



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS ASISTIDA CON MICROONDAS DE ÓXIDO DE
ESTAÑO DECORADO CON NÍQUEL PARA LA
DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta:

Frida Guadalupe Leonides Estrada

Director de Tesis:

Dr. Adan Luna Flores

Puebla, Pue. Octubre 2020

**ING
QUÍMICA**



BUAP.

Oficio No. FIQ/AC/588/2019
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C. FRIDA GUADALUPE LEONIDES ESTRADA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“SÍNTESIS ASISTIDA CON MICROONDAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO DECORADO CON NIQUEL PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dr. Adan Luna Flores

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

A T E N T A M E N T E
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 16 de agosto de 2019

T. Vázquez
M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: Dr. Adán Luna Flores.
C.c.p. Archivo.



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



CTC03

Ingeniería Química (x)
Ingeniería Ambiental ()
Ingeniería en Alimentos ()
Ingeniería en Materiales ()

Al C. Sustentante _____ Frida Guadalupe Leonides Estrada _____

De acuerdo a la **presentación y revisión** del coloquio de tesis:

El estudiante puede continuar con el proceso de titulación y se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Integrantes de la Comisión Revisora:

Presidente: _____ Dr. José Andrés Reyes Avendaño _____
Secretario: _____ Dr. Marco Antonio Morales Sánchez _____
Vocal: _____ Dr. Adan Luna Flores _____

FIRMA

Fecha de Examen: _____ 26 de noviembre de 2020 _____

H. Puebla de Zaragoza a _____ 9 de septiembre de 2020 _____

Agradecimientos

A mi mamá, por su amor y apoyo en un principio.

A mi papá, por su cariño, paciencia y apoyo.

Al Dr. Adan Luna Flores, por los conocimientos compartidos, por su paciencia durante el proceso de trabajo, por la confianza brindada, por su empatía y apoyo moral, estaré eternamente agradecida.

A Martha, por ser mi compañera y apoyarme en todo. A Santiago por motivarme y siempre sacarme una sonrisa. A Alberto. A mis hermanos Diego y Natalia.

Contenido

Agradecimientos	5
Justificación.....	13
Hipótesis	14
Objetivos	15
Introducción.....	16
Capítulo 1. Antecedentes.....	18
1.1 Presión hídrica	18
1.2 Contaminación del agua	20
1.3 Aguas residuales	22
1.4 Colorantes.....	22
1.5 Azul de metileno	23
1.6 Procesos de oxidación avanzada	25
1.7 Fotocatálisis heterogénea	26
1.8 Semiconductores	31
1.9 Modificación	32
1.10 Dopaje.....	33
1.11 Óxido de estaño	34
1.11.1 Proceso de degradación fotocatalítica de SnO ₂ en agua	36
1.12 Óxido de estaño dopado con Níquel.....	37
Capítulo 2. Metodología	37
2.1 Materiales y equipos	37
2.2 Preparación de disoluciones	38
2.2.1 Disolución 0.5M NaOH	38

2.2.2	Disolución 5 y 10 ppm de azul de metileno	38
2.3	Síntesis de SnO ₂	39
2.4	Síntesis de SnO ₂ decorado con Ni.....	41
2.5	Tratamiento térmico de SnO ₂	43
2.6	Tratamiento asistido con microondas de SnO ₂ decorado con Ni	43
2.7	Degradación de azul de metileno.....	44
Capítulo 3: Resultados.....		47
3.1	Síntesis de SnO ₂	47
3.2	Síntesis de SnO ₂ decorado con Ni a partir del reactivo primario NiSO ₄ ...	47
3.3	Síntesis de SnO ₂ decorado con Ni a partir del reactivo primario Ni(NO ₃) ₂	47
3.4	Síntesis de SnO ₂ asistido con tratamiento térmico	48
3.5	Síntesis de SnO ₂ decorado con Ni asistido con microondas	48
3.6	Caracterización de las muestras.....	49
3.6.1	Análisis de Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR)	49
3.6.2	Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	52
3.6.3	Análisis por Difracción de Rayos X.....	56
3.6.4	Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Espectro de Dispersión de Energía (EDS).	58
3.7	Degradación fotocatalítica.....	61
Conclusiones.....		77
Bibliografía		79

Índice de tablas

Tabla 1. Clases de los colorantes iminoquinona	23
Tabla 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.....	26
Tabla 3. Poder de oxidación relativo de algunas especies oxidantes.	29
Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de SnO ₂	35
Tabla 5. Reactivos empleados para la síntesis de SnO ₂ decorado con Ni.	37
Tabla 6. Resultados síntesis de SnO ₂	47
Tabla 7. Resultados síntesis de SnO ₂ decorado con Ni.....	47
Tabla 8. Resultados síntesis SnO ₂ con tratamiento térmico.	48
Tabla 9. Resultados síntesis de SnO ₂ decorado con Ni y asistido con microondas.	49
Tabla 10. Porcentaje atómico de SnO ₂	61
Tabla 11. Porcentaje atómico de SnO ₂ decorado con Ni.	61

Índice de figuras

Figura 1. Proyección de población mundial hasta el año 2100 (Naciones Unidas, 2015).....	18
Figura 2. Vertido de agua residuales contaminadas con colorantes a efluentes naturales (Sánchez, Gutiérrez, Pérez, Uribe, & Valle, 2018).	22
Figura 3. Estructura química del anillo de tiazina (Gilabert, 2003).	24
Figura 4. Estructura química del colorante azul de metileno (Gilabert, 2003).	24
Figura 5. Proceso de oxidación en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).....	27
Figura 6. Proceso de inyección de electrones en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).....	27
Figura 7. Proceso de oxidación- reducción en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).	27
Figura 8. Posibilidades de transferencia de electrones: (a) reducción, (b) oxidación, (c) sin reacción, (d) reacción redox (Amenta & Amenta, 2017).....	28
Figura 9. Mecanismo general de fotocatalisis heterogénea (Aguirre & Pauker, 2016).	31
Figura 10. Efecto de la luz sobre un semiconductor y procesos de los portadores de carga (Amenta & Amenta, 2017).....	32
Figura 11. Estructura de celda unitaria de SnO ₂ (Al-Hamdía, Rinner, & Sillanpää, 2017).....	35
Figura 12. Síntesis de SnO ₂	40
Figura 13. SnO ₂ suspendido.	40
Figura 14. Lavado de SnO ₂ en centrífuga.....	41
Figura 15. SnO ₂ decantado.....	41
Figura 16. Síntesis de fotocatalizadores de SnO ₂ decorados con Ni.	42
Figura 17. Fotocatalizadores asistidos con microondas.....	43
Figura 18. Dispersión de fotocatalizador en disolución de azul de metileno.	44
Figura 19. Tubo de degradación con disolución de azul de metileno.....	45
Figura 20. Disolución de azul de metileno en obscuridad.	45

Figura 21. Degradación fotocatalítica de azul de metileno.....	46
Figura 22. Disolución de azul de metileno después de degradar.....	46
Figura 23. SnO ₂ decorado con Ni suspendido.	48
Figura 24. Espectro IR de fotocatalizadores de SnO ₂ puro con (a) 5 mL de NaOH, (b) 10 mL de NaOH y (c) 15 mL de NaOH.	51
Figura 25. Espectros IR de fotocatalizadores de SnO ₂ decorados con (a) 5 mg de Ni, (b) 10 mg de Ni y (c) 15 mg de Ni.	52
Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis de SnO ₂ con 10 mL de NaOH, asistido con tratamiento térmico.	54
Figura 27. Espectro de absorción UV-Vis de SnO ₂ decorado con 10 mg de NiSnO ₄	55
Figura 28. Determinación del Bandgap por el método de Tauc-Plot.....	56
Figura 29. Análisis DRX de SnO ₂ decorado con 5, 10 y 15 mg de Ni y SnO ₂ con tratamiento térmico.	58
Figura 30. Imágenes SEM de SnO ₂ decorado con (a)5 mg y (b) 10 mg de Ni y SnO ₂ decorado con (c) 5 mg y (d)10 mg de Ni asistidos con tratamiento en microondas.	59
Figura 31. Análisis EDS de SnO ₂	60
Figura 32. Análisis EDS de SnO ₂ decorado con Ni.	60
Figura 33. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO ₂ . 62	
Figura 34. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO ₂ decorado con diferentes cantidades de Ni.	63
Figura 35. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO ₂ con tratamiento térmico.	64
Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO ₂	

decorado con diferentes cantidades de Ni y asistido con tratamiento en microondas.	65
Figura 37. Comparación de la eliminación de azul de metileno empleando los diferentes fotocatalizadores sintetizados.	67
Figura 38. Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.	68
Figura 39. Espectro de absorción temporal de las pruebas fotocatalíticas.	69
Figura 40. Espectro de absorción de las partículas re-suspendidas del fotocatalizador sintetizado.....	70
Figura 41. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO ₂ decorado con Ni.	71
Figura 42. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO ₂ decorado con Ni.	72
Figura 43. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO ₂ decorado con Ni.	73
Figura 44. Disolución de azul de metileno durante y al final del proceso de degradación con nanopartículas de SnO ₂ decorado con Ni.....	74
Figura 45. Seguimiento detallado del proceso de degradación de azul de metileno con nanopartículas de SnO ₂ decoradas con Ni.....	75

Planteamiento del problema

La contaminación de los recursos hídricos, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), se define como cualquier alteración física, química o biológica que dé como resultado una disminución de la calidad del agua provocando efectos adversos en los organismos vivos, o impidiendo su uso y disfrute. Según la actividad humana que la produzca se puede hablar de contaminación del agua de origen industrial, agrícola/ganadero o urbano (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). El aumento en la población trae consigo mayor demanda de agua, de ahí la importancia de su uso y reutilización. En el reuso, se buscan formas eficientes y no contaminantes, como por ejemplo el uso de la energía solar. Los fotocatalizadores por excelencia emplean radiación UV para su activación, la cual sólo corresponde aproximadamente el 5% en el espectro solar. Es importante la sensibilización o impurificación ya que esto trae como resultado un corrimiento hacia el visible en su energía de activación, lo que hace posible el uso de la radiación solar para los procesos fotocatalíticos.

