusión

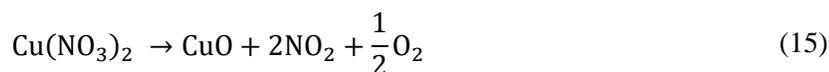
### 6.1. Determinación de la temperatura de calcinación.

Con base en los análisis TGA, realizados para los cinco fotocatalizadores con distinto contenido de Cu y condiciones de síntesis, se determinó la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores, la cual corresponde a la temperatura en la que ocurre la descomposición térmica de la sal precursora.

En la Figura 20 se presentan los termogramas para los fotocatalizadores con distinta carga metálica y en la Figura 21 se representan los termogramas para los fotocatalizadores con variación en sus condiciones de síntesis.

En cada uno de ellos se identificaron tres etapas, cada una asociada a un proceso térmico. La etapa I está relacionada con el proceso de eliminación de agua fisisorbida y la descomposición de compuestos volátiles, como el alcohol isopropílico empleado en la síntesis de los fotocatalizadores (*Saadatkah et al., 2019*). Para los catalizadores estudiados, esta etapa ocurrió en 50 °C, 60 °C y 70 °C para los catalizadores con 0.5, 1.0 y 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

La etapa II corresponde al proceso de eliminación del agua quimisorbida y fue apreciable entre 50 °C y 60 °C para los catalizadores con diferente contenido de cobre. Por último, la etapa III, la cual corresponde al proceso de descomposición de la sal precursora, (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O), ocurrió entre 330 °C y 400 °C para los catalizadores estudiados. Los intervalos de temperatura para los tres fotocatalizadores se encuentran dentro del rango reportado por *Ebin et al., 2013*, quienes afirman que el intervalo de temperatura en el cual ocurre la descomposición del nitrato de cobre (ecuación 15), inicia desde 212 °C hasta 380 °C.



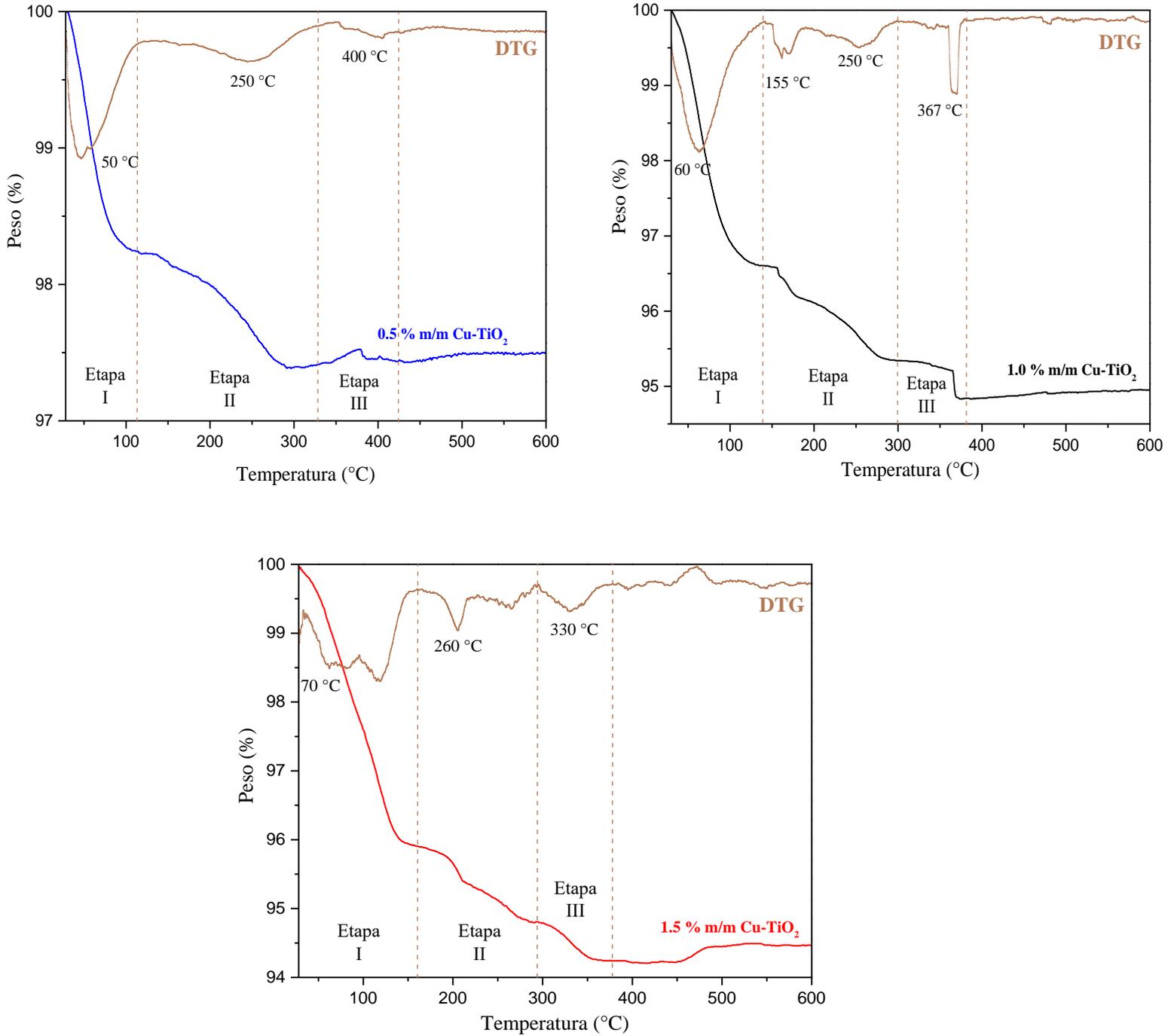


Figura 20. Termogramas de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> con distinto contenido de Cu.

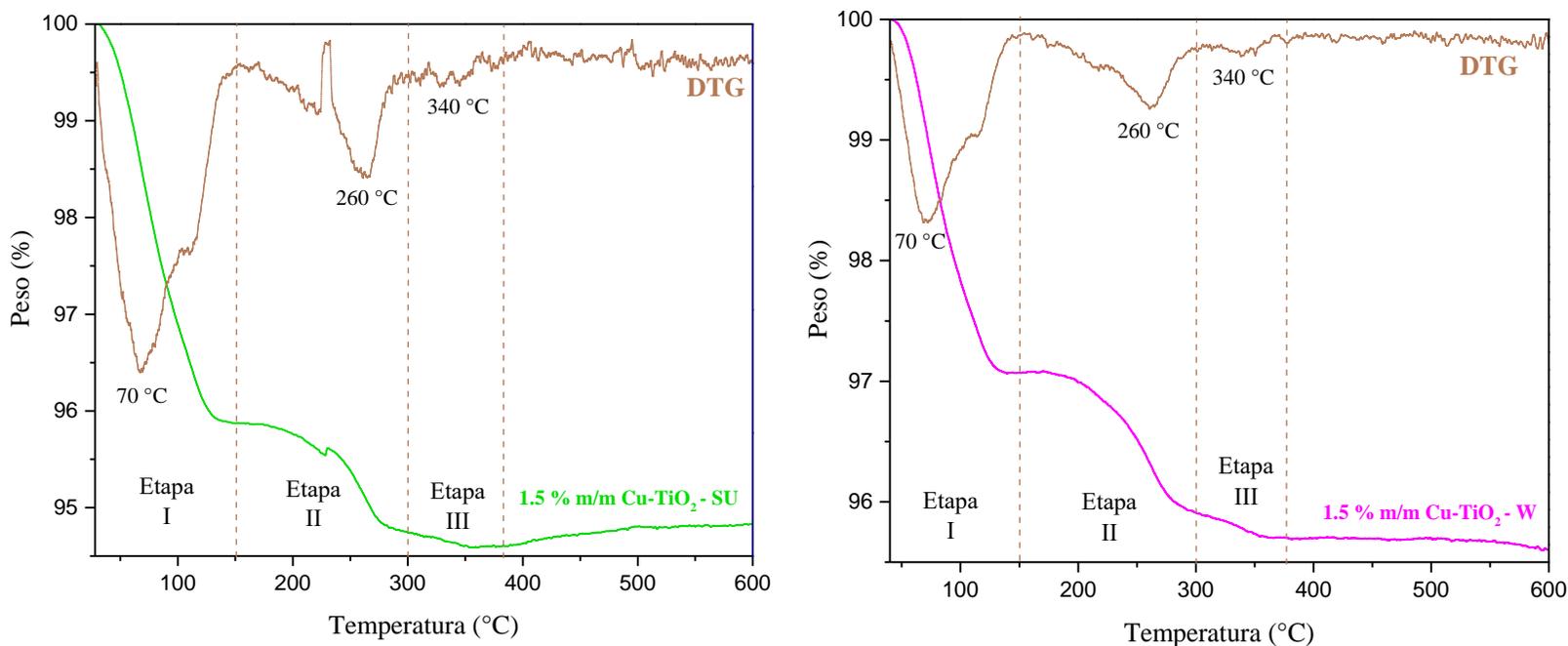


Figura 21. Termogramas de fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados sin empleo de tratamiento ultrasónico y con agua.

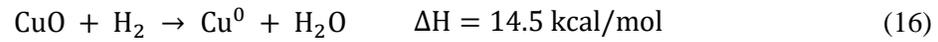
Al finalizar el proceso, el porcentaje de masa perdida de las muestras fue aproximadamente del 3.4 %, 6.0 % y 5.7 % para los catalizadores con 0.5, 1.0 y 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>, respectivamente.

De acuerdo con estos resultados, se determinó que la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> es de 400 °C, asegurando con ello la completa descomposición térmica del nitrato cúprico, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O.

## 6.2. Determinación de la temperatura de reducción.

Los perfiles de reducción de todos fotocatalizadores sintetizados mostraron un único pico de reducción, en 157 °C, 168 °C y 178 °C para los fotocatalizadores con contenido de Cu de 1.5 % m/m, 1.0 % m/m y 0.5 % m/m, respectivamente (Figura 22) y en 147 °C y 158 °C para el catalizador 1.5 % Cu-TiO<sub>2</sub> – (SU) y 1.5 % Cu-TiO<sub>2</sub> – (W), respectivamente (Figura 23). Estos

resultados sugieren la reducción directa de  $\text{CuO}$ , desde  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , representado por la ecuación 16 (Wang *et al.*, 2016).



En la Tabla 10 están registradas las áreas bajo la curva del pico de reducción de los fotocatalizadores, calculados mediante el software *OriginPro 9*.

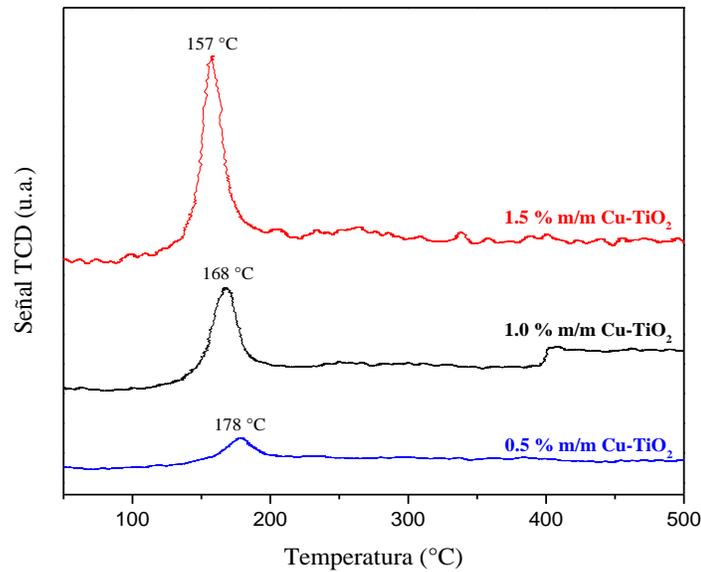


Figura 22. Perfiles de reducción de los fotocatalizadores de  $\text{Cu-TiO}_2$  con distinto contenido de  $\text{Cu}$ .

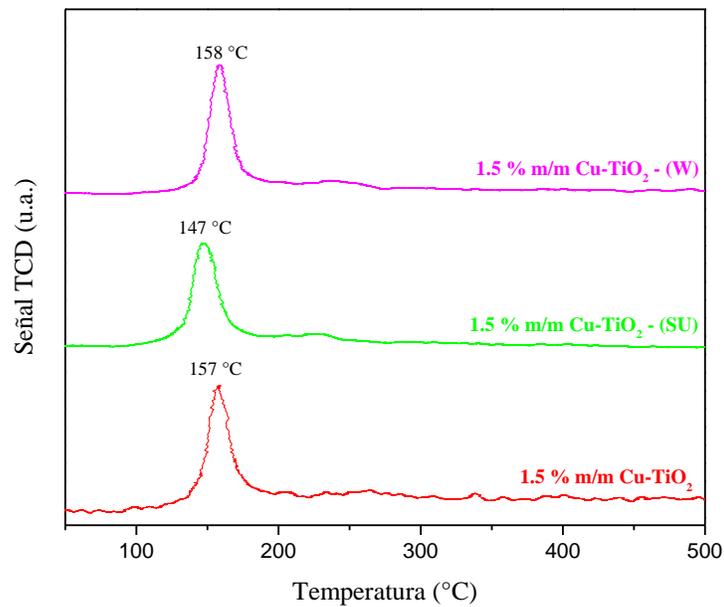


Figura 23. Perfiles de reducción de los fotocatalizadores de  $\text{Cu-TiO}_2$  sintetizados con agua destilada como disolvente y sin aplicación de ultrasonido.

Tabla 10. Datos cuantitativos del análisis TPR.

Fotocatalizador	Temperatura (°C)	Área del pico
0.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	178	994.40
1.0 Cu-TiO <sub>2</sub>	168	3544.63
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	157	5973.19
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> – (W)	158	6310.38
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> – (SU)	147	6155.70

Con base en estos resultados es posible observar que, para los fotocatalizadores con variación en la carga metálica, el área de los picos es proporcional con el incremento en el contenido de Cu, esto se debe principalmente a que el Cu impregnado presenta una fuerte interacción con la titania, cuando éste se encuentra en pequeñas cantidades (*Olowoyo et al., 2018*). De acuerdo con *Wang et al., 2016*, los fotocatalizadores sintetizados en el presente trabajo podrían presentar partículas pequeñas y dispersas de CuO que tienen una fuerte interacción con el soporte, debido a que su reducción ocurre a temperaturas más bajas en comparación con la presencia de partículas grandes y cristalizadas de especies de Cu<sup>2+</sup>, las cuales se reducen a temperaturas más altas.

De acuerdo con los resultados presentados, se determinó que la temperatura de reducción de los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> es de 200 °C, asegurando con ella la reducción directa de las especies de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>0</sup>.

### 6.3. Estudio de la cristalinidad y parámetros de red de los fotocatalizadores.

De acuerdo con los patrones de difracción de los fotocatalizadores sintetizados, representados en la Figura 24 es posible notar que todos los picos se ajustan en los ángulos de difracción de la fase anatasa (25.32°, 37.01°, 37.90°, 38.58°, 48.06°, 53.93°, 55.12°, 62.75° y 75.08°) y la fase rutilo del TiO<sub>2</sub> (27.49°, 36.08°, 41.26°, 54.41°, 56.60°, 68.80° y 70.31°) de acuerdo con las tarjetas cristalográficas número JCPDS 01-086-1156 y JCPDS 01-075-1755, respectivamente.