Justificación

El óxido de estaño, debido a su bajo costo, estabilidad fotoquímica y alta actividad en reacciones fotocatalíticas, es uno de los materiales semiconductores más significativos (Inderan, y otros, 2017). Sin embargo, la brecha de banda del SnO₂ (3.6 eV) limita la absorción de la luz a UV, que resulta en una eficiencia relativamente baja en su actividad fotocatalítica al emplear la radiación solar.

La modificación es una de las técnicas más prometedoras para ampliar la sensibilidad de los fotocatalizadores en la región de la luz visible. La impurificación con metales de transición, por ejemplo, cromo, níquel y magnesio, podrían extender su banda de absorción a la región visible.

Diversos trabajos de investigación sobre el SnO₂ han sido realizados, pero la mayoría de estos se enfocan en las propiedades de detección de gases que este material ofrece, sólo algunos se han enfocado en las propiedades fotocatalíticas que ofrece este semiconductor; por lo que este trabajo está enfocado en la síntesis y evaluación de la actividad fotocatalítica mediante la degradación de colorantes con SnO₂ decorado con níquel.

Hipótesis

En este trabajo se sintetizarán fotocatalizadores de SnO₂ decorados con diferentes concentraciones de níquel para mejorar su actividad fotocatalítica en el rango visible. Se evaluará la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos mediante la degradación de azul de metileno, esperando mayor eficiencia de degradación del material decorado en comparación con el material puro, respecto al tiempo y porcentaje de degradación.

Objetivos

Objetivo general

- Sintetizar óxido de estaño SnO_2 y SnO_2 decorado con níquel asistido con tratamiento en microondas para la degradación del colorante azul de metileno.

Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología para la síntesis de SnO_2 .
- Desarrollar una ruta para el decorado con níquel del fotocatalizador obtenido.
- Desarrollo de una metodología para la síntesis del fotocatalizador asistido con microondas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en la degradación del azul de metileno.

Introducción

El desarrollo demográfico e industrial sin precedentes en las últimas décadas ha incrementado el uso indiscriminado de los recursos hídricos hasta niveles insostenibles y los problemas medioambientales han contribuido severamente a la contaminación del agua. Los contaminantes orgánicos y tóxicos presentes en los efluentes de descarga de aguas residuales son difíciles de remover por medios naturales (Chen, y otros, 2015). Aunado a esto, los colorantes sintéticos utilizados en las industrias textiles son contaminantes de gran relevancia en los sistemas de agua (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016).

La presencia de estos contaminantes en los recursos hídricos representa una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas, la pérdida de biodiversidad y graves consecuencias en la salud humana, por lo que es de vital importancia dar tratamiento a los sistemas contaminados para remover o eliminar los diferentes agentes perjudiciales presentes. Existen varios métodos para eliminar los colorantes en los efluentes acuáticos, como son la adsorción, floculación, ozonización y la fotocatalisis (Beltrán, y otros, 2018).

El tratamiento fotocatalítico es una de las técnicas más efectivas para la degradación de los contaminantes presentes en el agua. Algunos materiales semiconductores se han empleado ampliamente como fotocatalizadores para combatir problemas relacionados con el medio ambiente, debido a su baja toxicidad, rentabilidad y capacidad de facilitar el proceso de transferencia multielectrón. Debido a su bajo costo, estabilidad fotoquímica y alta actividad en reacciones fotocatalíticas, el dióxido de estaño (SnO_2) es uno de los semiconductores más significativos (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). Estudios recientes buscan mejorar la actividad fotocatalítica de este material mediante diferentes métodos. La modificación es uno de los enfoques efectivos para promover la absorción de la luz, tal como la impurificación de metales de transición (por ejemplo, Cr, Ni y Mn) o no metales (por ejemplo, C, N y S) (Inderan, y otros, 2017).

En este trabajo se sintetizaron con éxito fotocatalizadores de SnO_2 puro y SnO_2 decorado con diferentes niveles de concentración de níquel. Las muestras

obtenidas se caracterizaron mediante diferentes técnicas como: espectroscopia infrarroja por la transformada de fourier (FT-IR), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DSR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectro de energía de dispersión de rayos-X (EDS).

Se evaluó su actividad fotocatalítica mediante la degradación de azul de metileno y se realizaron estudios de comparación de las diferentes pruebas realizadas.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Presión hídrica

En los últimos años se ha presentado un aumento poblacional sin precedentes. La población mundial está creciendo a un ritmo de 80 millones de personas al año (UNESCO, 2009).

Se espera que, la población mundial aumente 2000 millones de personas en los próximos 30 años, pasando de los 7700 millones actuales a los 9700 millones en 2050, pudiendo llegar a cerca de 11000 millones para 2100, como se observa en la **Error! Reference source not found.** (Naciones Unidas, 2015).



Figura 1. Proyección de población mundial hasta el año 2100 (Naciones Unidas, 2015).

El aumento demográfico ocasiona que la demanda de recursos necesarios para la vida aumente considerablemente. En lo que a recursos hídricos se refiere, esto implica una demanda de agua dulce de aproximadamente 64 mil millones de metros cúbicos anuales. Se estima que el 90% de los 3 mil millones de personas que se espera, se añadan a la población mundial de aquí al 2050, estará localizada en países en desarrollo, principalmente en regiones con estrés hídrico y en áreas con acceso limitado a agua potable segura (UNESCO, 2009).

El impacto del crecimiento de la población en los recursos hídricos disponibles de aguas superficiales y subterráneas se ha venido observando a través del indicador agua renovable per cápita, que determina el volumen de agua disponible por habitante y es posible asociarlo con niveles de escasez y estrés.

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1386 billones de hm^3 , de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5%, es decir 35 billones de hm^3 , es agua dulce, de esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano porque se encuentra en glaciares, nieve y hielo (CONAGUA, 2018).

Mientras la población mundial se triplicó en el siglo XX, las extracciones de agua se sextuplicaron, por lo que aumentó el grado de presión sobre los recursos hídricos, esto debido a que el uso del agua no se limita a consumo humano.

El agua disponible se emplea para diferentes fines, por ejemplo:

- **Uso agrícola:** El vínculo entre el agua y la comida es simple. Los cultivos y el ganado necesitan cantidades excesivas de agua para crecer. La agricultura es, con notable diferencia, el mayor consumidor de agua, representa el 70% de toda el agua extraída (UNESCO, 2012), llegando en algunas regiones al 90% (UNESCO, 2009).
- **Energía eléctrica:** El agua incluida en este rubro se refiere a la utilizada en generación de energía excepto la hidroelectricidad, por lo que contempla centrales de vapor duales, carboeléctricas, de ciclo combinado, de turbo gas y de combustión interna. A medida que crece la población mundial, la demanda mundial de energía y agua aumenta para satisfacer las necesidades de subsistencia y estilo de vida de las personas. (UNESCO, 2012)
- **Abastecimiento público:** consiste en el agua entregada a través de las redes de agua potable, las cuales abastecen a los usuarios domésticos (domicilios), así como a las diversas industrias y servicios conectados a dichas redes.

- Uso industrial: A nivel mundial alrededor del 19% del agua extraída se emplea en la industria. Se estima que la demanda global de agua para la industria manufacturera se incrementará 400% del 2000 al 2050 (CONAGUA, 2018).

La demanda de agua de este sector no es tan grande, en comparación a otros sectores. Sin embargo, la industria ejerce una acusada presión sobre los recursos hídricos, no tanto por la cantidad de agua consumida en la propia producción, sino más bien por los impactos derivados de los vertidos de aguas residuales y de su potencial contaminante.

Con estos datos, se puede observar que, la demanda de agua es muy grande, los recursos hídricos en México, al igual que en el resto del mundo, se encuentran bajo una creciente presión. El crecimiento demográfico, la urbanización y el aumento en el consumo de agua en los hogares, la agricultura y la industria, han aumentado significativamente el uso global del agua (Peña, Ducci, & Zamora, 2013). Aunado a esto, se sabe que el total de agua disponible se reduce drásticamente debido a la contaminación hídrica.

1.2 Contaminación del agua

La mayor parte de la contaminación se origina en los usos urbano, industrial y agrícola. Hablando en términos nacionales, las principales fuentes de contaminación hídrica en México son:

- Prácticas agrícolas: Los principales contaminantes son los pesticidas, llevados hasta los ríos por la lluvia y la erosión del suelo, cuyo polvo vuela hacia los ríos o el mar y los contamina. Las aguas de retorno agrícola son una fuente de contaminación importante cuyo impacto se manifiesta en el alto porcentaje de cuerpos de agua que se encuentran en condiciones de eutrofización.
- Urbanización: Descargas de residuos de origen doméstico y público que constituyen las aguas residuales municipales. Está relacionada con la

cobertura de los servicios de agua potable y alcantarillado, se incrementa en los grandes asentamientos urbanos.

- Sector pecuario. Constituido por los efluentes de las instalaciones dedicadas a la crianza y engorda de ganado mayor y menor.
- Descargas industriales. Descargas generadas por las actividades de extracción y transformación de recursos naturales usados como bienes de consumo y satisfactores para la población. Las descargas industriales contienen metales pesados y otras sustancias químicas tóxicas, que no se degradan fácilmente en condiciones naturales. El volumen de agua usada en la industria es de 6 km³/año, del cual se descargan cerca de 5.36 km³/año como aguas residuales, es decir más de 6 millones de toneladas al año de carga orgánica expresada como demanda bioquímica de oxígeno (DBO), de las cuales son tratadas sólo el 15%. Entre las actividades más contaminantes destacan la industria azucarera, química, petrolera, metalúrgica y de papel, celulosa y textil (CEMDA, 2006).

Centrando la atención en este último, se mencionó anteriormente que la industria es el sector que ejerce mayor presión a los recursos hídricos, debido a la cantidad y el impacto del vertido de desechos potencialmente contaminantes y nocivos.

Un tipo de industria que contribuye de manera importante a la contaminación del agua es, la industria textil. Ésta produce una enorme cantidad de aguas residuales con una considerable carga contaminante. En México, este sector ocupa el séptimo lugar entre las industrias que originan mayores volúmenes de aguas residuales y está catalogado entre los diez principales contaminantes del ambiente (Palacios, Sánchez, & Segundo, 2017). En promedio, la industria textil genera de 40 a 65 litros de aguas residuales por kilogramo de ropa procesada.

1.3 Aguas residuales

Las aguas residuales de la industria textil son una compleja mezcla de contaminantes químicos, una elevada cantidad de sólidos suspendidos y sales disueltas, altos valores de temperatura y pH muy variable.

Los efluentes de la industria textil tienen fluctuaciones extremas en muchos parámetros como: demanda química de oxígeno (800-1600 mg/L), pH (generalmente alcalino, de 9-11), sólidos totales (6000-7000 mg/L) y color (1100-4500 unidades). Estas aguas residuales se caracterizan por su color. Durante los procesos de teñido, una gran cantidad de colorantes son vertidos en las aguas residuales (Ramírez, 2011), como se observa en la Figura 2.



Figura 2. Vertido de agua residuales contaminadas con colorantes a efluentes naturales (Sánchez, Gutiérrez, Pérez, Uribe, & Valle, 2018).

La presencia de color en el agua reduce la penetración de luz solar, afectando a la fotosíntesis de la vegetación acuática, además hay resistencia del colorante a la biodegradación (Hernandez, 2018).

1.4 Colorantes

Los colorantes son compuestos que contienen grupos de átomos llamados cromóforos, que son responsables de la coloración de la sustancia a teñir (Palacios, Sánchez, & Segundo, 2017). Existe una amplia variedad de colorantes textiles,

alrededor de 5000, esto debido a las exigencias de una fibra dada sobre la estructura física y química del colorante (Gilabert, 2003). Existen diferentes clasificaciones para estos compuestos, la más aceptada es la división en colorantes naturales y sintéticos, siendo estos últimos lo más relevantes; a su vez estos se pueden subclasificar de acuerdo con su clase química en colorantes:

- Nitrados, nitrosos.
- Azoicos.
- Arilmetina.
- Metina.
- Iminoquinona.
- Sulfurosos.
- Antraquinona.
- Índigo

1.5 Azul de metileno

El colorante de interés es el azul de metileno puesto que es uno de los colorantes que más se emplean en la industria textil. Se aplica sobre fibras acrílicas, con una solidez a la luz muy alta (Gilabert, 2003).

Pertenece al grupo clasificado como colorantes de iminoquinona; este grupo a su vez se subdivide en 4 clases, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clases de los colorantes iminoquinona

Clase	Colorante
Indamina	Verde Bindschedler
Azina	
Oxazina	Azul Capri
Tiazina	Azul de metileno

(Gilabert, 2003)

El azul de metileno pertenece a la clase de colorantes conocida como tiazinas; llamadas así debido a que en su estructura contienen el anillo de tiazina mostrado en la Figura 3.

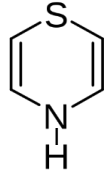


Figura 3. Estructura química del anillo de tiazina (Gilabert, 2003).

El colorante azul de metileno tiene un peso molecular de 319.85 g/mol, con una estructura química como se muestra en la Figura 4.



Figura 4. Estructura química del colorante azul de metileno (Gilabert, 2003).

Los colorantes son fuentes importantes de contaminación debido a su resistencia a auto depurarse; es decir, el color se mantiene por largo tiempo en los recursos hídricos (Hernandez, 2018). Aproximadamente del 10 al 15% de los colorantes son desechados al ambiente durante el proceso de teñido de diferentes fibras (naturales y sintéticas), plásticos, piel, papel, aceites minerales, ceras e incluso en alimentos y cosméticos (Ramírez, 2011).

La compleja mezcla de contaminantes presentes en las aguas de estas industrias dificulta su tratamiento por procesos biológicos o fisicoquímicos convencionales, por lo que se requiere el empleo de tecnologías innovadoras.

1.6 Procesos de oxidación avanzada

Una alternativa para la eliminación de contaminantes presentes en el agua es transformarlos químicamente, de modo que ellos mismos se destruyan, sus propiedades indeseables se eliminen o dichas propiedades se modifiquen para que los contaminantes sean más adaptables a la separación por algún otro proceso (Howe, Hand, Crittenden, Trussell, & Tchobanoglous, 2017).

Un proceso de oxidación avanzada se refiere a un conjunto de procesos químicos diseñados que se utilizan para desintoxicar o eliminar contaminantes ambientales de los medios acuáticos mediante la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos (Gautam & Chattopadhyaya, 2016).

Estos procesos requieren la adición o presencia de varios reactivos en el agua para formar una especie muy reactiva conocida como radical hidroxilo, la cual es una especie química que tiene un electrón impar.

El radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) tiene un orbital externo que bajo ciertas condiciones debería tener ocho electrones para que sea estable; el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de forma real tiene sólo siete electrones en el orbital externo, lo que lo vuelve sumamente inestable. Debido a esta condición, los radicales hidroxilo participan como oxidantes en las reacciones redox, pues ganan un electrón de otra especie química, que les permite llenar su orbital externo. La extracción del electrón por parte del hidroxilo destruye con eficiencia los contaminantes orgánicos, porque son electrófilos reactivos, es decir, son atraídos por electrones, que reaccionan con rapidez de manera no selectiva con casi todos los contaminantes orgánicos ricos en electrones (Howe, Hand, Crittenden, Trussell, & Tchobanoglous, 2017).

Los procesos de oxidación avanzada están dentro de la categoría de procesos de tratamiento químico que usualmente utilizan catalizadores como: ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y luz ultravioleta (Gautam & Chattopadhyaya, 2016). En la Tabla 2 se muestra una clasificación de los procesos de oxidación avanzada utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos de aguas residuales.

Tabla 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino [O ₃ /OH]	Fotólisis con radiación ultravioleta
Ozonización con peróxido de hidrógeno [O ₃ /H ₂ O ₂]	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ /UV]
Ozonización catalítica [O ₃ /catalizador]	Ozono y radiación ultravioleta [O ₃ /UV]
Procesos fentón [Fe ²⁺ /H ₂ O ₂] o [H ₂ O ₂ /catalizador sólido]	Foto-Fenton y relacionados [Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV] o [Catalizador/H ₂ O ₂ /UV]
Oxidación electroquímica o electrofotocatalítica	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta [H ₂ O ₂ /O ₃ /UV]
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	Fotocatálisis heterogénea [Catalizador/O ₂ /UV]

(Amenta & Amenta, 2017)

1.7 Fotocatálisis heterogénea

Recientemente, la degradación de contaminantes ambientales, mediante fotocatálisis heterogénea ha sido reconocida como el mejor proceso de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales (Jayakumar, Irudayaraj, & Raj, 2017), debido a que tiene diversas ventajas como: una completa y rápida degradación de contaminantes, alta eficiencia de catalizadores, alto porcentaje de eliminación, bajo costo y alta estabilidad (Gautam & Chattopadhyaya, 2016).

Se llama fotocatálisis a una reacción fotoinducida que es acelerada mediante la presencia de un fotocatalizador (semiconductor). La definición IUPAC de fotocatálisis es “Una reacción catalítica que implica la absorción de luz por el sustrato”. En un sentido real, el término fotocatálisis se usa para reacciones químicas que ocurren en presencia de luz y un fotocatalizador.

Básicamente, tres procesos ocurren en la degradación fotocatalítica. Estos tres pasos son los siguientes:

1. Oxidación: Este es el proceso de degradación fotocatalítica común de los compuestos orgánicos, la representación esquemática se muestra en la Figura 5.

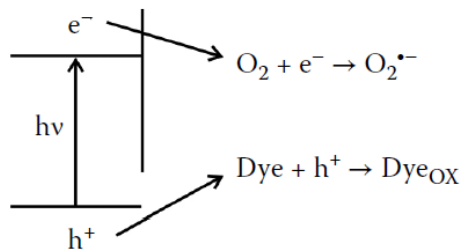


Figura 5. Proceso de oxidación en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).

2. Inyección de electrones: Este es un caso de sensibilización espectral, que se observa en una celda solar de tipo húmedo. Ver Figura 6.

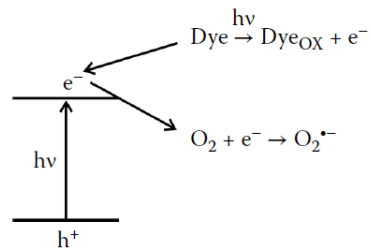


Figura 6. Proceso de inyección de electrones en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).

3. Oxidación y reducción: Una fracción sirve como el aceptor de electrones que se reduce, suprimiendo así la recombinación entre el electrón y el hueco positivo. Ver Figura 7.

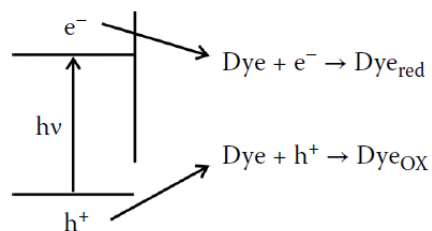


Figura 7. Proceso de oxidación-reducción en la degradación fotocatalítica (Amenta & Amenta, 2017).

Hay cuatro posibles combinaciones de semiconductores y sustrato, dependiendo de las posiciones relativas de las bandas y los niveles redox. Estos son los siguientes:

1. Si el nivel redox del sustrato es inferior a la BC (Banda de Conducción) del semiconductor, se produce una reducción del sustrato.
2. Si el nivel redox del sustrato es mayor que la BV (Banda de Valencia) del semiconductor, se produce la oxidación del sustrato.
3. Si el nivel redox del sustrato es más alto que la BC y más bajo que la BV del semiconductor, entonces no es posible la oxidación ni la reducción.
4. Si el nivel redox del sustrato es más bajo que la BC y más alto que la BV, entonces ocurren tanto la reducción como la oxidación del sustrato (Amenta & Amenta, 2017).

Las cuatro posibles combinaciones se presentan en la Figura 8.