Los cálculos de los tamaños del cristal se realizaron para los picos mayor intensidad de las fases Anatasa (101) y Rutilo (110). El cálculo se ejecutó mediante el empleo de la ecuación de Deybe-Scherrer (ecuación 17).

$$D_C = \frac{K \lambda}{(\text{FWHM}) \cos(\theta)} \quad (17)$$

En donde:

- $D_C$  : Tamaño del cristal [nm]
- $K$  : Factor de forma (0.9 para partículas esféricas)
- $\lambda$  : Longitud de onda del ánodo empleado [nm]
- FWHM : Ancho del pico a la altura media [rad]
- $\theta$  : Ángulo de difracción del pico analizado [rad]

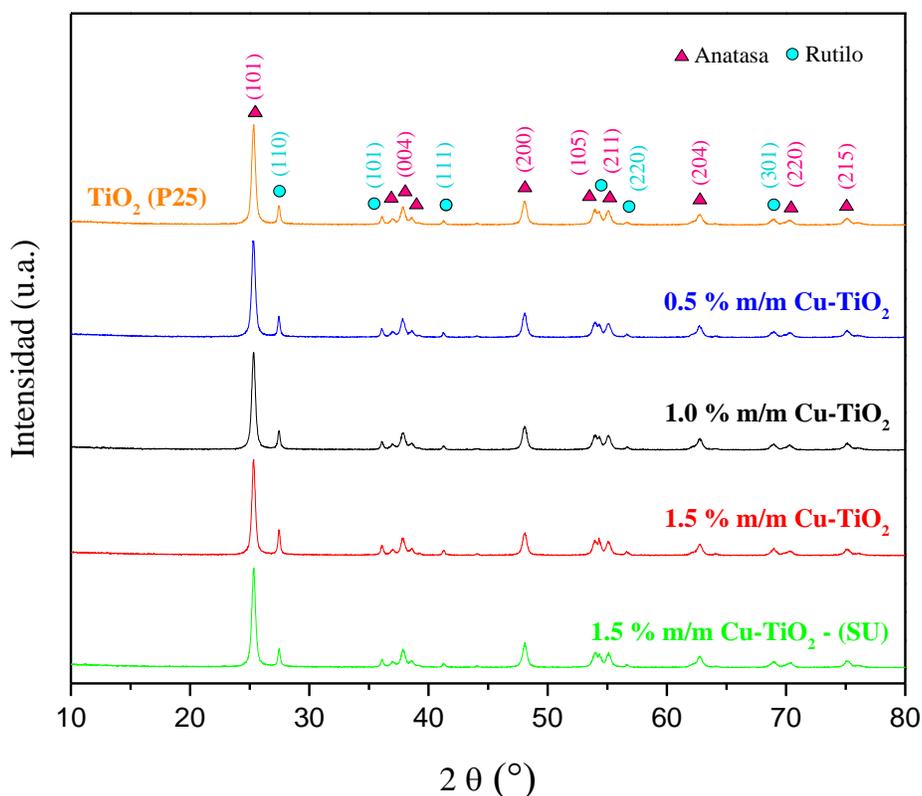


Figura 24. Patrones de difracción de los fotocatalizadores sintetizados.

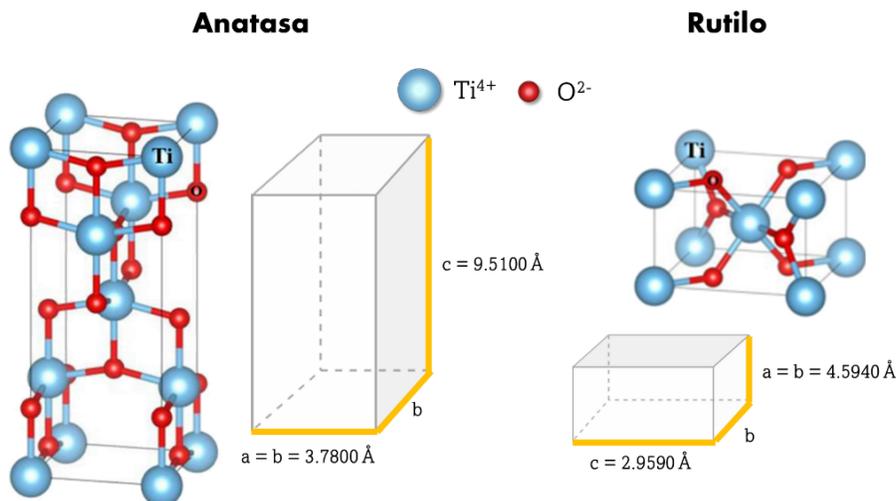
El ancho del pico a la altura media (FWHM) para cada fase se calculó mediante el software OriginPro 9, los resultados obtenidos son representados en la Tabla 11.

Tabla 11. Tamaño de partícula de los fotocatalizadores sintetizados.

Fotocatalizador	Fase Anatasa (101)		Fase Rutilo (110)	
	FWHM (rad)	Tamaño del cristal (nm)	FWHM (rad)	Tamaño del cristal (nm)
TiO <sub>2</sub> – P25	0.0064	23.2	0.0036	41.2
0.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	0.0063	23.6	0.0035	42.5
1.0 Cu-TiO <sub>2</sub>	0.0063	23.6	0.0037	40.5
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	0.0059	25.2	0.0036	41.1
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> – (SU)	0.0062	23.8	0.0039	38.4

Es posible notar que el incremento de la carga metálica desde 0.5 hasta 1.5 % m/m de Cu incrementa el tamaño del cristal para la fase anatasa, mientras que para la fase rutilo no existe una tendencia continua. Además, es posible notar que el uso de ultrasonido durante el proceso de síntesis de los fotocatalizadores es un factor influyente en el tamaño de cristal, debido a que para la fase anatasa el tamaño del cristal disminuyó, lo opuesto ocurre para la fase rutilo. Esto se debió principalmente a la nula fragmentación de los aglomerados formados durante la puesta en contacto de la solución impregnante y el polvo del TiO<sub>2</sub>-P25.

La red cristalina del TiO<sub>2</sub> para las fases anatasa y rutilo es de forma tetragonal para ambos casos, En las Figura 25 se representa la celda unitaria de la fase anatasa y la fase rutilo, respectivamente.


 Figura 25. Celda unitaria de la fase anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub>.

En este proyecto de investigación se estudió el efecto que el Cu tiene sobre la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  mediante el cálculo de los parámetros de red de los fotocatalizadores sintetizados. Estos cálculos se realizaron a partir de la fórmula correspondiente a la distancia interplanar ( $d$ ), la cual es una función de los parámetros de la celda unitaria y los índices de Miller ( $h, k, l$ ) que describen completamente cada conjunto de los planos cristalográficos (Pecharsky & Zavalij, 2009). En la ecuación 18 se expresa la Ley de Bragg, la cual fue utilizada para determinar la distancia interplanar de cada pico seleccionado y la ecuación 19 simboliza la fórmula matemática correspondiente para estructuras cristalinas tetragonales. Consultar el Anexo J para revisar el procedimiento seguido.

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (18)$$

En donde:

- $n$  : Orden de difracción = 1
- $\lambda$  : Longitud de onda del ánodo empleado [ $\text{\AA}$ ]
- $d$  : Distancia interplanar [ $\text{\AA}$ ]
- $\theta$  : Ángulo de difracción del pico analizado [rad]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (19)$$

En donde:

- $d$  : Distancia interplanar [ $\text{\AA}$ ]
- $h, k, l$  : Índices de Miller del pico analizado
- $a, c$  : Parámetros de red [ $\text{\AA}$ ]

Los resultados del cálculo de los parámetros de red pueden consultarse en la Tabla 12. El análisis para el parámetro  $a$  se realizó a partir de un promedio de todos los picos de difracción que tuvieran los índices de Miller de la forma  $h, k, 0$  y para el parámetro  $c$  para el pico de difracción que tuviera el índice de Miller de la forma  $0, 0, l$ . La comparación de los resultados se realizó de acuerdo con los parámetros obtenidos por X'Pert High Score Plus para las tarjetas cristalográficas número JCPDS 01-086-1156 y JCPDS 01-075-1755 de la fase anatasa y rutilo, respectivamente.

Tabla 12. Parámetros de red de los fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados.

Fotocatalizador	Fase Anatasa					Fase Rutilo						
	Posición del pico (2 $\theta$ )	Índices de Miller			$\bar{a} = \bar{b}$ [Å]	$c$ [Å]	Posición del pico (2 $\theta$ )	Índices de Miller			$\bar{a} = \bar{b}$ [Å]	$c$ [Å]
		$h$	$k$	$l$				$h$	$k$	$l$		
					$3.7800^a$	$9.5100^a$					$4.5940^b$	$2.9590^b$
TiO <sub>2</sub> – P25	48.05	2	0	0	3.7880	27.59	1	1	0	4.5836	2.9567	
	70.26	2	2	0		44.04	2	1	0			
	37.84	0	0	4	9.5100	56.85	2	2	0			
						62.86	0	0	2			
0.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	48.07	2	0	0	3.7850	27.46	1	1	0	4.5943	2.9608	
	70.35	2	2	0		44.04	2	1	0			
	37.84	0	0	4	9.5100	56.66	2	2	0			
						64.15	3	1	0			
						62.15	0	0	2			
1.0 Cu-TiO <sub>2</sub>	48.05	2	0	0	3.7857	27.49	1	1	0	4.5928	2.9608	
	70.35	2	2	0		44.04	2	1	0			
	37.94	0	0	4	9.4869	56.66	2	2	0			
						64.15	3	1	0			
						62.76	0	0	2			
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	48.09	2	0	0	3.7842	27.46	1	1	0	4.5919	2.9608	
	70.35	2	2	0		44.14	2	1	0			
	37.94	0	0	4	9.4869	56.66	2	2	0			
						64.15	3	1	0			
						62.76	0	0	2			
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> – (SU)	48.08	2	0	0	3.7849	27.49	1	1	0	4.5913	2.9608	
	70.35	2	2	0		44.04	2	1	0			
	37.93	0	0	4	9.4869	56.66	2	2	0			
						64.25	3	1	0			
						62.76	0	0	2			

De acuerdo con los resultados de la Tabla 12 es posible notar que, para ambas fases los parámetros de red  $a$  y  $b$ , correspondientes a la base de la celda unitaria, son los únicos que presentan modificaciones importantes, ya que el parámetro  $c$ , aunque disminuye e incrementa con el contenido de Cu para la fase anatasa y rutilo, respectivamente, permanece constante para todos los fotocatalizadores.

Estos resultados demuestran que, la incorporación del Cu sí modifica la estructura del  $\text{TiO}_2$  ya que para el fotocatalizador con 0.5 % m/m de Cu, la base de la celda unitaria de la fase anatasa disminuye aproximadamente el 0.1 % en comparación con los parámetros del  $\text{TiO}_2$ -P25, calculados en este trabajo. Con respecto a la fase rutilo ocurre lo contrario, los parámetros de la base de su celda unitaria incrementan el 0.23 % para el catalizador 0.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$  en comparación con los parámetros del  $\text{TiO}_2$ -P25. Sin embargo, el aumento del contenido de cobre y la falta de ultrasonido durante el proceso de síntesis de los fotocatalizadores tienden a disminuir el tamaño de los parámetros  $a$  y  $b$  de la fase rutilo para los fotocatalizadores 1.0 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$ , 1.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$  y 1.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$  – SU.

Con lo que respecta al parámetro  $c$ , éste no presenta cambios para la fase anatasa, hasta que el contenido metálico supera el 1.0 % m/m de Cu, disminuyendo el 0.24 % de su valor con respecto a  $\text{TiO}_2$ -P25 y permaneciendo constante para el resto de los fotocatalizadores. Para la fase rutilo, su valor incrementa el 0.14 % su valor en comparación con  $\text{TiO}_2$ -P25 y al igual que para la fase anatasa su valor permanece constante para todos los fotocatalizadores.

De acuerdo con lo anterior, *Oluwafunmilola*, (2014) confirmó que la presencia de dopantes puede facilitar o inhibir la transformación de fases cuando los cationes de los dopantes entran a la red de la fase anatasa, causando un aumento o disminución en el nivel de vacancias de oxígeno a través de efectos de oxidación o reducción en su número de valencia, lo cual provoca un reordenamiento de los átomos de la red del  $\text{TiO}_2$  a través de sustitución de los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  por los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  debido a la similitud de sus radios iónicos, 0.68 Å y 0.72 Å, respectivamente (*Heciak et al.*, 2013; *Oluwafunmilola*, 2014).

Si bien, el método de síntesis se enfocó en soportar el cobre sobre la superficie de la titania, éste tuvo la suficiente movilidad para incorporarse en la latice de la titania debido a la proximidad de la temperatura de activación a la temperatura Tamman del cobre (543 °C).

#### 6.4. Evidencia de la presencia de Cu soportado sobre la titania.

En las micrografías de los fotocatalizadores sintetizados tomadas con electrones retro dispersados, presentadas en la Figura 26 las zonas brillosas corresponden al Cu. Es posible apreciar que para bajo contenido metálico (0.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub> y 1.0 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>) son pocas las partículas metálicas las que se encuentran dispersas sobre el soporte. Sin embargo, para los fotocatalizadores con 1.5 % m/m de Cu las partículas metálicas se aprecian en mayor cantidad.

Además, los resultados evidenciaron que las condiciones de síntesis afectan fuertemente la dispersión de las partículas de Cu sobre TiO<sub>2</sub>, debido a que la falta de ultrasonido durante el proceso de síntesis no promueve la dispersión de las partículas y el empleo de agua como disolvente genera la formación de partículas de Cu visiblemente con menor dispersión.

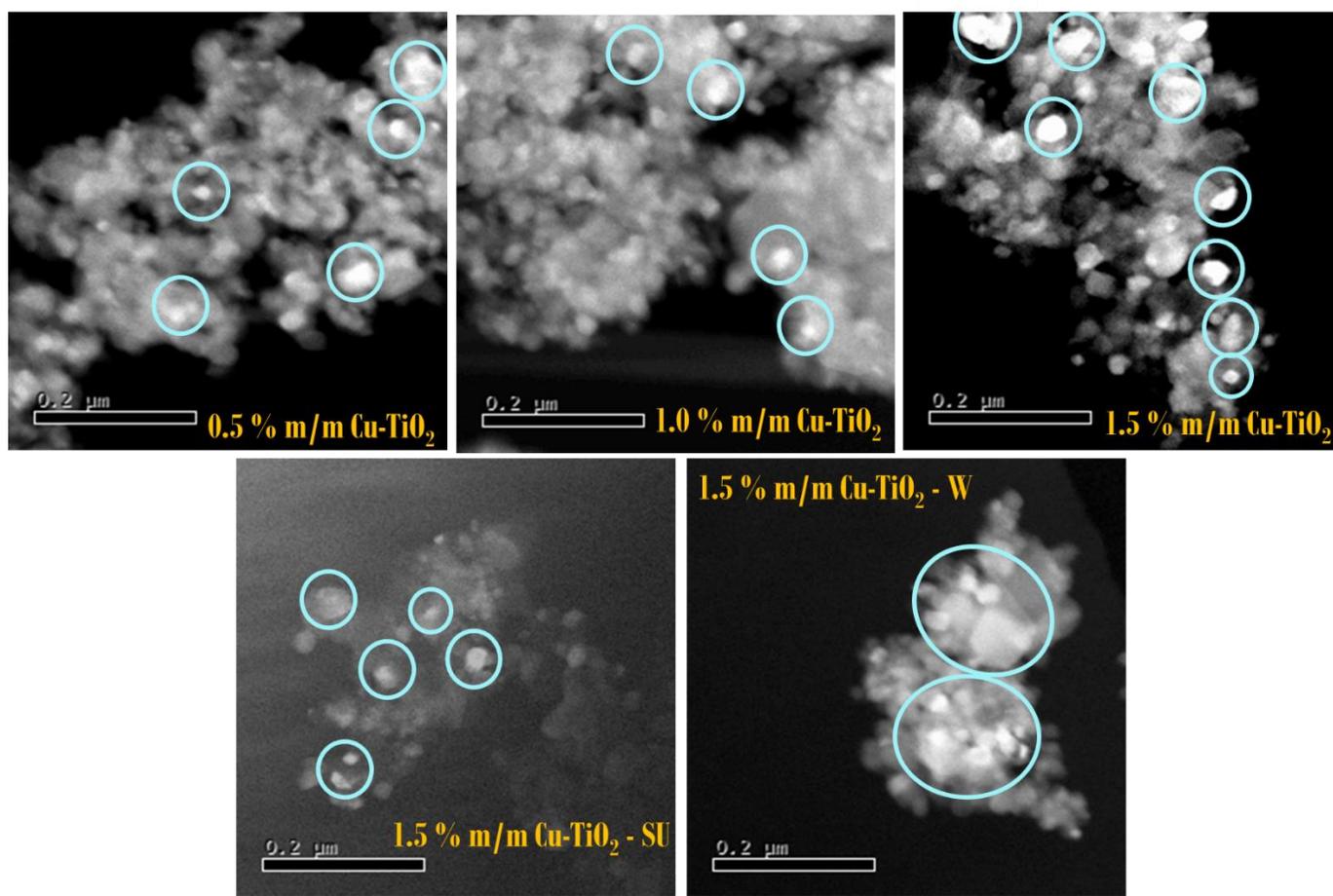


Figura 26. Micrografías de TEM de los fotocatalizadores sintetizados.

El análisis cuantitativo de los datos se realizó mediante el software ImageJ para determinar la distribución del tamaño de las nanopartículas de Cu presentes en los fotocatalizadores sintetizados, el análisis se realizó a partir del conteo del diámetro de 100 partículas de cobre para cada fotocatalizador, excepto para el fotocatalizador 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>-SU para el cual únicamente fue posible analizar un total aproximado de 30 partículas de Cu, debido a cantidad de micrografías recolectadas para este fotocatalizador. Los resultados de este análisis son representados en la Figura 27.