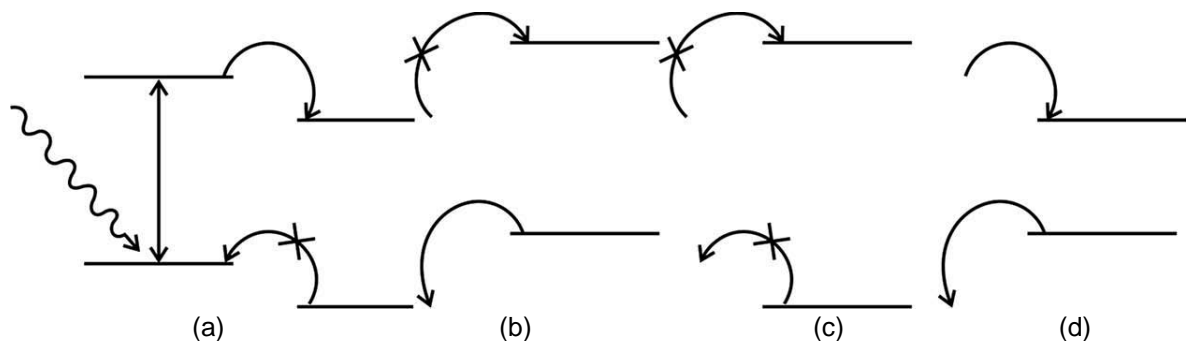
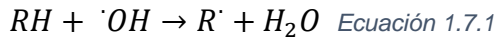


Figura 8. Posibilidades de transferencia de electrones: (a) reducción, (b) oxidación, (c) sin reacción, (d) reacción redox (Amenta & Amenta, 2017).

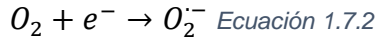
Las principales especies reactivas de oxígeno son las siguientes:

- Moléculas como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).
- Iones como el ion hipoclorito (OCl^-).
- Radicales como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$).
- Anión superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que es tanto un ion como un radical.

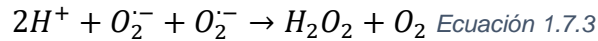
Un radical hidroxilo elimina un átomo de hidrógeno del sustrato. Se forma una molécula de agua y se forma un nuevo radical, que puede degradarse aún más (Ecuación 1.7.1).



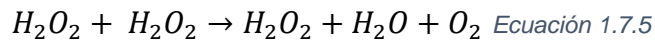
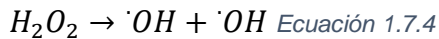
La reducción de oxígeno molecular (O₂) produce superóxido O₂^{•-}, que es el precursor de la mayoría de las otras especies reactivas de oxígeno (Ecuación 1.7.2).



La dismutación de superóxido produce peróxido de hidrógeno. Aquí, un radical superóxido actúa como donante de electrones, mientras que otro radical acepta un electrón para formar O₂²⁻, que reacciona con dos protones para formar peróxido de hidrógeno (Ecuación 1.7.3).



El peróxido de hidrógeno puede reducirse parcialmente para formar radicales hidroxilo (·OH) o reducirse completamente para formar agua (Ecuaciones 1.7.4 y 1.7.5.).



El radical hidroxilo es el más reactivo de estos, y elimina inmediatamente los electrones de cualquier molécula presente en su camino, convirtiendo esa molécula en un radical libre, lo que resulta en la propagación de una reacción en cadena.

El radical hidroxilo es uno de los agentes oxidantes más potentes junto al flúor. Es demasiado reactivo para difundirse lejos en un entorno para alcanzar el objetivo de oxidación, en la Tabla 3 se muestra el poder de oxidación relativa de algunas especies (Amenta & Amenta, 2017).

Tabla 3. Poder de oxidación relativo de algunas especies oxidantes.

Especie	Poder de oxidación relativo (eV)
Flúor	2.23
Radical hidroxilo	2.06
Oxígeno atómico	1.78
Peróxido de hidrógeno	1.31

Radical perhidroxilo	1.25
Permanganato	1.24
Dióxido de cloro	1.15
Ácido hipocloroso	1.10
Ácido hipoyodoso	1.07
Cloro	1.00
Bromo	0.80
Yodo	0.54

(Seeger, 1999)

Existen dos tipos de fotocatalisis: homogénea y heterogénea.

- Fotocatalisis homogénea: cuando el reactante y el fotocatalizador existen en la misma fase, la reacción se llama fotocatalisis homogénea.
- Fotocatalisis heterogénea: cuando el reactante y el fotocatalizador existen en diferente fase, la reacción se llama fotocatalisis heterogénea.

Las reacciones fotocatalíticas se inician mediante la absorción de un fotón, que es un pequeño paquete de energía cuantizado que transporta una energía igual a $E = h\nu$ (Brown, 2004), con energía apropiada que es igual o mayor que la energía de banda prohibida (E_{bgap}) del fotocatalizador.

El fotón absorbido crea una separación de carga a medida que el electrón se eleva desde la banda de valencia (BV) de un semiconductor a la banda de conducción (BC), creando un hueco (h^+) en la BV.

Este electrón excitado puede reducir cualquier sustrato o reaccionar con aceptores de electrones como el O_2 presente en la superficie del semiconductor o disuelto en agua, reduciéndolo a un anión radical superóxido $O_2^{\cdot-}$. Por otro lado, el hueco puede oxidar la molécula orgánica para formar R^+ , o reaccionar con $\cdot OH$ o H_2O , oxidándolos a radicales $\cdot OH$. (Amenta & Amenta, 2017). En la Figura 9 se puede observar el diagrama de una reacción fotocatalítica heterogénea.

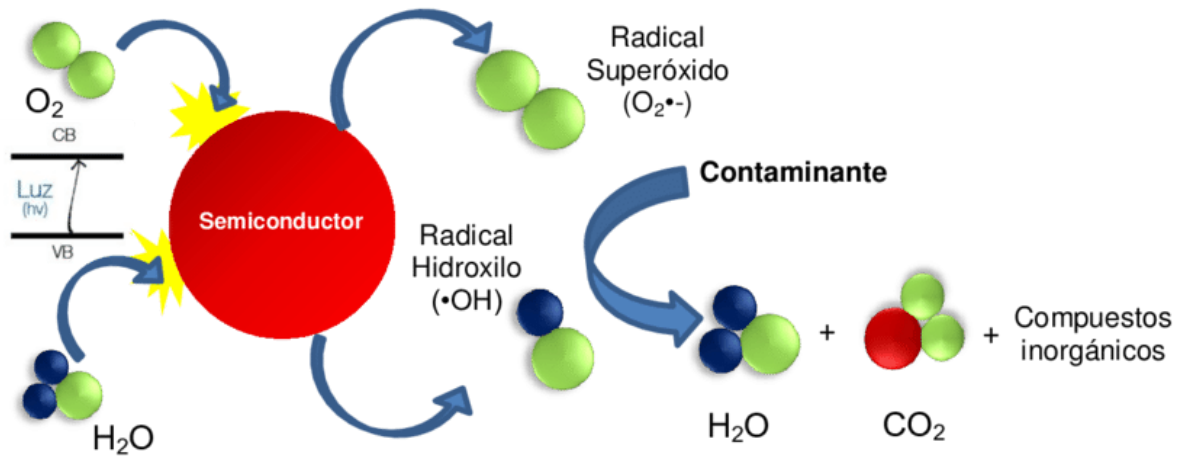


Figura 9. Mecanismo general de fotocatalisis heterogenea (Aguirre & Pauker, 2016).

1.8 Semiconductores

Los semiconductores son sólidos con conductividades eléctricas intermedias entre conductores y aislantes (Suresh, 2013), 10^4 y 10^{-10} (Ωcm)⁻¹ (Seeger, 1999), que pueden absorber luz de ciertas longitudes de onda y presentan actividad fotocatalítica. Una de sus principales características es la presencia de dos bandas energéticas en su estructura; una con baja energía conocida como banda de valencia (VB) y otra con alta energía conocida como banda de conducción (CB) (Smith & Nie, 2010). Para los semiconductores, la brecha de energía fundamental (separación energética entre la VB y CB) es menor a 4 eV, lo que permite que los electrones se exciten térmicamente de la VB a la CB a temperaturas suficientemente altas (Koole, Groeneveld, Vanmaekelbergh, Meijerink, & Donegá, 2014).

Cada banda consta de un espectro de niveles de energía en los que pueden residir los electrones (Xiao, Li, Chang, Zhang, & Xuan, 2016). La separación entre los niveles de energía dentro de cada banda de energía es pequeña, y esencialmente forman un espectro continuo. La separación de energía entre las bandas de valencia y conducción se denomina ancho de banda prohibida (E_{bgap}) y consiste en niveles de energía en los que los electrones no pueden residir.

La luz, una fuente de energía, se puede utilizar para excitar un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuando un electrón en la banda de valencia absorbe un fotón, la absorción del fotón aumenta la energía del electrón y permite que el electrón se mueva a uno de los niveles de energía desocupados de la banda de conducción, como se muestra en la Figura 10. Sin embargo, debido a que los niveles de energía de la banda de valencia son más bajos que los de la banda de conducción, los electrones en la banda de conducción eventualmente regresan a la banda de valencia (recombinación), dejando la banda de conducción vacía.

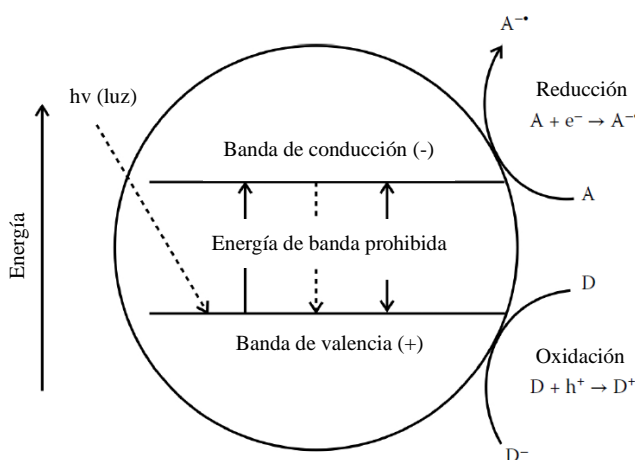


Figura 10. Efecto de la luz sobre un semiconductor y procesos de los portadores de carga (Amenta & Amenta, 2017).

Cuando esto ocurre, la energía correspondiente a la diferencia de energía entre las bandas se libera como fotones o calor. Se dice que los semiconductores exhiben fotoconductividad porque los fotones se pueden usar para excitar los electrones de un semiconductor y permitir una conducción fácil (EPA, 1998).

1.9 Modificación

Por lo general, los semiconductores que proporcionan soluciones prometedoras para problemas de contaminación ambiental y crisis de energía solar se seleccionan como fotocatalizadores.

La eficiencia fotocatalítica depende de la energía de los pares de electrón-hueco producidos, de la absorción de fotones por el semiconductor, y del grado de su

separación. Además, la capacidad de adsorción del semiconductor es otro parámetro importante que afecta el rendimiento fotocatalítico del catalizador. Para aplicaciones prácticas, los fotocatalizadores de semiconductores con alta capacidad de adsorción, activos bajo irradiación de luz visible (energía solar) y con una mayor eficiencia de separación de carga son los materiales más buscados (Ali, y otros, 2016).

Teniendo en cuenta los beneficios y las limitaciones de estos materiales fotocatalíticos, algunos investigadores han intentado mejorar la actividad fotocatalítica de estos materiales utilizando diversas técnicas.

Se han utilizado diferentes estrategias, como la modificación de la superficie y la interfaz mediante el control de la morfología y el tamaño de las partículas, materiales compuestos o de acoplamiento, dopaje de metales de transición, dopaje no metálico, codopaje (metal-metal, metal-no metal, no metal-no metal), deposición de metales nobles y sensibilización de la superficie por colorantes orgánicos y complejos metálicos, para mejorar las propiedades fotocatalíticas (Amenta & Amenta, 2017). Las resistividades del semiconductor se pueden alterar hasta en 10 órdenes de magnitud, por dopaje o sesgos externos (Suresh, 2013).

1.10 Dopaje

La adición de impurezas a una sustancia muy pura se conoce como dopaje (Amenta & Amenta, 2017), estas impurezas crean un exceso de huecos libres (semiconductor de tipo p) o electrones libres (semiconductor de tipo n) (Al-Hamdía, Rinner, & Sillanpää, 2017).

El proceso de dopaje cambia el nivel de Fermi al cambiar la CB en el tipo n o la VB en el semiconductor tipo p y, por lo tanto, reduce el E_{bgap} . Como consecuencia, se requiere menos energía para generar electrones excitados y se puede observar actividad fotocatalítica tras la irradiación del catalizador con radiación electromagnética en el rango visible.

El dopaje se divide en las siguientes dos categorías:

- Dopaje catiónico.
- Dopaje aniónico.

En el dopaje catiónico, el semiconductor se dopa con cationes de elementos como Al, Cu, V, Cr, Fe, Ni, Co, Mn. Mientras que, en el dopaje aniónico, se usan aniones, de los elementos N, S, F, C, y así sucesivamente (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). Cada tipo de dopante tiene su propio impacto único en la red cristalina del fotocatalizador. La adición de iones metálicos y no metálicos en la superficie de un fotocatalizador aumenta su fotorrespuesta a la región visible al crear nuevos niveles de energía (o estado de impureza) entre la VB y la CB para reducir su brecha de banda. Los electrones excitados por la luz se desplazan del estado de impureza al CB (Amenta & Amenta, 2017).

1.11 Óxido de estaño

Entre las diferentes variedades de óxidos metálicos semiconductores (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdO), el óxido de estaño (SnO_2) es uno de los materiales semiconductores más significativos (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018), debido a su alta eficiencia fotocatalítica, baja toxicidad, alta estabilidad física y química, fuerte capacidad de descomponer completamente el contaminante orgánico en especies inofensivas (Jayakumar, Irudayaraj, & Raj, 2017), alto grado de transparencia en el espectro visible, fuerte interacción física y química con las especies adsorbidas, baja temperatura de funcionamiento y fuerte estabilidad térmica en el aire (Periathai, Abarna, Hirankumar, Jeyakumaran, & Prithivikumaran, 2017), es altamente estable en ambientes ácidos o básicos, ambientalmente benigno, de bajo costo y material ampliamente disponible (Roy, Luitel, & Sanyal, 2019).

El óxido de estaño es un semiconductor extrínseco de tipo n no estequiométrico, debido a la presencia de átomos de estaño intersticiales (Geraldo, Scalvia, Lisboa-Filhoa, & Morilla-Santos, 2006) y de defectos intrínsecos como vacantes de oxígeno (Abdi & Ibrahim, 2019). Se ha establecido que estos defectos y vacantes participan en la dinámica de relajación y los procesos de recombinación asociados con los portadores de carga fotoinducidos (Kar, y otros, 2019); es decir, la propiedad de

conductividad de un óxido de estaño depende de las vacantes de oxígeno presentes en él. Si no hay vacantes de oxígeno, lo que significa que tiene una estequiometría completa, el óxido de estaño se convierte en un aislante (Abdi & Ibrahim, 2019).

Es un material polimorfo (Sukriti, 2019), la estructura cristalina más abundante y estable es tetragonal de tipo rutilo (Pascariu, y otros, 2016). En una celda unitaria, el ion estaño (IV) está rodeado por 6 oxígenos y cada oxígeno está rodeado por 3 iones estaño (IV), lo que resulta en una estructura de coordinación (6, 3) (Al-Hamdía, Rinner, & Sillanpää, 2017), como se muestra en la Figura 11.

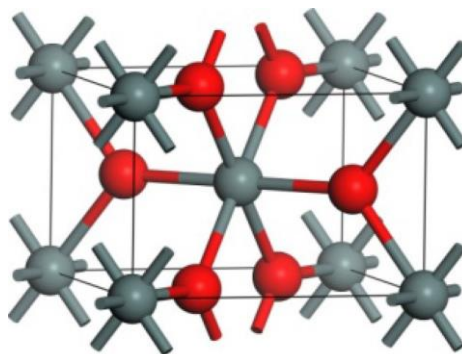


Figura 11. Estructura de celda unitaria de SnO_2 (Al-Hamdía, Rinner, & Sillanpää, 2017).

En la Tabla 4 se muestran algunas características fisicoquímicas del óxido de estaño.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de SnO_2 .

Estructura cristalina	Estructura de rutilo
Peso molecular	150.69 g/mol
Densidad	6.9 g/mL
Punto de fusión	1500-1630 °C
Punto de ebullición	1800-1900 °C

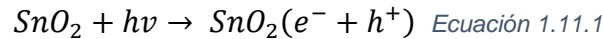
(Al-Hamdía, Rinner, & Sillanpää, 2017)

Además, es un material con una banda ancha que se encuentra en el rango ultravioleta entre 3.5 y 3.8 eV (Lei, y otros, 2019). Sin embargo, este intervalo de banda ancha del SnO_2 , de 3.6 eV a 300 K (Jayakumar, Irudayaraj, & Raj, 2017),

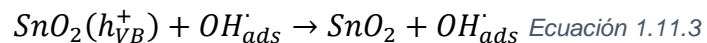
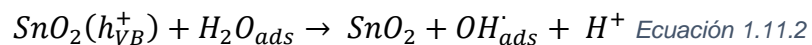
limita la capacidad de absorción de la luz visible de la luz solar, lo que resulta en una eficiencia relativamente baja (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018).

1.11.1 Proceso de degradación fotocatalítica de SnO₂ en agua

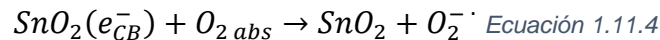
La ruta comienza con la activación del fotocatalizador y la formación de pares e⁻/h⁺ (Ec 1.11.1).



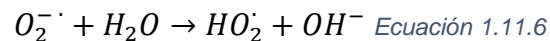
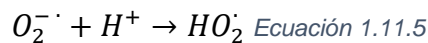
Estos pares e⁻/h⁺ migran a la superficie del óxido metálico y generan radicales altamente reactivos. Mientras que el h⁺ es capaz de generar radicales hidroxilo, ya sea a través de la reacción del agua adsorbida (Ec. 1.11.2) o hidroxilaciones (Ec 1.11.3)



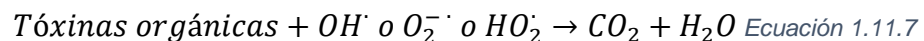
Los e⁻ desencadenan la formación de radicales aniones peróxidos y radicales hidroperóxilo (Ec 1.11.4) tras la reacción con oxígeno disuelto.



Estos aniones radicales son protonados y forman radicales hidroperóxilo altamente reactivos en presencia de H⁺ (Ec 1.11.5) o H₂O (Ec 1.11.6).



Finalmente, las toxinas orgánicas se convierten en CO₂ y H₂O tras la reacción con las especies reactivas mencionadas con anterioridad a través de una cascada de reacciones, como se muestra en la Ec 1.11.7, de manera simplificada.



1.12 Óxido de estaño dopado con Níquel

El óxido de estaño ha sido dopado con diferentes metales como Fe, Co, Cu (Djamil, Aicha, Salma, & Benzitouni, 2016), no obstante, el níquel (Ni) es uno de los metales

de transición que puede mejorar la propiedad magnética del SnO₂ (Abdi & Ibrahim, 2019),

La energía de banda prohibida de las muestras de SnO₂ dopadas con Ni disminuye con el aumento de la concentración de Ni y existe una mayor magnetización de saturación en nanopartículas de óxido de estaño dopadas con Ni de baja concentración (Pascariu, y otros, 2016).

Aunque el Ni se ha empleado para dopar el SnO₂, el usarlo como decorado del SnO₂ tiene principalmente dos razones: i) posee una alta reactividad con el oxígeno y ii) puede aumentar la conductividad eléctrica en la superficie del SnO₂ aumentando así su actividad fotocatalítica (Chatterjee, y otros, 2018).

Capítulo 2. Metodología

La síntesis de los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante una ruta típica, los materiales y equipos empleados se describen a continuación.

2.1 Materiales y equipos

Reactivos

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de SnO₂ decorado con Ni se enlistan en la Tabla 5. Los reactivos son de grado analítico y se emplearon sin purificación adicional.