De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible apreciar que los fotocatalizadores sintetizados con tratamiento ultrasónico (0.5, 1.0, 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>-W) presentaron una distribución del tamaño de partículas desde 5 nm hasta 30 nm y los intervalos con mayor porcentaje de abundancia fueron partículas entre 10 y 20 nm, como lo representa la Tabla 13. Sin embargo, para el fotocatalizador sintetizado sin tratamiento ultrasónico fue posible cuantificar partículas con una distribución del tamaño de hasta 35 y 40 nm, esto puede ser ocasionado por los efectos de cavitación asociados a la turbulencia que generan las ondas ultrasónicas, reduciendo con ello la aglomeración de las partículas de Cu (*Ambati & Gagote, 2018*). Por otra parte, fue posible evidenciar que el empleo de agua como disolvente no presentó un efecto significativo sobre la distribución del tamaño de las nanopartículas de Cu presentes en los fotocatalizadores sintetizados, esto puede ser debido a la influencia del empleo de baño ultrasónico durante su síntesis, el cual, como ya se mencionó, contribuye en la dispersión de las partículas metálicas.

Tabla 13. Porcentaje de abundancia de los fotocatalizadores Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados

Fotocatalizador	% Abundancia de nanopartículas de Cu	
	[10 – 15] nm	[15 – 20] nm
0.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	32.7	40
1.0 Cu-TiO <sub>2</sub>	43.8	45.8
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	38.8	29.1
1.5 Cu-TiO <sub>2</sub> – (W)	48.4	32.46

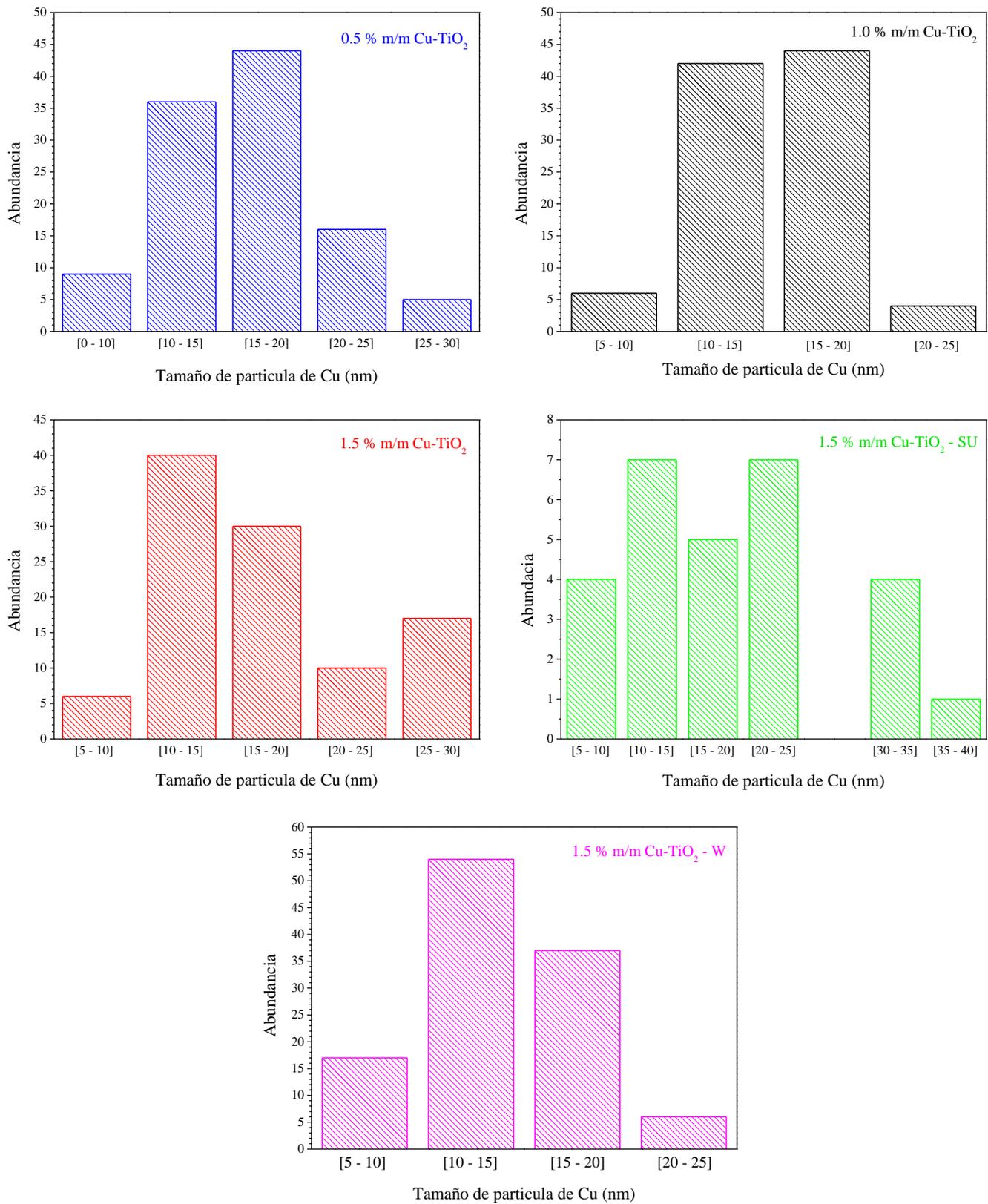


Figura 27. Distribución del tamaño de las partículas para los catalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> sintetizados,

## 6.5. Determinación de la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores

De acuerdo con los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores sintetizados de la Figura 28 es posible apreciar que la presencia de cobre incrementa la absorción del  $\text{TiO}_2$ , provocando un desplazamiento en la curva de absorción hacia la región visible (400 – 550 nm) en comparación con el  $\text{TiO}_2$ -P25 que muestra una única curva de absorción en aproximadamente 400 nm.

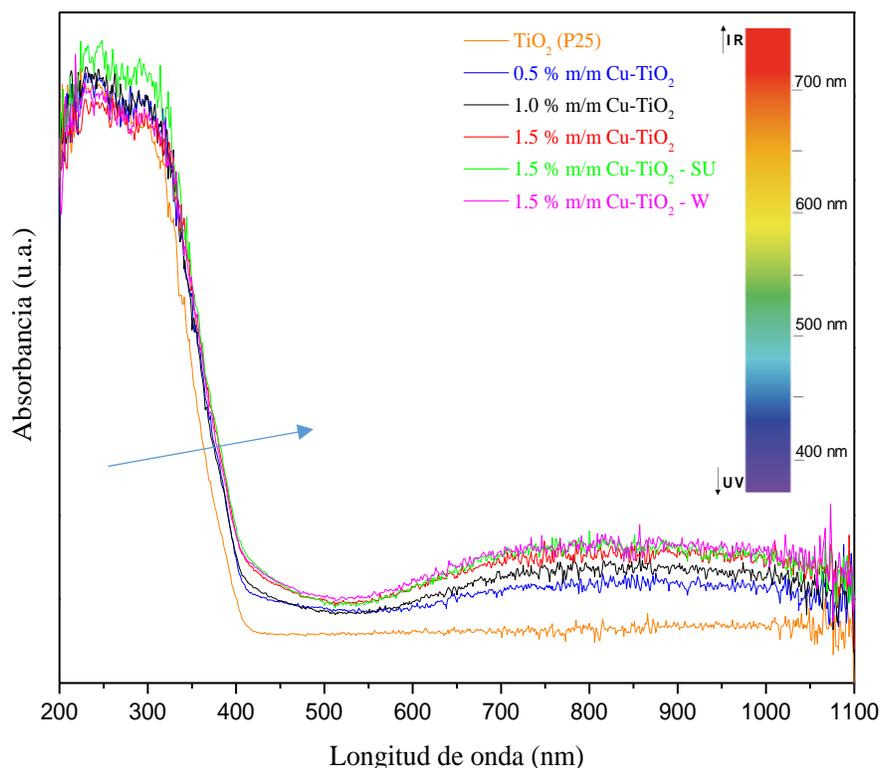


Figura 28. Espectros de absorción de los fotocatalizadores de  $\text{Cu-TiO}_2$  sintetizados.

Este desplazamiento de la curva de absorción de los fotocatalizadores sintetizados hacia la región visible es atribuido a dos principales fenómenos, el primero de ellos es producto de la formación de vacancias de oxígeno (Heciak *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013; Olowoyo *et al.*, 2018), las cuales favorecen la incorporación de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  mediante la sustitución del catión  $\text{Ti}^{4+}$  (Heciak *et al.*, 2013; Oluwafunmilola, 2014). El segundo fenómeno está asociado con la transferencia directa de carga interfacial de los electrones, desde la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  hacia las especies de  $\text{Cu}^{2+}$  (Santacruz-Chávez *et al.*, 2015; Bernareggi *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2020).

El cálculo del band gap se realizó a partir de la función de Kubelka-Munk,  $[F(R) * hv]^{1/n}$  con  $n=1/2$  para transiciones directas y  $n=2$  para transiciones indirectas, los resultados pueden consultarse en la Tabla 14 y gráficamente se pueden observar en las Figura 29 y 30.

Aunque se ha determinado que el  $TiO_2$  presenta únicamente transiciones indirectas, es decir, que durante el proceso de transferencia del electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es requerida la intervención de un fonón para que el momentum se conserve (Ruvalkaba, 2018). En este trabajo fue calculado la energía de la banda de brecha para transiciones directas ( $n=2$ ) del  $TiO_2$  y el valor obtenido coincidió con el reportado por Medina & Salazar (2014), los cuales obtuvieron un band gap directo de 3.40 eV.

Tabla 14. Band gap directo e indirecto de lo fotocatalizadores sintetizados.

Fotocatalizador	Band gap directo (eV)	Band gap Indirecto (eV)
$TiO_2 - P25$	$3.36 \pm 1$	$3.21 \pm 1$
0.5 Cu- $TiO_2$	$3.30 \pm 1$	$3.14 \pm 1$
1.0 Cu- $TiO_2$	$3.32 \pm 1$	$3.13 \pm 1$
1.5 Cu- $TiO_2$	$3.24 \pm 1$	$3.02 \pm 1$
1.5 Cu- $TiO_2 - (SU)$	$3.28 \pm 1$	$3.10 \pm 1$
1.5 Cu- $TiO_2 - (W)$	$3.26 \pm 1$	$3.12 \pm 1$

Por otro lado, en este trabajo se demostró que el método de síntesis sí afectó las propiedades fotocatalíticas del  $TiO_2$ , debido a que los valores del band gap directo e indirecto disminuyeron proporcionalmente con el incremento del contenido metálico, alcanzando su valor mínimo para el fotocatalizador 1.5 % m/m Cu- $TiO_2$ . Además, se demostró que las condiciones del proceso de síntesis afectan las propiedades ópticas de los fotocatalizadores, debido a que cuando no se utilizó ultrasonido como medio de fragmentación de los aglomerados formados durante el contacto de la solución impregnante y el polvo de  $TiO_2$  el band gap incrementa, este comportamiento también se observó para el fotocatalizador sintetizado mediante el empleo de agua destilada como disolvente.

Este comportamiento puede ser atribuido a generación de aglomerados de especies de cobre, tal como se evidenció mediante DRX.

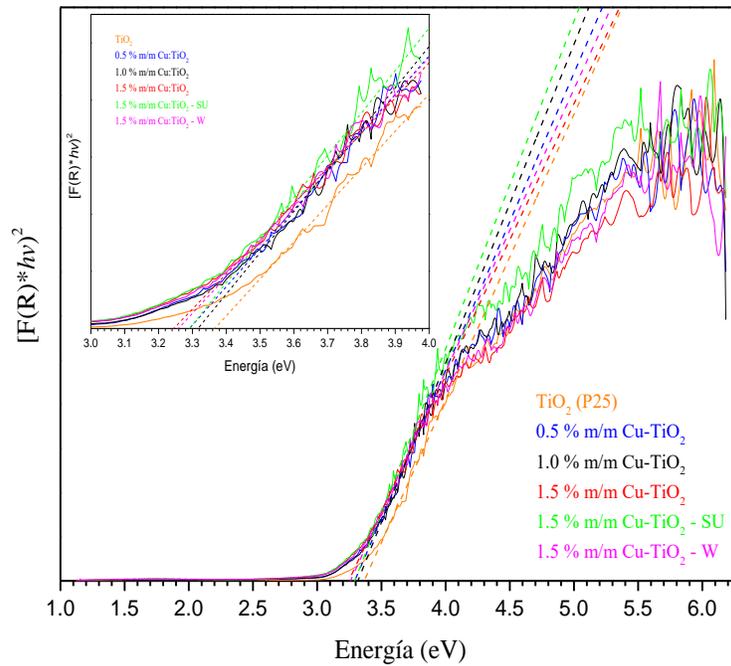


Figura 29. Transiciones directas de los fotocatalizadores sintetizados.

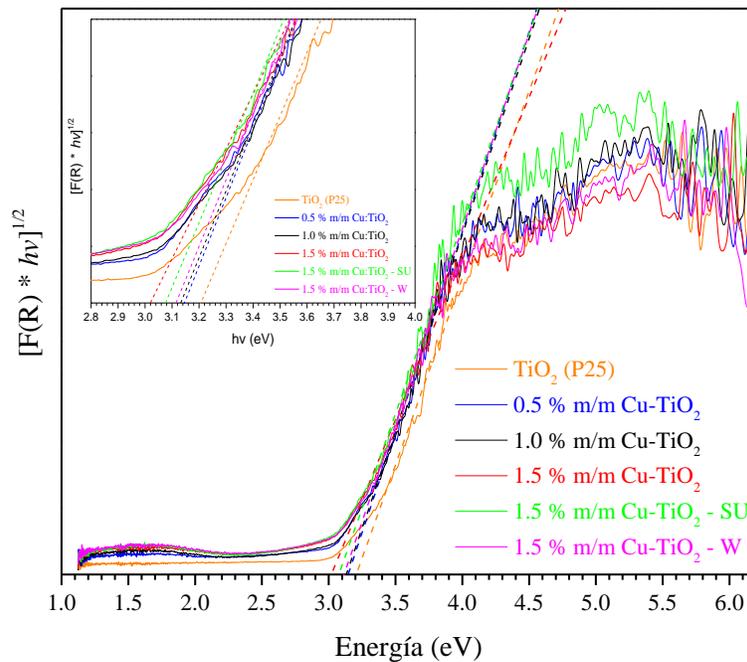


Figura 30. Transiciones indirectas de los fotocatalizadores sintetizados.

## 6.6. Reducción fotocatalítica de Cr (VI).

A continuación, en la Figura 31 se representan gráficamente los resultados de los porcentajes de reducción de Cr (VI) para los fotocatalizadores 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.0 Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, estudiados con base en las condiciones de reacción descritas en el apartado de *Metodología* de la presente tesis. Es posible identificar que los fotocatalizadores 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub> y 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub> fueron los que lograron reducir en mayor porcentaje la presencia de Cr (VI) en solución, alcanzando el 100 % y 89.19 % de reducción del contaminante, respectivamente. Por otra parte, el porcentaje de reducción que se obtuvo al utilizar TiO<sub>2</sub> (P25) como fotocatalizador, fue de aproximadamente 66 %. A continuación, se realiza el análisis de cada una de las reacciones estudiadas.

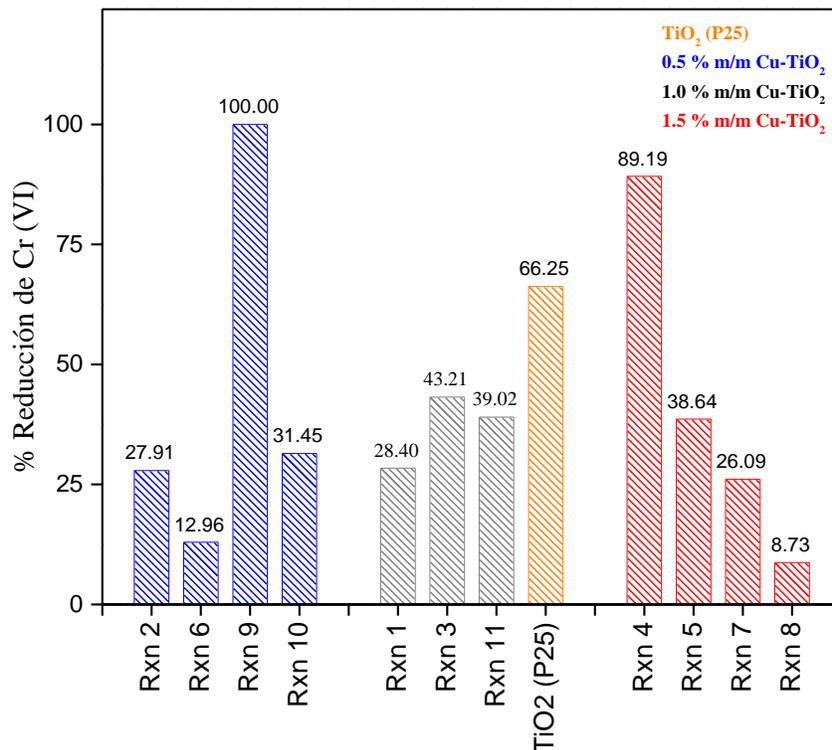


Figura 31. % de Reducción de Cr (VI) para los fotocatalizadores 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.0 Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub>.