Tabla 5. Reactivos empleados para la síntesis de SnO₂ decorado con Ni.

Reactivo	Pureza [%]	Marca
Cloruro de estaño (SnCl ₂)	98	Química Mercurio
Hidróxido de sodio (NaOH)	98.5	Fermont
2-Propanol (C ₃ H ₈ O) Sulfato de Níquel (NiSO ₄)	99.7	J.T.Baker

Nitrato de Níquel

(Ni(NO₃)₂)

2.2 Preparación de disoluciones

2.2.1 Disolución 0.5M NaOH

Para la preparación de 10 mL de disolución se determinan los gramos de NaOH que se pesarán, empleando la Ecuación 2.2.1.

$$m = PM * M * V \text{ Ecuación 2.2.1}$$

Donde:

m: es la masa de NaOH [g].

PM: es el peso molecular de NaOH [g/mol].

M: es la molaridad de la disolución [mol/L].

V: volumen de disolución [L].

$$m = \left(39.9959 \frac{g}{mol}\right) \left(0.5 \frac{mol}{L}\right) (0.1L) \text{ Ecuación 2.2.2}$$

$$m = 1.9997g \text{ NaOH Ecuación 2.2.3}$$

De acuerdo con la Ecuación 2.2.3, se pesan 1.9997 g de NaOH y se disuelven en 20 mL de agua destilada con ayuda de agitación magnética constante a temperatura ambiente; al obtener la mezcla homogénea, se transfiere a un matraz volumétrico de 100 mL y se afora con agua destilada.

2.2.2 Disolución 5 y 10 ppm de azul de metileno

En la preparación de disoluciones de azul de metileno es necesario conocer los gramos que se necesitarán. Se determina con ayuda de análisis dimensional, como se muestra en la Ecuación 2.2.4, para la disolución de 5 ppm.

$$\left| \frac{5 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{0.25 L}{1} \right| \left| \frac{1 g}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.00125 g \text{ Ecuación 2.2.4}$$

Se pesan 0.00125 g del colorante azul de metileno, se deposita el colorante en un vaso de precipitados y se disuelve en 20 mL de agua destilada con ayuda de una parrilla con agitación magnética a temperatura ambiente; una vez que se haya disuelto se transfiere la mezcla a un matraz aforado de 250 mL y se agrega agua tridestilada hasta el aforo.

Para preparar la disolución de 10 ppm de azul de metileno se realiza el mismo análisis dimensional, cambiando la concentración, como se muestra en la Ecuación 2.2.5.

$$\left| \frac{10 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{0.25 L}{1} \right| \left| \frac{1 g}{1000 \text{ mg}} \right| = 0.0025 g \text{ Ecuación 2.2.5}$$

Por la tanto, se pesan 0.0025 g de azul de metileno, se transfiere a un vaso de precipitados y se disuelve en 20 mL de agua con ayuda de un agitador magnético en una parrilla de agitación a temperatura ambiente. Cuando el colorante esté totalmente disuelto, la mezcla se transfiere a un matraz aforado de 250 mL y se agrega agua tridestilada hasta el aforo.

Al terminar de preparar las disoluciones, se conservan en el matraz aforado; debido a que el material del matraz permite el paso de luz, es necesario recubrirlo con papel aluminio para evitar la degradación de la disolución y guardar la disolución en un lugar oscuro.

2.3 Síntesis de SnO₂

Se pesan 500 mg de SnCl₂ y se añaden a 20 mL de 2-propanol, esta disolución se calienta, con ayuda de una parrilla con agitación magnética y un termómetro de mercurio, a temperatura constante de 50°C. Cuando se tenga una mezcla homogénea, se agregan 5, 10 y 15 mL de disolución 0.5 M de NaOH que se preparó en 2.2.1, respectivamente. Se mide el pH con una tira reactiva. Ver Figura 12.



Figura 12. Síntesis de SnO_2 .

Cuando la mezcla está totalmente homogénea se retira de la parrilla y se deja reposar durante aproximadamente 1 hora, como se muestra en la Figura 13.

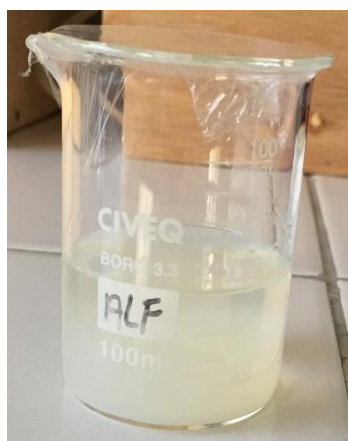


Figura 13. SnO_2 suspendido.

Al transcurrir la hora de reposo, la mezcla se lava con agua destilada para remover los iones que se encuentran en suspensión. Para lavar la mezcla, se vierte en un tubo Falcon de 50 mL y se agregan 20 mL de agua destilada, se realizan 3 lavados de 10 minutos en una centrífuga a 4580 rpm, como se observa en la Figura 14.

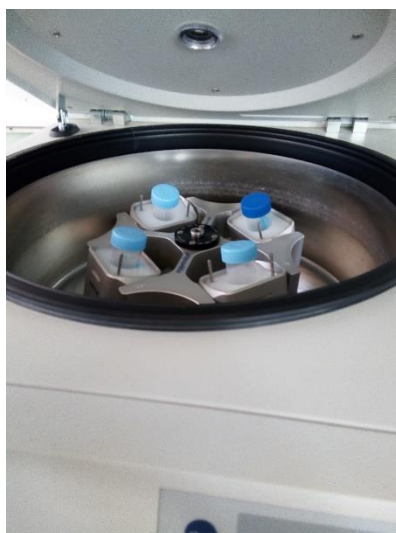


Figura 14. Lavado de SnO₂ en centrifuga.

Después de 3 lavados, el SnO₂ decanta como se muestra en la Figura 15. El residuo de agua se desecha y el SnO₂ en forma de pasta se deposita en un crisol para secarlo a 80° C, durante 3 horas, y obtener el fotocatalizador en forma de polvo. Por último, se pesa la cantidad obtenida.

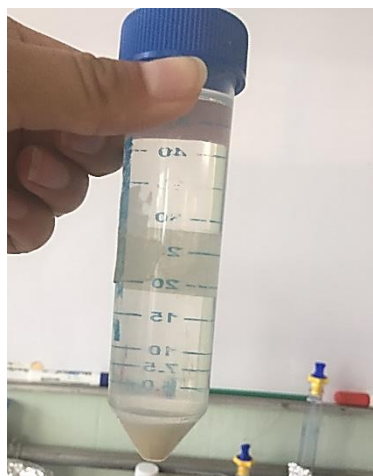


Figura 15. SnO₂ decantado.

2.4 Síntesis de SnO₂ decorado con Ni

Para la síntesis del SnO₂ se realiza una ruta semejante a la descrita en 2.3. En la obtención del material decorado con Ni, se evalúa el efecto que ejerce en las

propiedades del material obtenido, el cambio del reactivo primario del cual se obtiene el Ni para decorar el SnO_2 , se emplea sulfato de níquel (NiSO_4) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL se agregan 5, 10 y 15 mg de NiSO_4 , respectivamente, se agregan 10 mL de agua tridestilada y se mezclan en una parrilla con agitación magnética constante a 50°C . Cuando la mezcla está totalmente homogénea, se agrega la disolución de SnO_2 preparada con 5 mL de NaOH descrita en 2.3, se mantiene agitación constante a 50°C hasta que ambas disoluciones se encuentren perfectamente mezcladas. Se retira la disolución y se deja reposar durante 1 hora como se muestra en la Figura 16. Finalmente se realizan los lavados de los fotocatalizadores obtenidos y se secan a 80°C durante 3 horas.



Figura 16. Síntesis de fotocatalizadores de SnO_2 decorados con Ni.

Por otra parte, en la síntesis de SnO_2 decorado con Ni a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, en un matraz Erlenmeyer de 50 mL se agregan 10 mg de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y se disuelven en 10 mL de agua tridestilada, se mezclan en una parrilla con agitación magnética constante a 50°C . Cuando la mezcla está totalmente homogénea, se agrega la disolución de SnO_2 preparada con 10 mL de NaOH descrita en 2.3, se mantiene agitación constante a 50°C hasta que ambas disoluciones se encuentren perfectamente mezcladas. Posteriormente se retira la disolución y se deja reposar durante una hora para finalmente realizar los lavados de los fotocatalizadores con agua tridestilada.

2.5 Tratamiento térmico de SnO₂

Los fotocatalizadores de SnO₂ obtenidos en 2.3 se someten a tratamiento térmico. El SnO₂ se deposita en un crisol de porcelana de 25 mL con tapa. Los crisoles se depositan en una mufla a una temperatura de 400°C y se tratan durante 3 horas. Cuando el tiempo de tratamiento termina, se retiran los crisoles y se dejan reposar a temperatura ambiente durante 1 día.

2.6 Tratamiento asistido con microondas de SnO₂ decorado con Ni

Para dar tratamiento asistido con microondas a los fotocatalizadores de SnO₂ decorado con Ni, el fotocatalizador obtenido en 2.4 se agrega a 30 mL de agua tridestilada, se mezclan en una Parrilla con agitación magnética constante a temperatura ambiente hasta obtener una disolución homogénea. La disolución se agrega a una probeta de 100 mL y se instala en el equipo montado en el microondas. Cuando la instalación está completa, se enciende el microondas a una potencia del 60% durante 5 min. Transcurrido el tiempo, se retira la mezcla y se deja reposar aproximadamente 1 hora (ver Figura 17) para posteriormente realizar los 3 lavados con agua tridestilada como se describió anteriormente, cuando la mezcla está enjuagada, se seca en un crisol a 80°C, durante 3 horas, para obtener el fotocatalizador en polvo, se pesa la masa final.



Figura 17. Fotocatalizadores asistidos con microondas.

2.7 Degradación de azul de metileno

El estudio de la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas se realizó mediante la degradación del colorante azul de metileno. En un experimento típico, se vierten 50 mL de una disolución de azul de metileno 5 ppm, preparada en 2.2.2 y se agrega el fotocatalizador en una concentración de 200 mg/L, se mezclan homogéneamente en un dispersor ultrasónico, como se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Dispersión de fotocatalizador en disolución de azul de metileno.