El fotocatalizador 1.0 % Cu-TiO<sub>2</sub> fue evaluado en las reacciones No. 1, 3 y 11, cuyas condiciones de reacción fueron las respectivas al punto central del diseño experimental, la cuales son detalladas en la Tabla 9. El porcentaje de reducción promedio de este fotocatalizador fue de ~37 %, siendo menor al porcentaje de reducción que obtuvo el TiO<sub>2</sub> (P25), el cual, bajo las mismas condiciones de reacción, alcanzó un porcentaje de reducción de Cr (VI) de ~66 %.

Tras la activación de los fotocatalizadores, mediante procesos de calcinación y reducción, se había reducido la especie de óxido cúprico (CuO) hasta Cu<sup>0</sup> en presencia de flujo de H<sub>2</sub>. Sin embargo, debido al tiempo prolongado que estuvieron resguardados los fotocatalizadores hasta su empleo en las evaluaciones fotocatalíticas, la fase activa de los fotocatalizadores sufrió un cambio en su estado de oxidación, tal como lo representan las Ecuaciones 20 y 21.



Si bien, los fotocatalizadores fueron reactivados previo a su evaluación fotocatalítica mediante un tratamiento térmico a 200 °C, con ello únicamente se eliminaron impurezas tales como humedad y carbonato de cobre, el cual pudo haberse formado entre la humedad y el Cu<sup>0</sup> obtenido tras la activación de estos, sin alterar el estado de oxidación del Cu impregnado.

Debido a lo anterior, la diferencia de aproximadamente el 30 % en la fotorreducción de Cr (VI) entre el fotocatalizador 1.0 % Cu-TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> (P25) puede ser producto principalmente de la desactivación de la fase activa, correspondiente a la oxidación del Cu<sup>0</sup>.

Diversos autores han establecido que mezcla de óxidos de Cu son favorables en fotocatalisis (*Chen et al., 2008; Heciak et al., 2013; Liu et al., 2013; Obregón et al., 2015; Chunyu, 2016; Yu et al., 2020*). Sin embargo, *Olowoyo et al. (2018)* demostraron que cuando se encuentra presente el cobre en su estado de oxidación Cu<sup>+</sup>, los electrones atrapados en dicha especie son más difíciles de transformar las especies adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, debido a que su potencial de reducción es mucho más positivo que la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>.

En las Figuras 32, 33 y 34 se representan los espectros UV-Visible al inicio y término de cada una de las reacciones estudiadas por cada fotocatalizador. En todas las reacciones se presentan picos de absorción en aproximadamente 230 y 350 nm, siendo característicos de la presencia de Cr (VI), en su especie iónica de hidrocromato (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (*Sánchez-Hachair & Hofmann, 2018*). Asimismo, para las reacciones en las que fue empleado ácido salicílico como agente de sacrificio (reacciones No. 6 y 9, 4 y 7), se observa la aparición de un pico de absorción en aproximadamente 300 nm y se dilata el pico presente en 230 nm, evidenciando con ello la presencia de ácido salicílico en la solución (*Trivedi, et al., 2015; Ramos & Pilawa, 2020*).

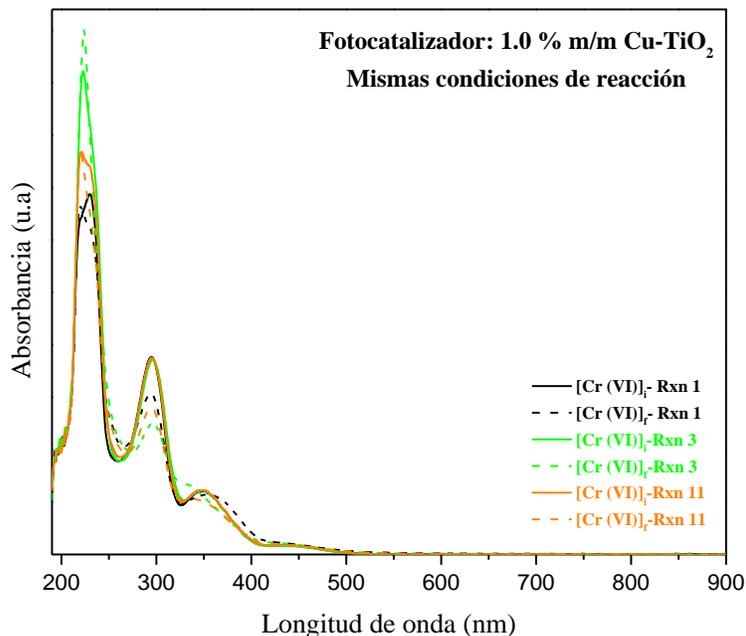


Figura 32. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 1.0 Cu-TiO<sub>2</sub> para las reacciones No. 1, 3 y 11.

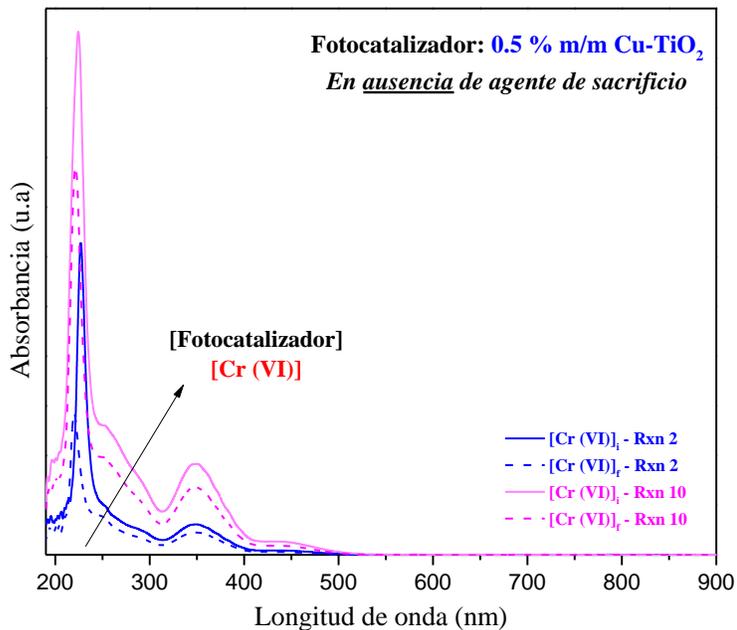


Figura 33A. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub> para las reacciones No. 2 y 10.

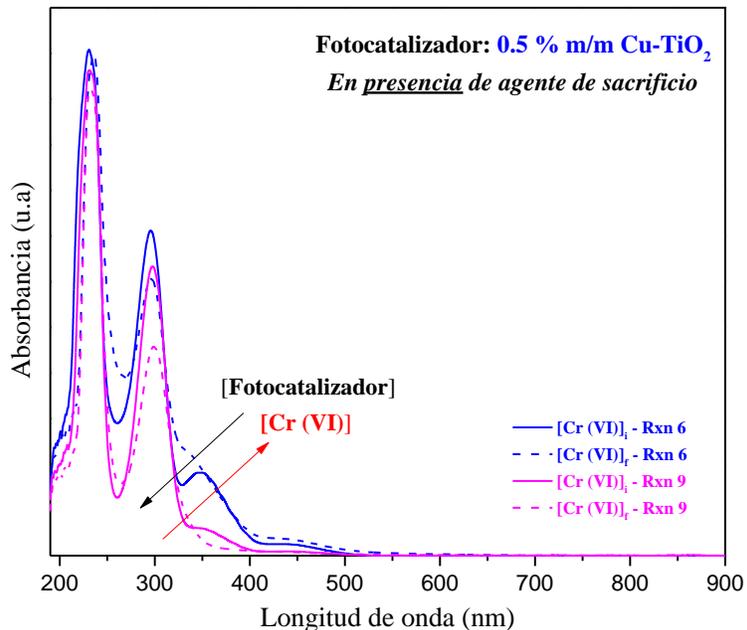


Figura 33B. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub> para las reacciones No. 6 y 9.

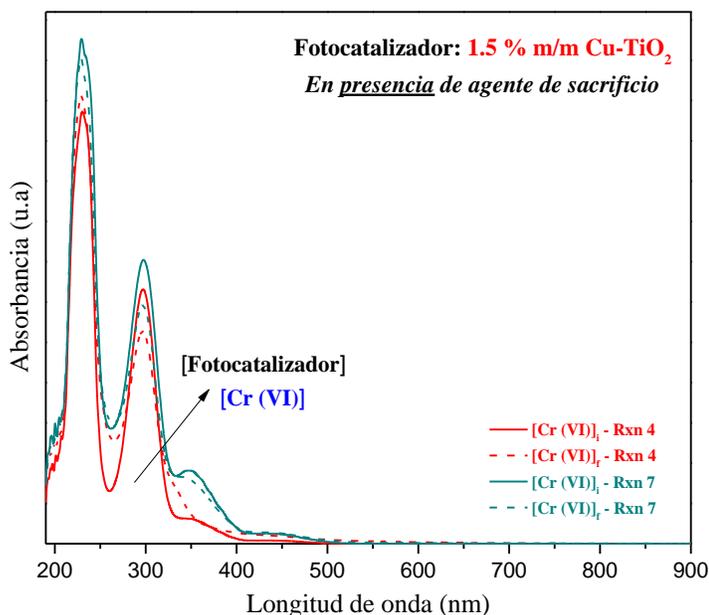


Figura 34A. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub> para las reacciones No. 4 y 7.

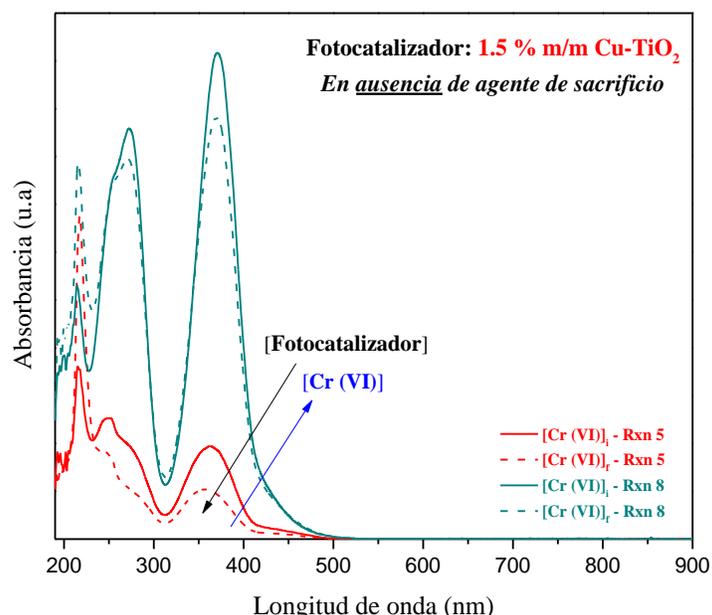


Figura 34B. Espectros UV-Vis del fotocatalizador 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub> para las reacciones No. 5 y 8.

Para los fotocatalizadores 0.5 % Cu-TiO<sub>2</sub> y 1.5 % Cu-TiO<sub>2</sub> se realizaron cuatro reacciones para cada uno de ellos, en las cuales fueron evaluados el efecto de la presencia de Ácido Salicílico como agente de sacrificio, la dosis de fotocatalizador y concentración de Cr (VI), los espectros UV-Visible al inicio y término de cada una de las reacciones se representan en las Figuras 33 y 34, respectivamente.

A continuación, en la Tabla 15 se resumen las condiciones de reacción evaluadas en cada una de las reacciones analizadas, así como los porcentajes de reducción de Cr (VI) obtenidos.

Tabla 15. Condiciones de reacción y % de reducción de Cr (VI) de las reacciones estudiadas.

No. de Reacción	Carga metálica (% m/m)	[Fotocatalizador] (ppm)	[Cr (VI)] (ppm)	[Ácido Salicílico] (ppm)	% de Reducción de Cr (VI)
2	0.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	200	5	0	27.91
10		600	15	0	31.45
6		200	15	60	12.96
9		600	5	60	100.00
4	1.5 Cu-TiO <sub>2</sub>	200	5	60	89.19
7		600	15	60	26.09
5		600	5	0	38.64
8		200	15	0	8.73

Para el fotocatalizador 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, cuando el Cr (VI) se encuentra en bajas concentraciones en la solución, correspondientes al par de reacciones No. 2 y 9, tanto la presencia del agente de sacrificio y el incremento en la dosis del fotocatalizador contribuyeron en la fotorreducción de Cr (VI), alcanzando el 100 % de remoción del contaminante cuando se adiciona el agente de sacrificio y se aumenta la concentración del fotocatalizador. Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de Cr (VI) en solución, el porcentaje de reducción disminuye, tal como se demostró con las reacciones No. 6 y 10, alcanzando porcentajes de reducción de ~13 % y ~32 %, respectivamente. Evidenciando con ello que un incremento en la concentración de Cr (VI) en la solución no favorece la actividad fotocatalítica, aún en presencia del agente de sacrificio, esto puede atribuirse a una cantidad insuficiente de electrones fotogenerados.

Por otra parte, para el fotocatalizador 1.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, a partir de las reacciones No. 4 y 5 se evidenció que, cuando el Cr (VI) se encuentra en bajas concentraciones en la solución, la dosis de fotocatalizador no tiene influencia significativa en la fotorreducción de Cr (VI) y que el factor influyente es la presencia del agente de sacrificio en la solución, alcanzando un porcentaje de reducción de Cr (VI) de ~90 % cuando el ácido salicílico se adiciona en la solución. Esto sugiere que la degradación del agente de sacrificio se produce por interacción con los huecos fotogenerados inhibiendo la recombinación de cargas. De esta manera, los electrones fotogenerados pueden transferirse hasta la superficie siendo atraídos por el cobre que funciona como antena para facilitar su transferencia hacia el cromo.

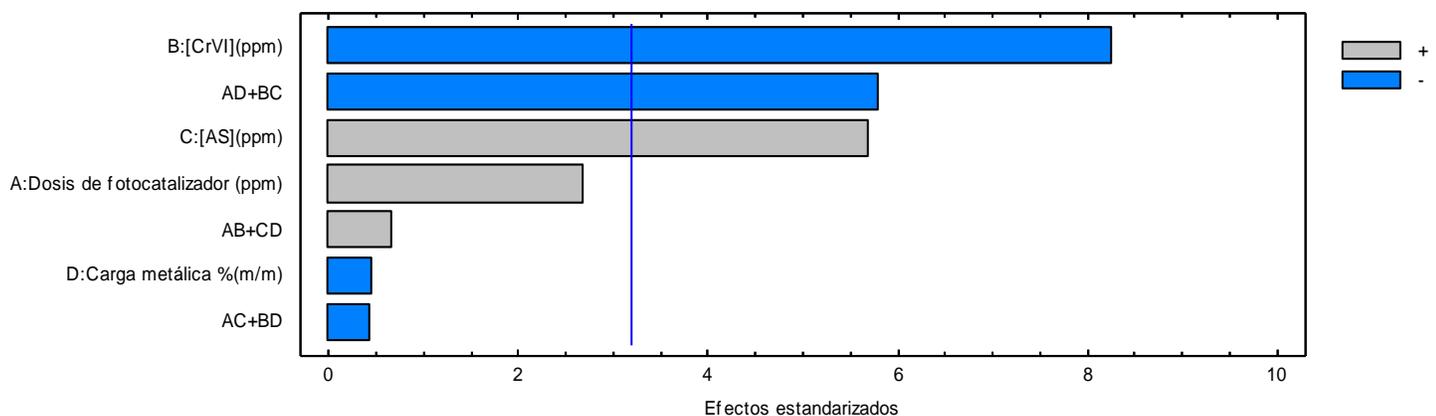
De igual manera que para el fotocatalizador 0.5 Cu-TiO<sub>2</sub>, cuando se incrementa la concentración de Cr (VI) en la solución, la fotorreducción de Cr (VI) se desfavorece, tal como se demostró con las reacciones No. 7 y 8, las cuales obtuvieron porcentajes de reducción del 26 % y ~9 %, respectivamente. Esto demuestra que el incremento de contenido metálico en los fotocatalizadores no representa un factor influyente para la fotorreducción de Cr (VI), bajo las condiciones evaluadas en la presente tesis.

Estos resultados fueron comprobados mediante el análisis estadístico realizado. De conformidad con la Tabla 16, en donde se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis de varianza ANOVA, revelando que son tres factores los que tienen valores de P inferiores a 0,05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero en un nivel de confianza del 95%.

Tabla 16. Resultados de análisis de varianza ANOVA.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de los Cuadrado	Razón F	Valor P
A:[Fotocatalizador] (ppm)	411.702	1	411.702	7.22	0.0746
<b>B:[Cr (VI)] (ppm)</b>	<b>3894.47</b>	<b>1</b>	<b>3894.47</b>	<b>68.33</b>	<b>0.0037</b>
<b>C:[Ácido Salicílico] (ppm)</b>	<b>1845.59</b>	<b>1</b>	<b>1845.59</b>	<b>32.38</b>	<b>0.0108</b>
D:Carga metálica (% m/m)	11.6886	1	11.6886	0.21	0.6814
AB+CD	25.597	1	25.597	0.45	0.5507
AC+BD	11.305	1	11.305	0.20	0.6862
<b>AD+BC</b>	<b>1914.88</b>	<b>1</b>	<b>1914.88</b>	<b>33.60</b>	<b>0.0102</b>
Total error	170.986	3	56.9954		
Total (corr.)	8286.21	10			

En el mismo sentido, de conformidad con el gráfico de Pareto, representado en la Figura 35, los tres factores que presentan una influencia significativa (del 95% nivel de confianza) en la fotorreducción de Cr (VI) son: *i*) la concentración de Cr (VI) en la solución, prediciendo que si la concentración de Cr (VI) en solución incrementa, entonces la fotorreducción de este contaminante se desfavorece, tal como se demostró con los resultados de las reacciones No. 6, 7, 8 y 10. *ii*) La concentración del agente de sacrificio en la solución, prediciendo que si se incrementa la concentración de éste en la solución se favorece la fotorreducción de Cr (VI), tal y como se demostró con las reacciones No. 2, 4, 5 y 9. Finalmente, el factor *iii*) correspondiente a la la suma de las interacciones de los factores experimentales evaluados, los cuales influyeron negativamente sobre la fotorreducción de Cr (VI).


 Figura 35. Grafica de Pareto para la fotorreducción de Cr (VI) empleando fotocatalizadores de xCu-TiO<sub>2</sub>.

El análisis estadístico sugiere que tanto la carga metálica, como la dosis del fotocatalizador no juegan un rol primordial en la reacción, al menos en el intervalo evaluado.

Cabe resaltar que con el diseño experimental de tamizado que se desarrolló en esta etapa se conocieron las mejores condiciones para que todo el Cr (VI) en solución se fotorreduciera, esto se obtuvo utilizando 600 mg/L de fotocatalizador al 0.5% (m/m) Cu-TiO<sub>2</sub> con 60 ppm de ácido salicílico y 5 ppm de Cr (VI).

Sin embargo, con base en los resultados se sugiere como trabajo futuro realizar un diseño experimental de superficie de respuesta, evaluando la concentración de Cr (VI) y la concentración de ácido salicílico, como agente de sacrificio, para obtener un modelo predictivo estadísticamente. Además, explorando un intervalo más amplio en la concentración del agente de sacrificio, buscando fotorreducir mayor cantidad de Cr (VI).

## 7. Conclusiones

Mediante los resultados obtenidos del análisis TGA se determinó que el proceso de descomposición de la sal precursora de Cu ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.0 \text{H}_2\text{O}$ ) involucra tres etapas. La primera etapa correspondió a la eliminación del agua fisisorbida y del alcohol isopropílico y ocurrió en un intervalo de temperaturas desde 24 °C hasta 75 °C. La segunda etapa estuvo relacionada con la eliminación del agua quimisorbida y fue observada desde 75 °C hasta 157 °C. Finalmente, la tercera etapa correspondió al proceso de descomposición de la sal precursora, obteniendo como resultado óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ), esta etapa se llevó a cabo en un intervalo desde 157 °C hasta 357 °C. Con base en estos resultados se determinó que la temperatura de calcinación de los fotocatalizadores Cu- $\text{TiO}_2$  sea de 400 °C, asegurando con ello la completa transformación de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.0 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CuO}$ .

A partir de los resultados de TPR se demostró que el nivel bajo en la temperatura de reducción de los fotocatalizadores sintetizados (148 – 157 °C) está relacionado con una fuerte interacción de las partículas de cobre con el soporte. Además, el único pico de reducción obtenido sugiere la reducción directa desde  $\text{CuO}$  hasta  $\text{Cu}^0$  para todos los fotocatalizadores sintetizados. La intensidad de los picos resultó ser directamente proporcional con el incremento del contenido de cobre, caso contrario para la temperatura de reducción, la cual disminuyó desde 178 °C, para el fotocatalizador 0.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$ , hasta 158 °C para el fotocatalizador 1.5 % m/m Cu- $\text{TiO}_2$ . Con base en estos resultados se determinó que la temperatura de reducción de los fotocatalizadores sea de 200 °C, asegurando con ello la reducción desde  $\text{CuO}$  hasta  $\text{Cu}^0$ .

Con base en los resultados de DRX se comprobó que las fases presentes de  $\text{TiO}_2$  en los fotocatalizadores son anatasa y rutilo. Además, se encontró que el crecimiento del tamaño del cristal para la fase anatasa fue directamente proporcional con el incremento de la carga metálica. Sin embargo, para la fase rutilo no se encontró una tendencia continua. Por otro lado, se comprobó que el uso de ultrasonido durante el proceso de síntesis de los fotocatalizadores fue un factor influyente en el tamaño de cristal para ambas fases del  $\text{TiO}_2$  debido a que el tamaño de los cristales

disminuyó, esto pudo ser resultado de una fragmentación de los aglomerados formados durante la puesta en contacto de la solución impregnante y el polvo del TiO<sub>2</sub>-P25.

Además, mediante el cálculo de los parámetros de red se demostró que el método de síntesis empleado en este proyecto sí permite la incorporación del cobre en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>, ya que la base de la celda unitaria de la fase anatasa, para el fotocatalizador 0.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>, disminuyó aproximadamente el 0.1 % en comparación con los parámetros del TiO<sub>2</sub>-P25, calculados en este trabajo y con la fase rutilo ocurrió lo contrario, los parámetros de la base de su celda unitaria incrementaron el 0.23 %. Asimismo, se comprobó que el aumento del contenido de cobre y la falta de ultrasonido durante el proceso de síntesis disminuyen el tamaño de los parámetros de red de la fase rutilo para los fotocatalizadores 1.0 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>, 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub> y 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub> – SU. Esta modificación de los parámetros de red pudo haber ocurrido por la sustitución de los cationes Ti<sup>4+</sup> por los cationes Cu<sup>2+</sup> debido a la similitud de sus radios iónicos, 0.68 Å y 0.72 Å.

Mediante los resultados de TEM fue posible evidenciar que dentro de los parámetros que presentan mayor influencia en la distribución del tamaño de las nanopartículas es el empleo de ultrasonido, debido a que su aplicación durante el proceso de síntesis permitió obtener una distribución del tamaño desde los 5 nm hasta los 30 nm y la ausencia de esta herramienta como medio de micro mezclado mostró la cuantificación de partículas de Cu de hasta 35 nm y 40 nm, lo cual pudo deberse a que las ondas ultrasónicas contribuyen en la fragmentación de aglomeraciones de partículas metálicas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en espectroscopía UV-Vis se comprobó que la incorporación del cobre dentro de la red cristalina del TiO<sub>2</sub> provocó el desplazamiento de la curva de absorción de los fotocatalizadores sintetizados hacia la región visible, lo cual puede ser atribuido a la formación de vacancias de oxígeno que favorece la incorporación de iones de Cu<sup>2+</sup> dentro de la red cristalina del TiO<sub>2</sub> mediante la sustitución del catión Ti<sup>4+</sup>. Esto pudo comprobarse mediante el cálculo del band gap, el cual disminuyó desde 3.20 eV para el TiO<sub>2</sub>, hasta 3.02 para el fotocatalizador 1.5 % m/m Cu-TiO<sub>2</sub>. Además, se demostró que las condiciones del proceso de síntesis afectaron las propiedades ópticas de los fotocatalizadores, debido a que cuando no se utilizó ultrasonido como medio de fragmentación de los aglomerados formados durante la síntesis,

el band gap incrementó, este comportamiento también se observó para el fotocatalizador sintetizado mediante el empleo de agua destilada como disolvente. Este comportamiento puede ser atribuido a la generación de aglomerados de especies de cobre, tal como se evidenció mediante DRX.

Cabe señalar que si bien, el método de síntesis inicialmente soportó el cobre sobre la superficie de la titania, éste tuvo la suficiente movilidad para incorporarse en la latice de la titania debido a la proximidad de la temperatura de activación a la temperatura Tamman del cobre (543 °C). Por lo que, aunque no fue posible cuantificarlo, el cobre coexiste de ambas maneras. DRX sugiere un dopaje de la titania y TEM evidencia gran presencia de nanopartículas soportadas sobre la superficie del Cu.

Finalmente, sólo dos factores independientes (concentración de Cr (VI) y concentración del agente de sacrificio), así como la suma de interacciones influyeron significativamente, con un 95% de nivel de confianza, sobre la fotorreducción de Cr VI. Bajo los intervalos evaluados para los factores experimentales, el sistema fue capaz sólo de fotorreducir favorablemente bajas concentraciones de Cr (VI). Sin embargo, la presencia del agente de sacrificio tuvo un efecto positivo en el sistema, incluso la fotorreducción total del Cr (VI) se obtuvo con la mayor concentración del agente de sacrificio evaluada (60 ppm), para 5 ppm de cromo utilizando 0.5% m/m Cu-TiO<sub>2</sub>. Esto sugiere que la degradación del agente de sacrificio se produce por interacción con los huecos fotogenerados inhibiendo la recombinación de cargas. De esta manera, los electrones fotogenerados pueden transferirse hasta la superficie siendo atraídos por el cobre, el cual funciona como antena para facilitar su transferencia hacia el Cr (VI).

## 8. Glosario

- Agente complejante:** Compuesto que tiene la capacidad de unirse a otras sustancias formando un complejo mucho más estable. Esta es útil para atacar metales o compuestos de difícil disolución.
- Agente oxidante:** Especie química que acepta electrones y por lo tanto se reduce. Presenta un bajo potencial de transferencia de electrones.
- Agente reductor:** Especie química que dona electrones y por lo tanto se oxida. Presenta un alto potencial de transferencia de electrones.
- Anfótero:** Sustancia que actúa como ácido o base de acuerdo con la sustancia que reacciona.
- Conductividad eléctrica:** Capacidad de la materia para permitir el flujo de la corriente eléctrica a través de sus partículas.
- Floculación:** Agregación de partículas sólidas en una dispersión coloidal, en general por la adición de algún agente.
- Fonón:** Excitación colectiva en una disposición periódica y elástica de átomos o moléculas en la materia sólida.
- Hidrólisis:** La hidrólisis es una reacción ácido-base en equilibrio que se produce al disolver determinadas sales en agua. La reacción tiene lugar entre uno de los iones de la sal y el agua.
- Potencial de oxidación:** Tendencia que presenta una especie química para donar electrones.
- Potencial de reducción:** Tendencia que presenta una especie química para aceptar electrones.
- Punto o pH isoelectrico:** pH en el cual una molécula tiene carga neta igual a cero.
- Vacancia de oxígeno:** Es una imperfección de la red cristalina de un compuesto, en donde un ion de oxígeno sale de la red y los átomos vecinos se ajustan a nuevas posiciones de equilibrio, debido a la ausencia de carga negativa. La región de la vacancia se convierte en una región de carga positiva.

## 9. Referencias

- Ambati, R., & Gogate, P. (2018). Ultrasound assisted synthesis of iron doped TiO<sub>2</sub> catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.002>
- Amorós-Pérez, A., Cano-Casanova, L., Lillo-Ródenas, M., & Román-Martínez, M. (2016). Cu/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the conversion of acetic acid into biogas and hydrogen. *Catalysis Today*, 287, 78-84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.009>
- Araña, J., Fernández Rodríguez, C., González Díaz, O., Herrera Melián, J., & Pérez Peña, J. (2005). Role of Cu in the Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes. *Catalysis Today*, 101, 261-266. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.006>
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2012). *Public Health Statement. Chromium* (pp. 1-9). Atlanta, E.U.
- Barrera-Díaz, C., Lugo-Lugo, V., & Bilyeu, B. (2012). A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal Of Hazardous Materials*, 223-224, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>
- Bernareggi, M., Dozzi, M., Bettini, L., Ferretti, A., Chiarello, G., & Selli, E. (2017). Flame-Made Cu/TiO<sub>2</sub> and Cu-Pt/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Hydrogen Production. *Catalysts*, 7, 301. <https://doi.org/10.3390/catal7100301>
- Beverskog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C. *Corrosion Science*, 39(2), 43-57.
- Blanco, J., Rodríguez, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. En M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*.
- Braslavsky, S. (2007). Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure And Applied Chemistry*, 79(3), 293-465. <https://doi.org/10.1351/pac200779030293>
- Campanati, M., Fornasari, G., & Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77(4), 299-314. [https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(02)00375-9)
- Candal, R., Bilmes, S., & Blesa, M. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. En M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*.
- Carolin, C., Kumar, P., Saravanan, A., Joshiba, G., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782-2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Cervantes, E. (2016). Nanopartículas de oro soportadas sobre TiO<sub>2</sub>: Propiedades ópticas y reactivas. Maestro en ciencias en Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana.

- Chatel, G. (2019). Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry*, 15, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.004>
- Chen, C., You, J., Lin, J., & Chen, Y. (2008). Effect of highly dispersed active sites of Cu/TiO<sub>2</sub> catalyst on CO oxidation. *Catalysis Communications*, 9(14), 2381-2385: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.06.003>
- Chen, M., Wang, H., Chen, X., Wang, F., Qin, X., Zhang, C., & He, H. (2020). High-performance of Cu-TiO<sub>2</sub> for photocatalytic oxidation of formaldehyde under visible light and the mechanism study. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124481>
- Choi, Y., Koo, M. S., Bokare, A. D., Kim, D. H., Bahnemann, D. W., & Choi, W. (2017). Sequential process combination of photocatalytic oxidation and dark reduction for the removal of organic pollutants and Cr (VI) using Ag/TiO<sub>2</sub>. *Environmental science & technology*, 51(7), 3973-3981. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06303>
- Chunyu, S. (2016). Copper modified TiO<sub>2</sub> catalysts: application to nitrobenzenes degradation. *MATEC Web Of Conferences*, 67, 07031. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20166707031>
- Coetzee, J., Bansal, N., & Chirwa, E. (2018). Chromium in Environment, Its Toxic Effect from Chromite-Mining and Ferrochrome Industries, and Its Possible Bioremediation. *Exposure And Health*, 12(1), 51-62. <https://doi.org/10.1007/s12403-018-0284-z>
- Colón, G., Hidalgo, M. C., & Navío, J. A. (2001). Photocatalytic deactivation of commercial TiO<sub>2</sub> samples during simultaneous photoreduction of Cr (VI) and photooxidation of salicylic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138(1), 79-85. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5)
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua (2010). *Estadísticas del Agua en México*. Ciudad de México.
- CONAGUA. Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. Ciudad de México.
- CONAGUA. (2018). *Numeragua*. Ciudad de México.
- Cordero, M. (2018). *Producción de H<sub>2</sub> puro a partir de la reacción WGS acoplada a una membrana Pd-Ag* (Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Covarrubias, S., & Peña Cabrales, J. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional De Contaminación Ambiental*, 33. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.esp01.01>
- Cullity, B. (1978). *Elements of x-ray diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Deraz, N.M. (2018) 'The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods.', *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2(1), pp. 19–21.
- Dharma, J., & Pisal, A. (2009). Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO<sub>2</sub> in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer. Waltham, MA. USA: PerkinElmer, Inc. Sitio Web:

[https://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/APP\\_UVVISNIRMeasureBandGapEnergyValue.pdf](https://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/APP_UVVISNIRMeasureBandGapEnergyValue.pdf)

- Djellabi, R., & Ghorab, M. (2014). Photoreduction of toxic chromium using TiO<sub>2</sub>-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination And Water Treatment*, 55(7), 1900-1907. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.927335>
- Djellabi, R., Ghorab, F., Nouacer, S., Smara, A., & Khireddine, O. (2016). Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr(III) extraction from TiO<sub>2</sub> surface. *Materials Letters*, 176, 106-109. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.090>
- Doménech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de Contaminantes. En M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*.
- Doménech, X., Litter, M., & Mansilla, H. (2001). Remoción de contaminantes metálicos. En M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*.
- Dozzi, M. V., Saccomanni, A., & Selli, E. (2012). Cr (VI) photocatalytic reduction: effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials*, 211, 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.038>
- Ebin, B., Gençer, Ö., & Gürmen, S. (2013). Simple preparation of CuO nanoparticles and submicron spheres via ultrasonic spray pyrolysis (USP). *International Journal Of Materials Research*, 104(2), 199-206. <https://doi.org/10.3139/146.110853>
- EPA (2020). Ground Water and Drinking Water. E.U. *National Primary Drinking Water Regulations*. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>
- EPA. Environmental Protection Agency. (1998). *Toxicological Review of Hexavalent Chromium* (pp. 1-38). Washington, E.U.
- EPA. Environmental Protection Agency. (2000). *Chromium Compounds. Hazard Summary* (pp. 1-6). E.U
- Ertl, G. (1999). *Preparation of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Estrada, E., & Flores, L. (2016). *Producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea empleando glicerol y Pt/TiO<sub>2</sub>* (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Fadoni, M., & Lucarelli, L. (1999). Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications. *Studies in surface science and catalysis*, 120, 177-225.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal Of Environmental Management*, 92(3), 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