Se toma una alícuota de 2.5 mL de la disolución 5 ppm de azul de metileno, se deposita en un vial de polipropileno y se aísla de la luz, ésta es la alícuota de referencia. Cuando el fotocatalizador está totalmente disperso, la solución se vierte en un reactor fotocatalítico, como el que se muestra en la Figura 20, y se toma una segunda alícuota de la disolución, la cual se nombrará con el tiempo -30 minutos, lo cual indica que la solución se dejará en el reactor de degradación en total obscuridad durante este lapso de tiempo para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción del colorante sobre la superficie del fotocatalizador, ver Figura 20. Al tubo se introduce una manguera conectada a una bomba, para que fluya aire y la disolución se mantenga homogénea.



Figura 19. Tubo de degradación con disolución de azul de metileno.



Figura 20. Disolución de azul de metileno en oscuridad.

Transcurridos los 30 minutos en oscuridad se toma una nueva alícuota de la disolución la cual es el tiempo 0, ya que inmediatamente después de tomarla, las lámparas de degradación, visible (10 W) y ultravioleta (15 W) se encienden. La reacción de degradación fotocatalítica, como se observa en la Figura 21, se deja transcurrir durante 60 minutos, tomando una alícuota en intervalos de 10 minutos.



Figura 21. Degradación fotocatalítica de azul de metileno.

Cuando el tiempo de degradación termine, se apagan las lámparas y el residuo (ver Figura 22) se desecha en un contenedor especial.



Figura 22. Disolución de azul de metileno después de degradar.

Capítulo 3: Resultados

3.1 Síntesis de SnO₂

En el proceso de síntesis de SnO₂ se obtuvieron tres muestras, en cada muestra se agregó una cantidad diferente de NaOH. En la Tabla 6 se presentan las características obtenidas de cada muestra. Se observa que, el pH de la muestra y la masa obtenida del fotocatalizador aumentan con respecto al incremento de la cantidad añadida de NaOH.

Tabla 6. Resultados síntesis de SnO₂.

Muestra	NaOH [mL]	T [°C]	pH	m [g]
SnO ₂ -01	5	50	9	0.2536
SnO ₂ -02	10	50	10	0.2922
SnO ₂ -03	15	50	12	0.3157

3.2 Síntesis de SnO₂ decorado con Ni a partir del reactivo primario NiSO₄

La obtención de fotocatalizadores decorados con Ni, se realizó variando la masa de NiSO₄ con 5, 10 y 15 mg, las características obtenidas se presentan en la tabla Tabla 7.

Tabla 7. Resultados síntesis de SnO₂ decorado con Ni.

Muestra	NiSO ₄ [mg]	T [°C]	pH	m [g]
NiSnO ₂ -04	5	50	9	0.2703
NiSnO ₂ -05	10	50	9	0.2755
NiSnO ₂ -06	15	50	11	0.2660

3.3 Síntesis de SnO₂ decorado con Ni a partir del reactivo primario Ni(NO₃)₂

Se realizó la síntesis del fotocatalizador con Ni(NO₃)₂ para efectos de comparación de las propiedades obtenidas con el fotocatalizador preparado con NiSO₄.

Se observa que en el proceso de lavado/centrifugado de SnO₂ decorado con Ni, a partir de Ni(NO₃)₂ el fotocatalizador queda suspendido en el agua como se muestra en la **Error! Reference source not found.**. El fotocatalizador suspendido se deja reposar durante 2 días. Debido a que el material no precipita, se decide evaluar la degradación fotocatalítica del material en suspensión.

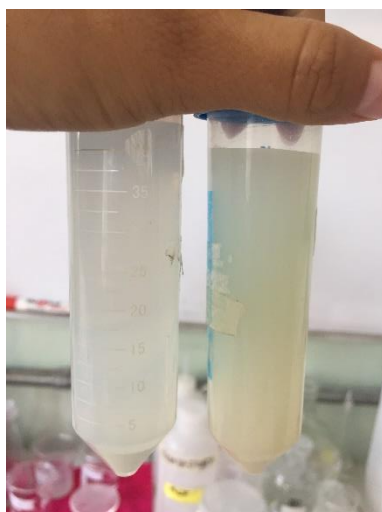


Figura 23. SnO₂ decorado con Ni suspendido.

3.4 Síntesis de SnO₂ asistido con tratamiento térmico

De las muestras preparadas en 3.1, una parte fue asistida con tratamiento térmico. En la Tabla 8 se presentan las características obtenidas de cada muestra.

Tabla 8. Resultados síntesis SnO₂ con tratamiento térmico.

Muestra	NaOH [mL]	T [°C]	pH	m [g]
TTSnO ₂ -07	5	400°C	9	0.1049
TTSnO ₂ -08	10	400°C	10	0.1196
TTSnO ₂ -09	15	400°C	12	0.1196

3.5 Síntesis de SnO₂ decorado con Ni asistido con microondas

En la Tabla 9 se presentan las características obtenidas de los fotocatalizadores asistidos con microondas, en donde, la masa 1 (m₁) es la masa del fotocatalizador

obtenido, a la que se le dará tratamiento asistido con microondas. Mientras que, la masa 2 (m_2), es la masa obtenida después del tratamiento, lavado y secado realizado a la muestra. Se puede observar que existe pérdida de masa debido, principalmente, a incrustaciones en los recipientes.

Tabla 9. Resultados síntesis de SnO_2 decorado con Ni y asistido con microondas.

Muestra	NiSO_4 [mg]	m_1 [g]	m_2 [g]	pH
MNiSnO ₂ -10	5	0.1316	0.0580	10
MNiSnO ₂ -11	10	0.1292	0.0906	10
MNiSnO ₂ -12	15	0.1161	0.0745	10

3.6 Caracterización de las muestras

Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante análisis de Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DSR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Espectro de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS).

3.6.1 Análisis de Espectroscopía Infrarroja por la transformada de Fourier (FTIR)

El análisis se realiza en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, así como los tipos de enlaces químicos (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018) por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

Los grupos funcionales en la superficie del fotocatalizador desempeñan un papel significativo en la actividad fotocatalítica, ya que las reacciones fotocatalíticas ocurren principalmente en la superficie del fotocatalizador (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016). En la **Error! Reference source not found.** se muestra el espectro FTIR de los fotocatalizadores de SnO_2 puro y en la **Error! Reference source not found.** se presenta el espectro FTIR para los fotocatalizadores de SnO_2 decorados con diferentes niveles de Ni. El análisis FTIR en la superficie de SnO_2 dopado con

níquel se realizó para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras sintetizadas, en el rango de 550 a 4000 cm^{-1} .

El espectro FTIR mostró diversos picos de absorción significativos, en la Figura 24 se puede observar un pico prominente a 623 cm^{-1} , el cual se atribuye a la vibración de estiramiento de SnO (Ragupathy & Sathya, 2018), el pico a 1067 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de estiramiento simétricas de C-O-C (Chen, y otros, 2015). El pico de absorción a 1628 cm^{-1} se asocia con la vibración de flexión de las moléculas de H₂O (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016) y los picos a 3749 y 3377 cm^{-1} se asignan a la vibración de estiramiento O-H (Inderan, y otros, 2017). En la **Error! Reference source not found.** se observa un pico a 607 cm^{-1} que está asignado al modo de estiramiento metal-oxígeno, por lo tanto, se atribuyen a los estiramientos de Sn-O-Sn (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016), así como los picos pequeños de absorción que aparecen a 621,705 y 961 cm^{-1} se deben a la vibración de Sn-O-Sn asimétrico (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). El pico de absorción a 1054 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento C-O-C (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016). El pico de absorción que se observa a 1405 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento de C-O (Chen, y otros, 2015) y el pico que aparece a 1625 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión de O-H del agua absorbida en la superficie de SnO₂. Las bandas de absorción a 2981 y 2898 cm^{-1} se asignan a componentes orgánicos residuales (Gholami, Shirzad-Siboni, & Yang, 2016). La vibración presente en la región de mayor número de onda 3300–3200 cm^{-1} se debe al estiramiento del grupo hidroxilo de la superficie de vibración, que probablemente se deba a la reabsorción de agua de la atmósfera ambiental (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). El pico a 3100 cm^{-1} se asocia típicamente a la vibración de estiramiento de los radicales OH del agua, y. Por último, los picos de absorción a 3741 se asignan a la vibración de estiramiento O-H (Inderan, y otros, 2017).

Los espectros IR de los fotocatalizadores de SnO₂ puro y decorados con Ni presentan algunas diferencias. Se observa la disminución de la intensidad de los picos de absorción después de decorar el SnO₂ con Ni. Existen cambios notables

en las formas y posiciones de los picos que indican que el Ni puede haberse incorporado en la superficie del SnO₂, lo que confirma un decorado exitoso con este metal.

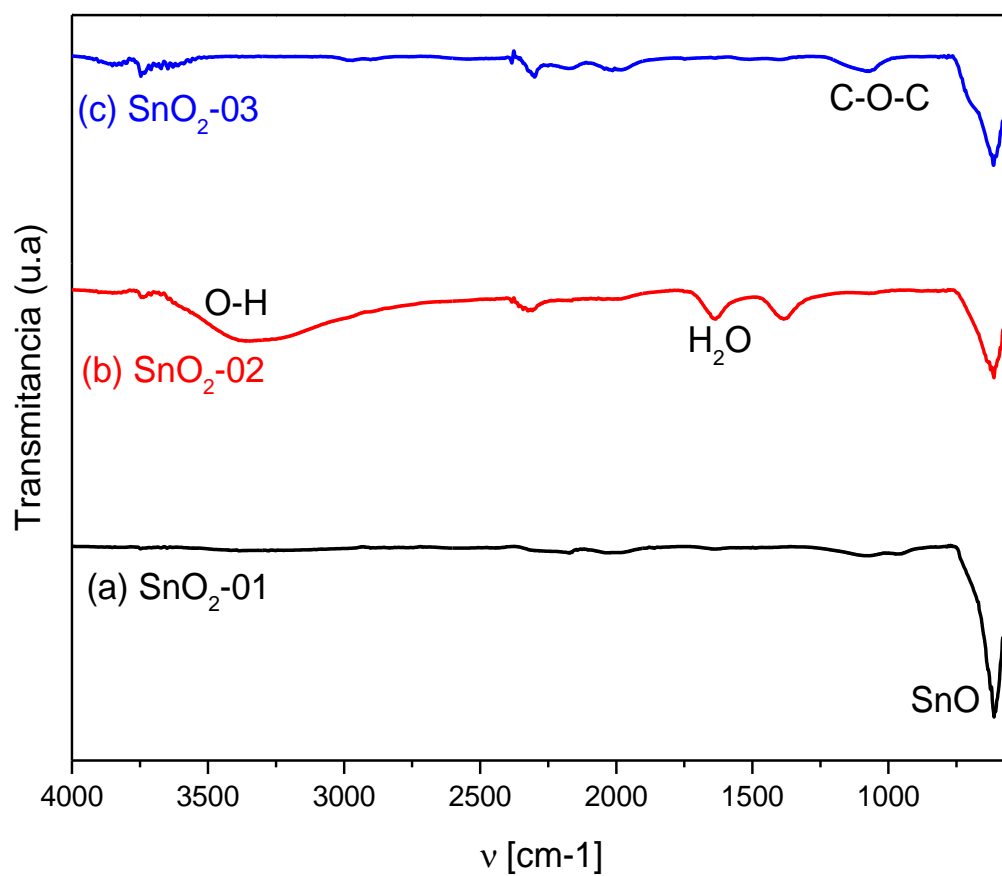


Figura 24. Espectro IR de fotocatalizadores de SnO₂ puro con (a) 5 mL de NaOH, (b) 10 mL de NaOH y (c) 15 mL de NaOH.

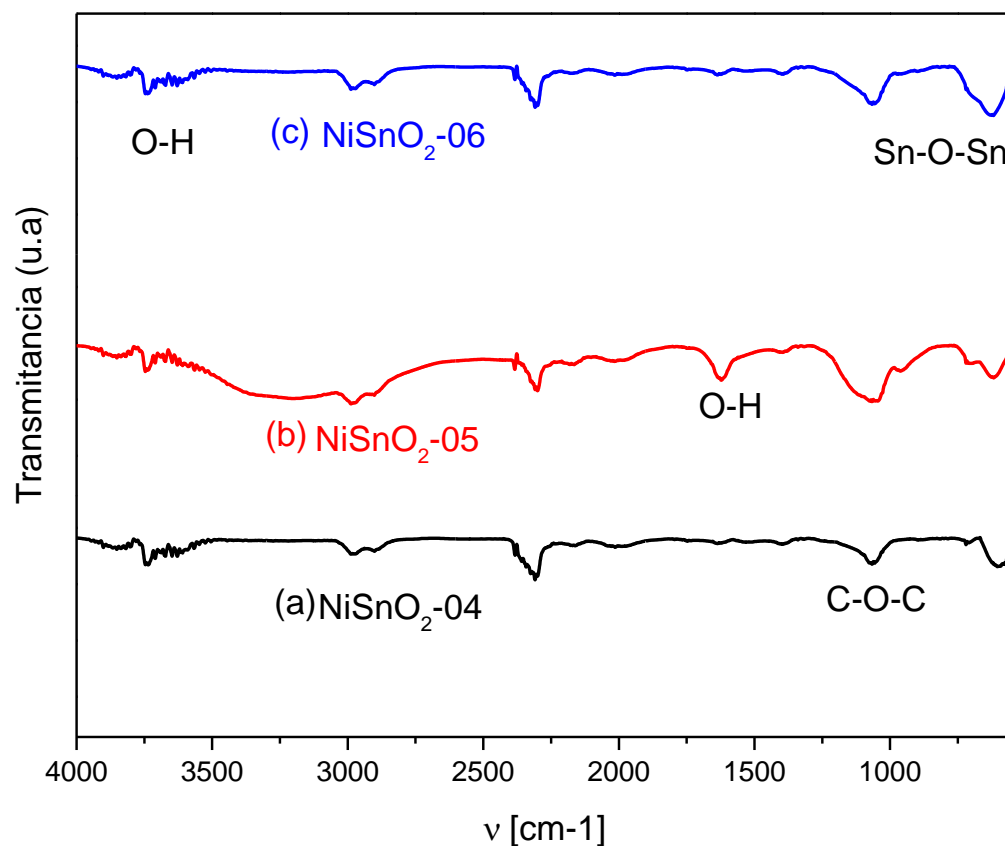


Figura 25. Espectros IR de fotocatalizadores de SnO_2 decorados con (a) 5 mg de Ni, (b) 10 mg de Ni y (c) 15 mg de Ni.

3.6.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Para estudiar el efecto que ejerce el nivel de decorado con Ni en las propiedades ópticas del SnO_2 , se realizó un análisis para las muestras en polvo de los fotocatalizadores en el rango ultravioleta-visible (longitud de onda de 200 a 800 nm) a temperatura ambiente.

La Figura 26 muestra el espectro de reflectancia difusa del SnO_2 sintetizado con 10 mL de NaOH y asistido con tratamiento térmico a 400°C , mientras que, la Figura 27 muestra el espectro de reflectancia difusa del SnO_2 decorado con 10 mg NiSO_4 . Como se observa, el SnO_2 con tratamiento térmico presenta una buena absorción

sólo en la región ultravioleta, mientras que, el SnO₂ decorado con Ni muestra una buena absorción óptica en el rango de 400-600 nm, lo que indica que el decorado con níquel desplazó el borde de absorción de SnO₂ de la región ultravioleta hacia la región visible, mejorando significativamente el rendimiento del fotocatalizador en la absorción de luz visible.

La **Error! Reference source not found.** presenta el gráfico $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía de los fotones ($h\nu$). Se realizó una extrapolación de la región lineal de la curva al eje $h\nu$ para obtener el valor de banda prohibida (método Tauc-Plot).

El ajuste lineal realizado corresponde a la $y=0.02602x-0.08048$ *Ecuación 3.6.1*

$$y = 0.02602x - 0.08048 \quad \text{Ecuación 3.6.1}$$

En donde

$$y = (\alpha h\nu)^2 \quad \text{Ecuación 3.6.2}$$

$$x = h\nu \quad \text{Ecuación 3.6.3}$$

Al intersectar con el eje x, se obtiene el valor de banda prohibida:

$$x = \frac{0.08048}{0.026020} \quad \text{Ecuación 3.6.4}$$

$$x = 3.093 \quad \text{Ecuación 3.6.5}$$

El valor de banda prohibida reportado para el fotocatalizador SnO₂ puro a temperatura ambiente es de 3.6 eV (Rashad, Ismail, Osama, Ibrahim, & Kandil, 2014), mientras que la energía de banda prohibida calculada sobre la base de los bordes de absorción correspondientes para SnO₂ decorado con Ni es de aproximadamente 3.093 eV, el cual es más bajo que el de SnO₂ puro. Esto indica un estrechamiento de la banda prohibida del SnO₂ debido a la incorporación de Ni en la superficie del material, aunque el fotocatalizador de SnO₂ decorado con Ni aún necesita irradiación de luz ultravioleta para activarse, se espera que la actividad

fotocatalítica mejore al actuar el Ni como trampas para electrones, evitando así su recombinación (Chen, y otros, 2015).

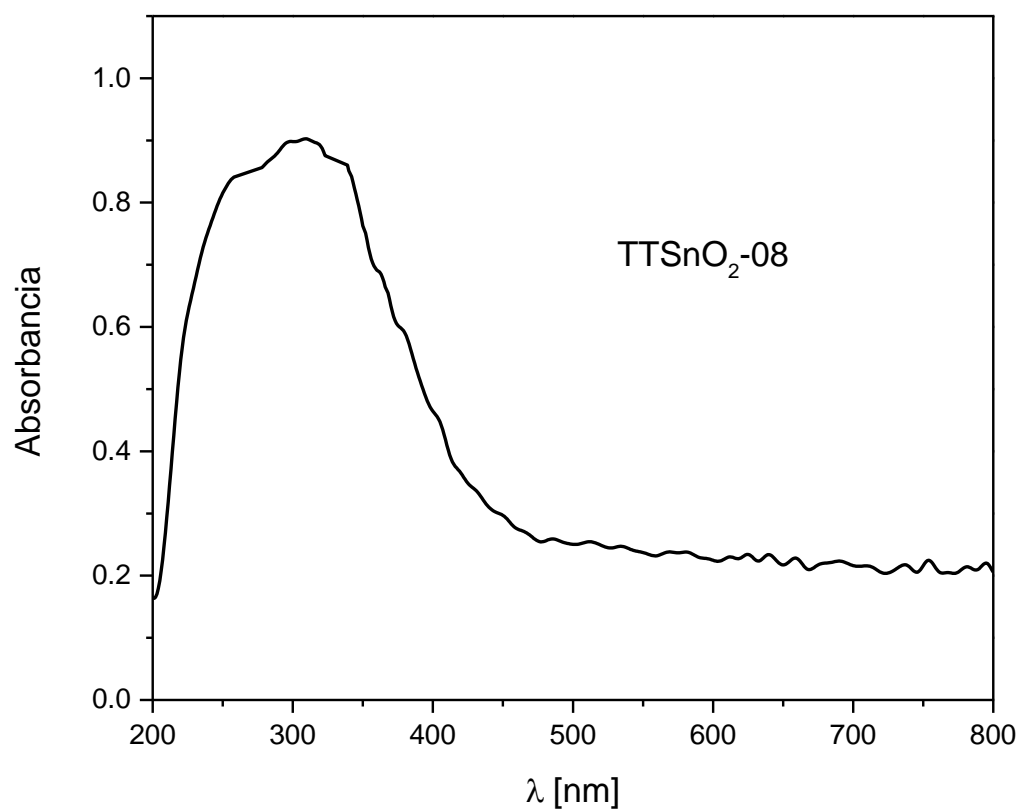


Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis de SnO₂ con 10 mL de NaOH, asistido con tratamiento térmico.