- Gayen, A., Baidya, T., Ramesh, G. S., Srihari, R., & Hegde, M. S. (2006). Design and fabrication of an automated temperature programmed reaction system to evaluate 3-way catalysts  $Ce_{1-x-y}, (La/Y)_xPt_yO_{2-\delta}$ . *Journal of Chemical Sciences*, 118(1), 47-55. <https://doi.org/10.1007/BF02708765>
- Giménez, J., Aguado, M., & Cervera-March, S. (1996). Photocatalytic reduction of chromium(VI) with titania powders in a flow system. Kinetics and catalyst activity. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 105(1-2), 67-78. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00148-4)
- Gogate, P. (2020). Improvements in Catalyst Synthesis and Photocatalytic Oxidation Processing Based on the Use of Ultrasound. *Topics In Current Chemistry*, 378(2). <https://doi.org/10.1007/s41061-020-0293-9>
- Gómez, N. (2013). Síntesis, caracterización y análisis de propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en  $CeO_2/TiO_2$ . Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- GracePavithra, K., Jaikumar, V., Kumar, P., & SundarRajan, P. (2019). A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: Present research and future perspective. *Journal Of Cleaner Production*, 228, 580-593. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.117>
- Grela, M., Loeb, B., Restrepo, G., Lagorio M., & San Roman, E. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*.
- Haber, J., Block, J., & Delmon, B. (1995). Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, 67(8-9), 1257-1306. <https://doi.org/10.1351/pac199567081257>
- Heciak, A., Morawski, A., Grzmil, B., & Mozia, S. (2013). Cu-modified  $TiO_2$  photocatalysts for decomposition of acetic acid with simultaneous formation of C1-C3 hydrocarbons and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.044>
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- HHS. Department of Health and Human Services. (2012). *Toxicological Profile for Chromium* (pp. 51-214). Atlanta, E.U.
- HHS. Department of Health and Human Services. (2016). *Report on Carcinogens (14)*, (pp. 1-6). E.U
- IARC. International Agency for Research on Cancer. (2009). *Special Report: Policy. A review of human carcinogens-Part C: metals, arsenic, dusts, and fibres* (pp. 453-454). E.U
- Jones, A., & McNicol, B. (1986). *Tempature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization* (pp. 2-79). Marcel Dekker, Inc.
- Jong, K. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Joshi, D., & Adhikari, N. (2019). An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *Journal Of Pharmaceutical Research International*, 28(3), 1-18. <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>

- Josué, T., Almeida, L., Lopes, M., Santos, O., & Lenzi, G. (2020). Cr (VI) reduction by photocatalytic process: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an alternative catalyst. *Journal Of Environmental Management*, 268, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110711>
- Kaech, A. (2013). *An Introduction to Electron Microscopy Instrumentation, Imaging and Preparation*. Center for Microscopy and Image Analysis, University of Zurich
- Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015>
- Li, Y., Bian, Y., Qin, H., Zhang, Y., & Bian, Z. (2017). Photocatalytic reduction behavior of hexavalent chromium on hydroxyl modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 293-299. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.044>
- Litter, M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 89-114. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00069-7)
- Litter, M. (2017). Last advances on TiO<sub>2</sub> -photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. *Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry*, 6, 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.002>
- Liu, L., Gao, F., Zhao, H., & Li, Y. (2013). Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts for enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135, 349-358. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.040>
- Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenth, G., & Thomas, S. (2017). Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 67-108. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46139-9.00004-9>
- Mackenzie, J. (1988). Applications of the sol-gel process. *Journal of non-crystalline solids*, 100, 162-168.
- Mahuya, D. *Catalyst Science and Technology*. Lectura, Guwahati, India.
- Martis, M. (2011). In situ and ex situ characterization studies of transition metal containing nanoporous catalysts. (Doctorado). University College London.
- Mehrabadi, B.A.T. et al. (2017) 'A review of preparation methods for supported metal catalysts', *Advances in Catalysis*, pp. 1-35. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>.
- Menges, N. (2018). The Role of Green Solvents and Catalysts at the Future of Drug Design and of Synthesis. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71018>
- Modan, E., & Plaiasu, A. (2020). Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials. *The Annals Of "Dunarea De Jos" University Of Galati. Fascicle IX, Metallurgy And Materials Science*, 43(1), 53-60. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.08>

- Mphela, R. K., Msimanga, W., Pete, K. Y., Chiririwa, H., & Ochieng, A. (2016). Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid and Reduction of Cr (VI) using TiO<sub>2</sub>. In Int'l Conference of 5th International Conference on Advances in Engineering and Technology (ICAET'2016) (p. 30).
- Mu, R., Xu, Z., Li, L., Shao, Y., Wan, H., & Zheng, S. (2010). On the photocatalytic properties of elongated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for phenol degradation and Cr(VI) reduction. *Journal Of Hazardous Materials*, *176*(1-3), 495-502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.057>
- Mu, S., Long, Y., Kang, S., & Mu, J. (2010). Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a C60 derivative and enhanced photocatalytic activity for the reduction of aqueous Cr(VI) ions. *Catalysis Communications*, *11*(8), 741-744. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.02.006>
- Muñoz-Portero, M., García-Antón, J., Guiñón, J., & Pérez-Herranz, V. (2009). Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. *Corrosion Science*, *51*(4), 807-819. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.004>
- Naimi-Joubani, M., Shirzad-Siboni, M., Yang, J.-K., Gholami, M., & Farzadkia, M. (2015). Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated ZnO/TiO<sub>2</sub> composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *22*, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.025>
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- 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.
- Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.
- Obregón, S., Muñoz-Batista, M., Fernández-García, M., Kubacka, A., & Colón, G. (2015). Cu–TiO<sub>2</sub> systems for the photocatalytic H<sub>2</sub> production: Influence of structural and surface support features. *Applied Catalysis B: Environmental*, *179*, 468-478. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.043>
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *11*(4), 157-178. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>
- Oliveira, H. (2012). Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity. *Journal Of Botany*, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2012/375843>
- Olowoyo, J., Kumar, M., Dash, T., Saran, S., Bhandari, S., & Kumar, U. (2018). Self-organized copper impregnation and doping in TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic conversion of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to fuel. *International Journal Of Hydrogen Energy*, *43*, 19468-19480. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.209>

- Oluwafunmilola, O. (2014). *Effect of Metal Doping and Supports on TiO<sub>2</sub>-based Catalysts for CO<sub>2</sub> Photoreduction* (Doctorado). Heriot-Watt University School of Engineering and Physical Sciences.
- OMS. Organización Mundial de la Salud. (2006). *Guías para la calidad del agua potable. Volumen 1- Recomendaciones* (pp. 270)
- Owen, T. (2000). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Agilent Technologies.
- Pecharsky, V. K., Zavalij, P. Y. “Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials”. Springer. (2003). P 165
- Peter, A., Mihaly-Cozmuta, L., Mihaly-Cozmuta, A., Nicula, C., Tudoran, L., & Baia, L. (2014). Efficiency of Cu/TiO<sub>2</sub> to remove salicylic acid by photocatalytic decomposition: kinetic modelling. *Materials Technology*, 29(3), 129-133. <https://doi.org/10.1179/1753555713y.0000000121>
- Pey, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles* (Doctorado). Universidad Politécnica de Valencia.
- Ramos, P. & Pilawa, B. (2020) Free radical formation in salicylic acid and heating parameters – application of EPR, UV-Vis, TGA and colorimetry examination to optimize thermal sterilization, *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, 77(3), pp. 431–441. doi:10.32383/appdr/122150.
- Requirements for Specific Standardized Beverages, 21 C.F.R. pt. 1 (1980)
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., & Samih, S. et al. (2019). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Saadatkah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., & Samih, S. et al. (2019). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- Sanchez-Hachair, A. & Hofmann, A. (2018) Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry, *Comptes Rendus. Chimie*, 21(9), pp. 890–896. doi:10.1016/j.crci.2018.05.002.
- Santacruz-Chávez, J., Oros-Ruiz, S., Prado, B., & Zanella, R. (2015). Photocatalytic degradation of atrazine using TiO<sub>2</sub> superficially modified with metallic nanoparticles. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 3, 3055-3061. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.025>
- Shanker, A., & Venkateswarlu, B. (2011). Chromium: Environmental Pollution, Health Effects and Mode of Action. *Encyclopedia Of Environmental Health*, 650-659. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-52272-6.00390-1>
- Speakman, S. Estimating Crystallite Size Using XRD. Presentación, MIT Center for Materials Science and Engineering.

- Thakur, R., Sharma, G.D., & Khatik, S.K. (2007). Chromium: As a Pollutant. *Journal of Industrial Pollution Control*, 23(2), 197-203.
- Tian, H., (2014). *TiO<sub>2</sub>-supported copper nanoparticles prepared via ion exchange for photocatalytic hydrogen production*. (Maestría). The University of New South Wales.
- Toxic and Hazardous Substances, 29. C.F.R. pt. 1910 (2006)
- Treviño, P. (2009). *Estudio de la reducción de iones Cr (VI) por medio de aluminio* (Maestría). Universidad Iberoamericana.
- Trivedi, M.K., Branton, A., Trivedi, D., Shettigar, H., Bairwa, K. & Jana S. (2015). Fourier transform infrared and ultraviolet-visible spectroscopic characterization of Biofield treated salicylic acid and sparfloracin, *Natural Products Chemistry & Research*, 03(05). doi:10.4172/2329-6836.1000186.
- UNAM. (2020). Proceso de producción de un nanocatalizador tipo Fenton de nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en materiales porosos para la oxidación de contaminantes presentes en agua. México.
- United Nations (2020). Population Division. EU. *World Population Prospects*. <https://population.un.org/wpp/DataQuery/>.
- Wang, L., Wang, N., Zhu, L., Yu, H., & Tang, H. (2008). Photocatalytic reduction of Cr (VI) over different TiO<sub>2</sub> photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.063>
- Wang, N., Xu, Y., Zhu, L., Shen, X., & Tang, H. (2009). Reconsideration to the deactivation of TiO<sub>2</sub> catalyst during simultaneous photocatalytic reduction of Cr (VI) and oxidation of salicylic acid. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, 201(2-3), 121-127 <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.10.002>
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y., & Tang, H. (2010). Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 400-407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.019>
- Wang, Q., Shi, X., Xu, J., Crittenden, J. C., Liu, E., Zhang, Y., & Cong, Y. (2016). Highly enhanced photocatalytic reduction of Cr (VI) on AgI/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation: influence of calcination temperature. *Journal of hazardous materials*, 307, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.050>
- Yang, Q., Kang, S., Chen, H., Bu, W., & Mu, J. (2011). La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water. *Desalination*, 266(1-3), 149-153. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.018>
- Yaroshevsky, A. (2006). Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International*, 44(1), 48-55. <https://doi.org/10.1134/s001670290601006x>
- Yu, Z., Zhang, Z., Zhang, Y., & Huang, W. (2020). Titania Morphology-Dependent Catalysis of CuOx/TiO<sub>2</sub> Catalysts in CO Oxidation and Water Gas Shift Reactions. *Chemcatchem*, 12(14), 3679-3686. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000274>



- Zaera, F. and Ma, Z. (2006). Characterization of Heterogeneous Catalysts. *Surface and Nanomolecular Catalysis*, pp.1-38.
- Zhang, X., Song, L., Zeng, X., & Li, M. (2012). Effects of Electron Donors on the TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction of Heavy Metal Ions under Visible Light. *Energy Procedia*, 17, 422-428. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.115>
- Zinin, P. *Advanced Techniques in Geophysics and Materials Science*. Presentación, University of Hawaii, Honolulu, USA.

## Anexo A. Daños a la salud en humanos y animales causados por exposición, contacto o ingesta de Cr (VI).

Tabla A 1. Efectos en la salud en seres humanos provocados por el contacto, inhalación y exposición oral de Cr (VI)

Ruta de exposición	Daños generados (tiempo de exposición)	Cantidad de Cr (VI)	Compuesto químico	
Contacto	Aparición de úlceras en la piel, dermatitis, quemaduras e irritación (>1 año)	~0.03 mg/m <sup>3</sup>	CrO <sub>3</sub>	
	Ulceración y perforación del tabique nasal (~7.5 años)	0.004 mg/m <sup>3</sup>		
Inhalación	Perforación del tabique nasal (90 días – 1 año)	0.033 mg/m <sup>3</sup>	CrO <sub>3</sub>	
	Ulceración y perforación nasal (<1 año)	0.1 mg/m <sup>3</sup>		
	Leve disminución de la función pulmonar (~2.5 años)	0.002 mg/m <sup>3</sup>		
	Cáncer pulmonar (1 mes – 29 años)	0.1 – 0.5 mg/m <sup>3</sup>		PbCrO <sub>4</sub> y ZnCrO <sub>4</sub>
	Cáncer pulmonar (1 – 7 años)	0.25 mg/m <sup>3</sup>		Cr (VI) disuelto
Ingesta*	Dolor abdominal y vómito (1 vez)	7.5 mg/kg/día (0.53 mg) <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
	Dermatitis	0.036 mg/kg/día		
	Hemorragia gastrointestinal (1 vez)	4.1 – 357 mg/kg/día (2.8 g y 25 g) <sup>a</sup>	CrO <sub>3</sub>	
	Congestión pulmonar, paro cardíaco y hemorragias gastrointestinales (1 vez)	29 mg/kg/día (1.75 g) <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
	Cáncer de pulmón y estomacal (1 vez)	0.57 <sup>b</sup> mg/kg/día	-	
	Muerte (1 vez)	7.5 – 29 mg/kg/día (0.53 mg y 1.7g) <sup>a</sup>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
		4.1 – 375 mg/kg/día (~4.5 y 25 g) <sup>a</sup>	CrO <sub>3</sub>	

\*La cantidad de Cr (VI) en mg/kg/día dependen del peso de la persona afectada y de la cantidad de cromo hexavalente ingerida. Para los valores reportados se consideró un peso aproximado de 70 kg.

<sup>a</sup> Representa la cantidad de Cr (VI) ingerida por la persona que sufrió los efectos.

<sup>b</sup> Representa la relación de una persona que ingirió 2 L de agua contaminada con Cr (VI) que tenía una concentración de 20 mg Cr (VI)/L.

## **Anexo B. Normatividad referente a niveles máximos permisibles de Cr(VI).**

### **En materia de uso y consumo humano.**

Desde 1958 la *Organización Mundial de la Salud*, OMS estableció las Normas Internacionales para el agua potable, en ellas se recomienda una concentración máxima admisible de cromo hexavalente, reportado en la Tabla B1 (OMS, 2006). Con base en estos requerimientos, la *Agencia de Protección al Medio Ambiente* (EPA, Environmental Protection Agency), cuya misión es proteger la salud humana y el medio ambiente, ha establecido estándares para controlar el nivel de contaminantes presentes en el agua potable, estos estándares pertenecen al *Reglamento Nacional Primario de Agua Potable* (NPDWR, National Primary Drinking Water). Desde 1991 se estableció un nivel máximo de cromo total en agua potable (Tabla B1). Para asegurar que se aborde el mayor riesgo potencial, esta regulación supone que una medición de Cr total corresponde en su totalidad a Cr (VI) (EPA, 2020).

Además, la *Administración de Alimentos y Medicamentos* (FDA, Food and Drug Administration), tras consultar con la EPA estableció en la Ley de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos, una concentración máxima admisible en el agua embotellada, reportado en la Tabla B1 (*Requirements for Specific Standardized Beverages*, 1980).

Por otro lado, en México la *Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios*, COFEPRIS, encargada de proteger a la población contra riesgos a la salud provocados por el uso y consumo de bienes y servicios, insumos para la salud, así como por su exposición a factores ambientales y laborales, establece e implementa políticas para prevenir y atender los riesgos sanitarios. Con base en ello, la *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994* establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya, en todo el territorio nacional.

Además, la NOM-201-SSA1-2015 establece las características y especificaciones sanitarias que deben cumplir el agua y hielo para consumo humano que se comercialice preenvasado o a granel

y los establecimientos que se dediquen al proceso o importación de dichos productos. Los límites máximos permisibles aplicados por estas normas son presentados en la Tabla B 1.

Tabla B 1. Límites máximos permisibles de Cr (VI) en el agua potable.

Organización o Norma	Concentración máxima permitida de Cr (VI) en agua potable (mg/L)
OMS	0.05
EPA	0.1*
FDA	0.1*
NOM-127-SSA1-2021	0.05*
NOM-201-SSA1-2015	0.05*

\*La concentración corresponde a Cr total

### En materia de ambiente de trabajo y emisiones.

Con lo relacionado al ambiente de trabajo la *Administración de Seguridad y Salud Ocupacional* (OSHA, Occupational Safety and Health Administration), es responsable de crear y validar el cumplimiento de las reglas de seguridad y salud en el trabajo. En el 2006 OSHA promulgó que el límite de exposición permisible de Cr (VI), que los trabajadores de todas aquellas industrias dedicadas a la producción o utilización de cromo hexavalente deben cumplir es de  $0.005 \text{ mg/m}^3$  en un tiempo promedio ponderado de 8 horas (*Toxic and Hazardous Substances, 2006*).

Sin embargo, el *Instituto Nacional para la Salud Ocupacional* (NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health), encargado de garantizar las condiciones de trabajo seguras y saludables para los trabajadores, mediante actividades de investigación, información, educación y capacitación en el campo de la seguridad y salud ocupacional ha establecido que, los límites de exposición recomendados para todos los compuestos de Cr (VI) sean de  $0.0002 \text{ mg/m}^3$  para un tiempo ponderado de exposición de 8 horas.

Por otra parte, con lo relacionado a las características que deben cumplir los efluentes de aguas residuales procedentes de industrias que durante sus procesos generan residuos de Cr (VI), la EPA

ha establecido la concentración máxima que deben cumplir las aguas residuales de algunas industrias, antes de su desembocadura. Estas concentraciones son listadas en la Tabla B2.

A nivel nacional la *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales*, SEMARNAT ha establecido *Normas Oficiales Mexicanas* que establecen los requisitos que deben cumplir los efluentes de descargas de aguas residuales. Cuando las descargas de aguas residuales desembocan en aguas y bienes nacionales, la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de Cr total en ríos para uso de riego agrícola y para uso público urbano. Por otra parte, si las descargas desembocan directamente a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, la NOM-002-SEMARNAT-1996 es la que establece el límite máximo permisible de Cr (VI), dichos valores son reportados en la Tabla B2.

Tabla B 2. Concentración máxima de Cr (VI) en los efluentes de aguas residuales de industrias de mayor impacto.

Organización o Norma	Industria de procedencia o cuerpos receptores	Concentración máxima de Cr (VI) (mg/L)
EPA	Metalúrgica: Elaboración de acabados metálicos	2.77*
	Fabricación de plásticos y productos de caucho	2.77*
	Textil: Curtido de pieles	12*
	Energético: Torres de enfriamiento	0.2*
NOM-001-SEMARNAT-2021	Ríos, arroyos, canales y drenajes	1.25 <sup>a</sup>
NOM-002-SEMARNAT-1996	Sistemas de alcantarillado de uso urbano o municipal	0.75

\*La unidad de medición del efluente de aguas residuales es de mg/L-día.

<sup>a</sup> La concentración corresponde a Cr total

## Anexo C. Potencial redox de Cr (VI). Diagrama de Pourbaix.

En medios acuosos el estado de oxidación de cromo es determinado por el potencial redox y el pH del medio. En solución acuosa, el cromo (VI) existe como especies iónicas de hidrocromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) (EPA, 1998; Beverskog et al., 1997). Por otro lado, las especies iónicas de Cr (III) son generalmente hidróxidos de cromo ( $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr(OH)}_2^+$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $\text{Cr(OH)}_4^-$ ) (Beverskog et al., 1997).

En la Figura C1 se esquematiza el diagrama de Pourbaix para el sistema Cr- $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C. Por arriba de la línea punteada (a), los iones de Cr (VI) tienen un alto potencial de oxidación y por debajo de la línea punteada (b) los iones de Cr (III) tienen un alto potencial de reducción. En solución ácida, con pH desde 0 hasta 6, predominan los iones  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  para cromo hexavalente y los iones  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$  y  $\text{Cr(OH)}_2^+$  para cromo trivalente. Sin embargo, la hidrólisis de los iones de Cr (III) mediante las reacciones electroquímicas en equilibrio producen iones de Cr (VI) (ecuaciones C1 – C3 de la Tabla C1). Por otro lado, a pH básicos (7 – 17) los iones que predominan para Cr (III) son  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $\text{Cr(OH)}_4^-$  y de Cr (VI) es el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En presencia de agentes reductores y oxidantes, el ion cromato se reduce a iones de Cr (III) (ecuaciones C4 y C5 de la Tabla C1) (Muñoz-Portero et al., 2009).

Tabla C 1. Reacciones electroquímicas entre iones de Cr (III) y Cr (VI) (Muñoz-Portero et al., 2009).

Reacción electroquímica	Ecuación
$\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	(C1)
$\text{CrOH}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCrO}_4^- + 6\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	(C2)
$\text{Cr(OH)}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCrO}_4^- + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	(C3)
$\text{CrO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	(C4)
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr(OH)}_4^-$	(C5)

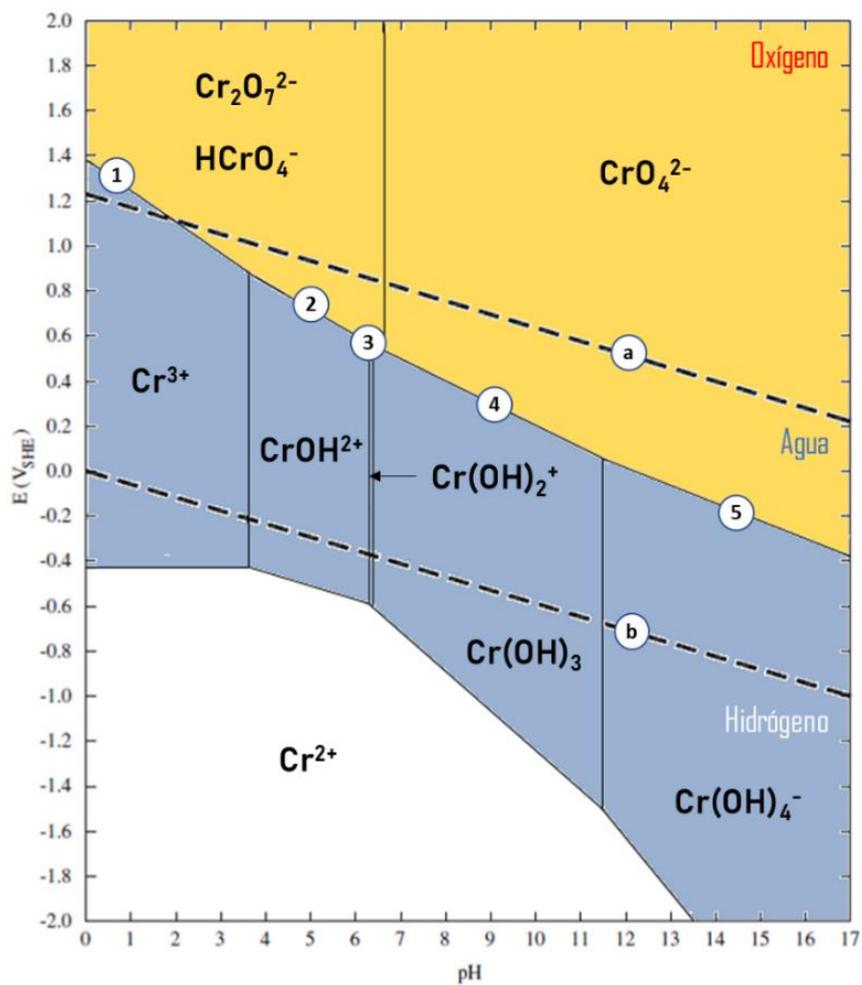


Figura C 1. Diagrama de Pourbaix del sistema Cr-Agua a 25 °C (Muñoz-Portero et al., 2009). La región amarilla representa iones de Cr (VI) y la región azul a iones de Cr (III).

## Anexo D. Cálculos para la síntesis de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub>

Los cálculos realizados para la síntesis de los fotocatalizadores se hicieron tomando como base 1 g del fotocatalizador. De la masa total del catalizador se calculó lo correspondiente al 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso de Cu. A continuación, se muestran los cálculos para el fotocatalizador con 1.0 % m/m de Cu-TiO<sub>2</sub>:

$$\text{Masa total de fotocatalizador:} \quad 1 \text{ g} \quad \text{D.1}$$

$$\begin{aligned} & \text{(Masa de fotocatalizador) (\% Cu deseado/100)} \\ \text{Masa requerida de Cu:} & \quad \text{D.2} \\ & (1 \text{ g}) (0.01) = 0.01 \text{ g Cu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{(Masa de fotocatalizador) } \left(1 - \frac{\% \text{ Cu}}{100}\right) \\ \text{Masa de soporte (TiO}_2\text{) requerida:} & \quad \text{D.3} \\ & (1 \text{ g}) (1 - 0.01) = 0.99 \text{ g TiO}_2 \end{aligned}$$

El siguiente paso es determinar la cantidad de sal precursora necesaria, en este caso se ha utilizado Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 3H<sub>2</sub>O (Meyer, 98%). En la ecuación D.4 se muestra el cálculo realizado utilizando los pesos moleculares para cada compuesto, mostrados en la Tabla D1.

Tabla D 1. Pesos moleculares de los compuestos a utilizar.

Compuesto	Peso molecular (g/mol)
Cu	63.55
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 3H <sub>2</sub> O	241.60

$$(\text{Masa de Cu}) \left( \frac{\text{PM Sal precursora}}{\text{PM Cu}} \right)$$

**Masa requerida de sal**

**precursora:**

$$(0.01 \text{ g Cu}) \left( \frac{241.60 \frac{\text{g sal precursora}}{\text{mol Cu}}}{63.55 \frac{\text{g Cu}}{\text{mol Cu}}} \right) = 0.038 \text{ g}$$

D.4

Como el reactivo se encuentra al 98 % de pureza se necesita hacer el cálculo para conocer los gramos de reactivo que correspondan al 100 % de pureza, tal como se muestra en la ecuación D.5.

$$\left( \frac{\text{Masa requerida de}}{\text{sal precursora}} \right) \left( \frac{100 \%}{98 \%} \right)$$

**Cantidad real de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

**requerido:**

$$= 0.0388 \text{ g de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

D.5

El último paso es determinar volumen de alcohol isopropílico requerido para disolver la sal precursora, para ello se utiliza como dato el volumen del poro del  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), el cual tiene un valor de  $v_p = 0.43215 \text{ cm}^3/\text{gTiO}_2$ , el procedimiento se representa en la Ecuación D.6.

$$(\text{Masa de fotocatalizador}) (\text{Masa de } \text{TiO}_2) (v_p)$$

**Volumen de alcohol  
isopropílico requerido:**

$$(1 \text{ g}_{\text{cat}}) \left( 0.99 \frac{\text{gTiO}_2}{\text{g}_{\text{cat}}} \right) \left( 0.43215 \frac{\text{cm}^3}{\text{gTiO}_2} \right) = 0.428 \text{ cm}^3$$

D.6

Finalmente se prepara la solución impregnante, al disolver la sal precursora en alcohol isopropílico y se añade al soporte.

## Anexo E. Fundamentos teóricos en TGA.

El análisis termogravimétrico es una técnica experimental en donde la pérdida de masa de la muestra es medida como función del incremento de la temperatura o de la evolución del tiempo. El equipo empleado en esta técnica está constituido por una microbalanza electrónica, un portamuestras, horno, programador de temperatura y un registrador (*Loganathan et al., 2017*). A continuación, en la Figura E1 se muestra una representación esquemática de una termobalanza.

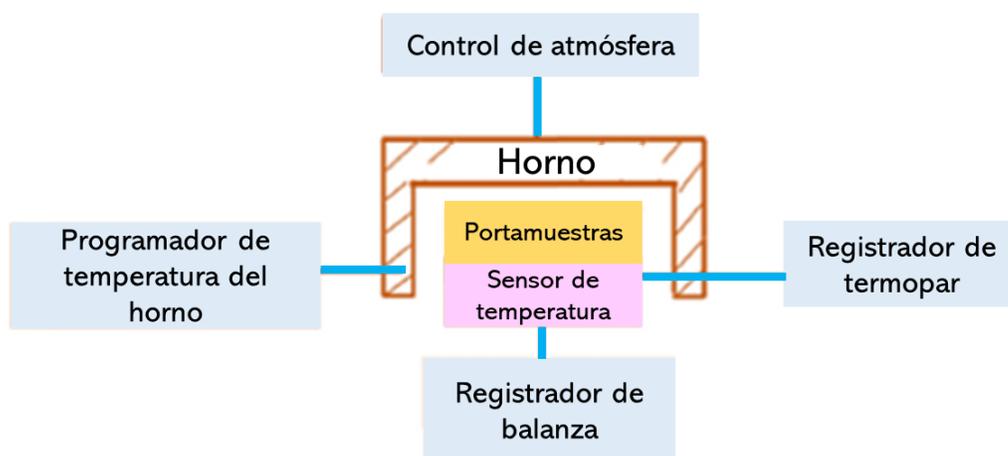


Figura E 1. Representación esquemática de una termobalanza (*Loganathan et al., 2017*).

Las curvas termogravimétricas obtenidas mediante esta técnica son denominadas termogramas y son únicas para cada compuesto. Un termograma tiene múltiples etapas (Figura E2). La etapa I corresponde al desprendimiento de agua fisisorbida, compuestos volátiles de bajo peso molecular, solventes y gases atrapados en la muestra. En la etapa II ocurre una ligera pérdida de masa en la muestra, debió principalmente a la eliminación de agua quimisorbida, de compuestos de bajo peso molecular como aditivos, o descomposición de productos volátiles. La etapa III es conocida como el intervalo de reacción, y ocurre entre la temperatura inicial y final de la descomposición de la muestra,  $T_i$  y  $T_f$  respectivamente, en esta espata es donde ocurre la mayor pérdida de masa en la muestra (*Saadatkah et al., 2019*).

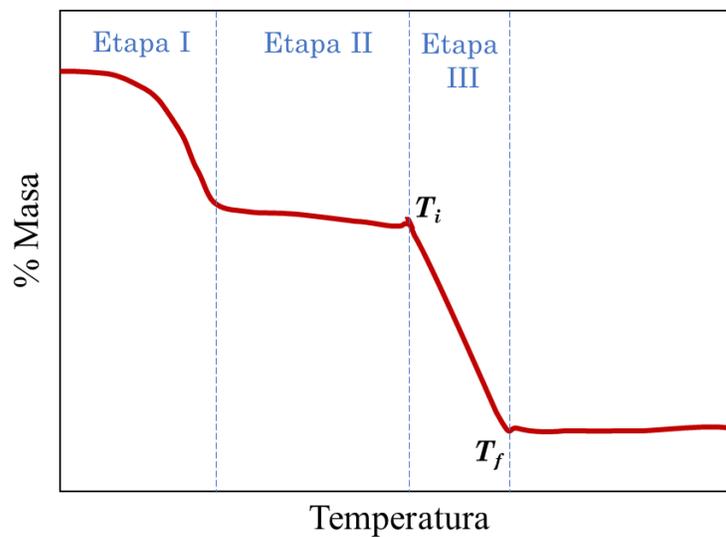


Figura E 2. Principales etapas presentes en la evolución de un análisis TGA (Saadatkhah et al., 2019).

## Anexo F. Fundamentos teóricos en TPR.

Esta técnica es ampliamente utilizada en el área de catálisis para obtener información tanto física como química de los catalizadores, dado que no depende de alguna propiedad del sólido que no sea su reducibilidad (*Jones & McNicol, 1986*). Además, permite determinar las condiciones de reducción eficientes del catalizador, y ayuda a identificar las fases del precursor soportado, así como sus interacciones con el soporte (*Faroni & Lucarelli, 1999*).

La Figura F1 representa un esquema de una sencilla configuración de un equipo de TPR, el cual consta de una línea de alimentación de un gas de baja concentración de  $H_2$  en  $N_2$  o Ar, mismo que fluye sobre el catalizador, este es colocado dentro de un reactor ubicado al interior de un horno en el cual se incrementa la temperatura linealmente y se registra mediante detectores de conductividad térmica (TCD), al mismo tiempo que el gas pasa sobre la muestra (*Jones & McNicol, 1986*). Es importante que antes de comenzar con el análisis TPR la muestra se encuentre en su forma oxidada, para ello el catalizador se somete a un pretratamiento en el cual el sólido es oxidado a partir de la circulación de oxígeno puro o aire; posteriormente, la muestra es purgada para la eliminación de residuos de agua o carbón, mediante la circulación de un gas inerte (*Faroni & Lucarelli, 1999*).

La señal obtenida con esta técnica se realiza a partir de la generación grafica del consumo de hidrógeno en función de la temperatura. El perfil de reducción consta de una serie de picos y cada uno de ellos representa un proceso de reducción distinto, que involucra un componente químico particular del sólido y el área de cada pico refleja la concentración de ese componente presente en el sólido (*Jones & McNicol, 1986*).

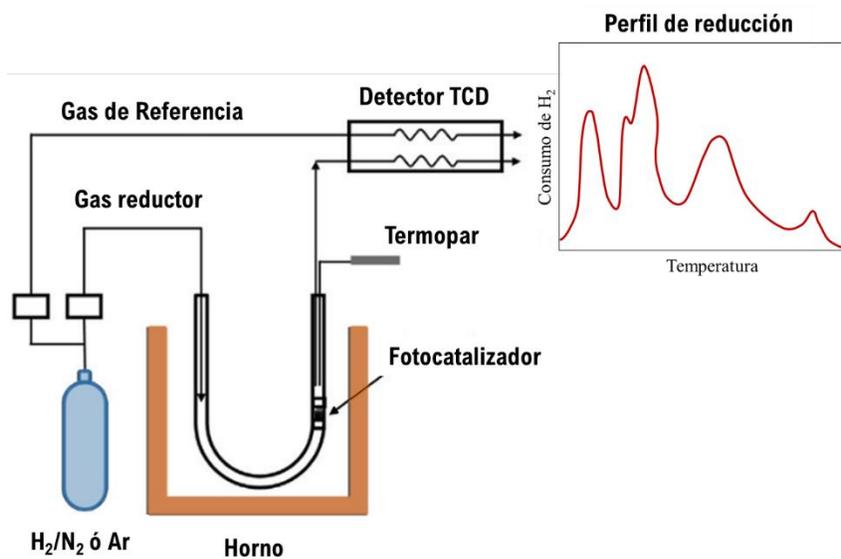


Figura F 1. Configuración de un equipo de TPR (Gayen et al., 2006).

## Anexo G. Fundamentos teóricos en DRX.

La Difracción de Rayos X (DRX) permite conocer de manera cualitativa, los compuestos cristalinos existentes en la muestra. Se emplea para la determinación de la estructura del cristal y tamaño de partícula. Los patrones de DRX son únicos para cada sustancia, es decir, son una huella digital para sólidos cristalinos (*Cullity, 1978*).

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X producido por el generador, sobre la muestra, provocando excitación en los electrones que se encuentran alrededor de los átomos, teniendo como resultado una dispersión. Esta dispersión produce interferencias constructivas o destructivas, obteniendo como resultado un patrón de intensidades, conocidos como difractogramas, que puede interpretarse según la ubicación de los electrones (*Zaera, 2006*), por medio de la *Ley de Bragg*, representada por la ecuación G1. Un esquema representativo de la difracción de rayos X se ilustra en la Figura G1.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen}(\alpha) \quad (\text{G1})$$

en donde:

$d$ : Distancia interplanar

$n$ : Orden de difracción

$\lambda$ : Longitud de onda

$\alpha$ : Ángulo de difracción

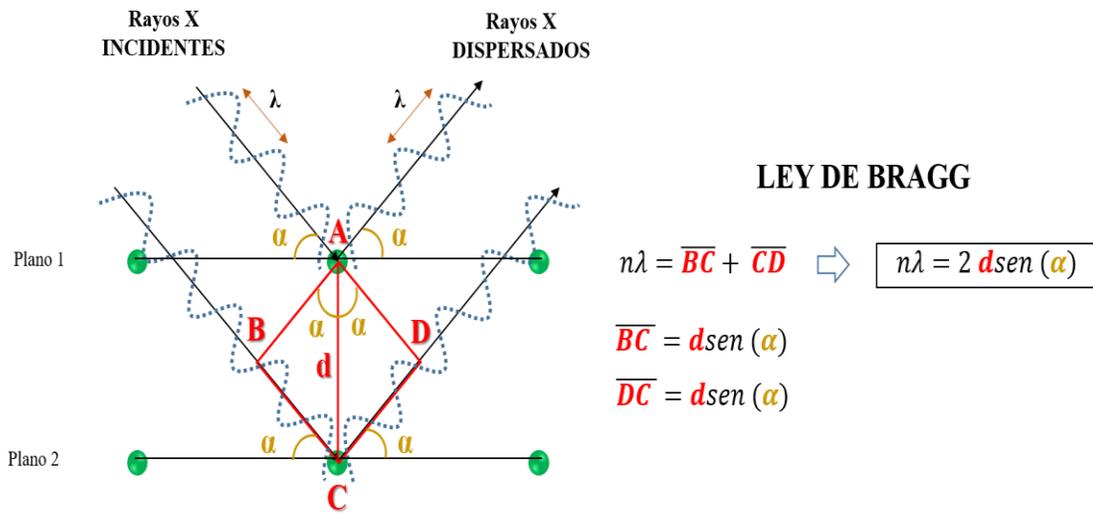


Figura G1. Proceso de Difracción de rayos X en un sólido cristalino. (Martis, 2011).

Con ayuda de los difractogramas se puede estimar el tamaño de partícula cristalina partiendo de la ecuación de Sherrer, ecuación G2 (Speakman, n.p).

$$D_c = \frac{K\lambda}{(FWHM) \cos(\theta)} \quad (G2)$$

En donde:

- $D_c$ : Tamaño de partícula cristalina
- $K$ : Factor de forma  $\sim 1.0$
- $\lambda$ : Longitud de onda
- $FWHM$ : Máxima Altura Media
- $\theta$ : Ángulo de difracción

## Anexo H. Fundamentos teóricos en espectroscopia UV-Visible de reflectancia difusa.

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia pueden ocurrir procesos tales como la reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia o reacción fotoquímica, para el caso de UV-Visible el proceso que acontece es la absorbanza (Owen, 2000).

El efecto de la radiación electromagnética sobre la materia de estudio, aplicado en el UV-Vis, recae en transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y moleculares, interaccionando en un rango de longitudes de onda entre 200 – 800 nm. Para el caso de muestras sólidas, el análisis se realiza a partir del uso de la medida de reflectancia difusa, F(R), en la región UV-vis (Gómez, 2013).

La importancia del uso de esta técnica es que a partir de la obtención de los espectros UV-visible se puede estimar el valor de la energía de brecha o Band Gap del inglés ( $E_g$ ), la cual representa la energía necesaria para pasar del estado basal de los electrones al estado excitado, es decir pasar de la banda de la valencia a la banda de conducción (Figura H1). El valor de  $E_g$  para materiales aislantes es  $> 4$  eV, mientras que para semiconductores su valor es  $< 3$  eV (Dharma et al., 2009).

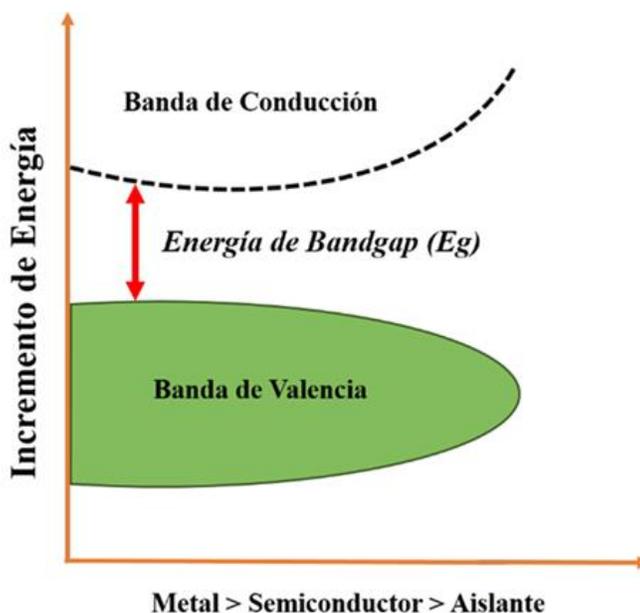


Figura H1. Diagrama de Band gap (Dharma et al., 2009).

Esta energía puede cuantificarse a partir de la extrapolación de una línea recta del borde de absorción, hasta el eje de las abscisas correspondiente a la energía, y está definido por la ecuación H1 en términos de la reflectancia difusa.

$$\left( F(R) \frac{hC}{\lambda} \right)^{1/n} = \left( \frac{hc}{\lambda} \right) \quad (H1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $4.135 \times 10^{-15} \text{ e.V}$ ),  $C$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda ( $nm$ ) y  $n$  son las transiciones electrónicas, típicas de cada compuesto. Para el presente caso, el  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor, por lo tanto, presenta transiciones prohibidas con  $n=2$  (Cervantes, 2016).

## Anexo I. Fundamentos teóricos en TEM.

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica empleada para obtener información estructural de nanomateriales. En esta técnica, un haz de electrones con una intensidad de 100 kV es transmitido a través de una capa ultrafina de muestra, en donde existe interacción del tipo electrones – muestra, formando con ello una imagen que, es amplificada a una resolución aproximada de 0.2 nm, es decir una resolución 500 000 veces más grande que el alcance del ojo humano (Zinin, n.p). El esquema representativo del proceso ocurrente se ilustra en la Figura I1.

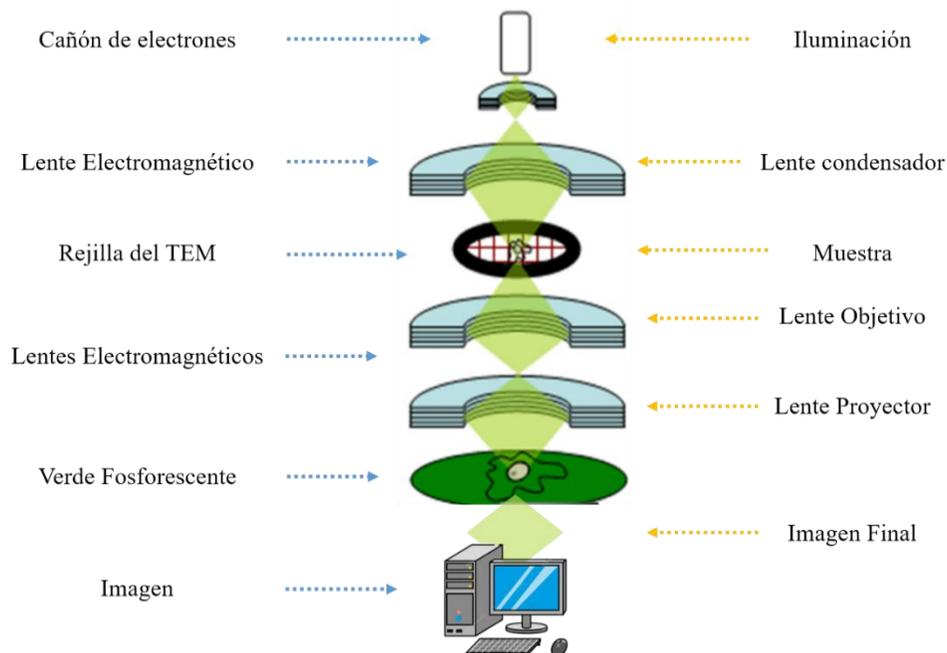


Figura I1. Esquema del proceso ocurrido en TEM (Kaeck, 2013)

## Anexo J. Cálculos de la distancia interplanar y parámetros de red.

Los cálculos para la determinación de la distancia interplanar ( $d$ ) de los fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> se realizó mediante el empleo de la Ley de Bragg, cuya expresión matemática se encuentra despejada en la ecuación J1

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (\text{J1})$$

En donde

$n$  : Orden de difracción = 1

$\lambda$  : Longitud de onda del ánodo de Cu empleado = 1.5418 Å

$\theta$  : Ángulo de difracción del pico analizado [rad]

El ejemplo descrito en este anexo corresponde al análisis realizado para TiO<sub>2</sub> (Degussa P25), cuyos patrones de difracción fueron obtenidos en este trabajo, con base en este procedimiento se analizaron todos los fotocatalizadores sintetizados. A continuación, en la Tabla J1 son enlistados los ángulos de difracción del TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) para la fase anatasa y la fase rutilo, así como sus índices de Miller de cada uno de ellos y la distancia interplanar calculada mediante la ecuación J1.

Posteriormente, se realizó el cálculo de los parámetros de red ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) para cada fase de la titania analizada. Este cálculo se realizó a partir de la ecuación J2, correspondiente a la expresión matemática para determinar los parámetros de red a partir de la distancia interplanar y los índices de Miller, para estructuras tetragonales.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{J2})$$

Para el caso del cálculo del parámetro de red de la base ( $a$ ) de la ecuación J2 se despejó este parámetro y la ecuación obtenida se puede consultar en la ecuación J3. Por otro lado, para el cálculo del parámetro de red de la altura de la estructura se procedió a despejar el parámetro ( $c$ ) y el resultado se representa en la ecuación J4.

Tabla J1. Distancias interplanares para la fase anatasa y rutilo de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

Fase Anatasa					Fase Rutilo				
Posición del pico en 2 θ	Índices de Miller			Distancia interplanar, d [Å]	Posición del pico en 2 θ	Índices de Miller			Distancia interplanar, d [Å]
	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>			<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	
25.33186	1	0	1	3.516	27.58682	1	1	0	3.233
36.9472	1	0	3	2.433	36.16584	1	0	1	2.484
37.84018	0	0	4	2.377	41.28455	1	1	1	2.187
38.52587	1	1	2	2.337	44.04323	2	1	0	2.056
48.05405	2	0	0	1.893	54.39227	2	1	1	1.687
53.89794	1	0	5	1.701	56.84798	2	2	0	1.620
55.17364	2	1	1	1.665	62.85967	0	0	2	1.478
62.17399	2	1	3	1.493	68.87137	3	0	1	1.363
62.85967	2	0	4	1.478					
68.87137	1	1	6	1.363					
70.25868	2	2	0	1.340					
75.09036	2	1	5	1.265					

$$a = \frac{\sqrt{h^2 + k^2}}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{l^2}{c^2}}} \quad (J3)$$

$$c = \frac{l^2}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{h^2 + k^2}{c^2}}} \quad (J4)$$

Para términos prácticos, para el cálculo del parámetro ( $a$ ) se realizó con los datos cuyo índice de Miller ( $l$ ) fuera igual a 0, correspondiente a los datos de color azul de la Tabla J1. Un procedimiento similar se realizó para el cálculo del parámetro ( $c$ ), pero en este caso se realizó con los datos cuyos índices de Miller ( $h$ ,  $k$ ) fueran iguales a 0, esto corresponde a los datos color naranja de la Tabla J1.

Con respecto al parámetro ( $a$ ), al contar con 2 valores para la fase anatasa y 3 para la fase rutilo, se procedió a realizar un promedio de cada uno de los valores calculados, los resultados de este procedimiento pueden consultarse en la Tabla J2.

Tabla J2. Parámetros de red de la fase anatasa y rutilo de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25).

Fase Anatasa							Fase Rutilo						
Posición del pico en $2\theta$	Índices de Miller			Distancia interplanar, $d$ [Å]	Parámetros de red		Posición del pico en $2\theta$	Índices de Miller			Distancia interplanar, $d$ [Å]	Parámetros de red	
	$h$	$k$	$l$		$a$	$c$		$h$	$k$	$l$		$a$	$c$
37.84018	0	0	4	2.377	-	9.5100	27.58682	1	1	0	3.233	4.5726	-
48.05405	2	0	0	1.893	3.7866	-	44.04323	2	1	0	2.056	4.5973	-
70.25868	2	2	0	1.340	3.7893	-	56.84798	2	2	0	1.620	4.5808	-
							62.85967	0	0	2	1.478		2.9567
					<b>3.7880</b>							<b>4.5836</b>	

Finalmente, se compararon los resultados con los parámetros de red de cada tarjeta cristalográfica JCPDS 01-086-1156 y JCPDS 01-075-1755 de la fase anatasa y rutilo, respectivamente. Para la fase anatasa los parámetros ( $a$ ) y ( $c$ ) tienen el valor de 3.7800 Å y 9.5100 Å, respectivamente, para la fase rutilo los parámetros ( $a$ ) y ( $c$ ) tienen el valor de 4.5940 Å y 2.9590 Å, respectivamente.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00160

Matrícula: 2192802763

Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de Cu-TiO<sub>2</sub> con propiedades ópticas para su aplicación en la reducción fotocatalítica de Cr (VI).

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de noviembre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA  
DRA. BRENDA CECILIA ALCANTAR VAZQUEZ  
DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ

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: DANIELA DENISSE SUAREZ QUIROZ

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*

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



DANIELA DENISSE SUAREZ QUIROZ  
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

*Roman Linares Romero*  
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

*Gustavo A. Fuentes Zurita*  
DR. GUSTAVO ARIEL FUENTES ZURITA

VOCAL

*Brenda Cecilia Alcantar Vazquez*  
DRA. BRENDA CECILIA ALCANTAR VAZQUEZ

SECRETARIO

*Richard Steve Ruiz Martinez*  
DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTINEZ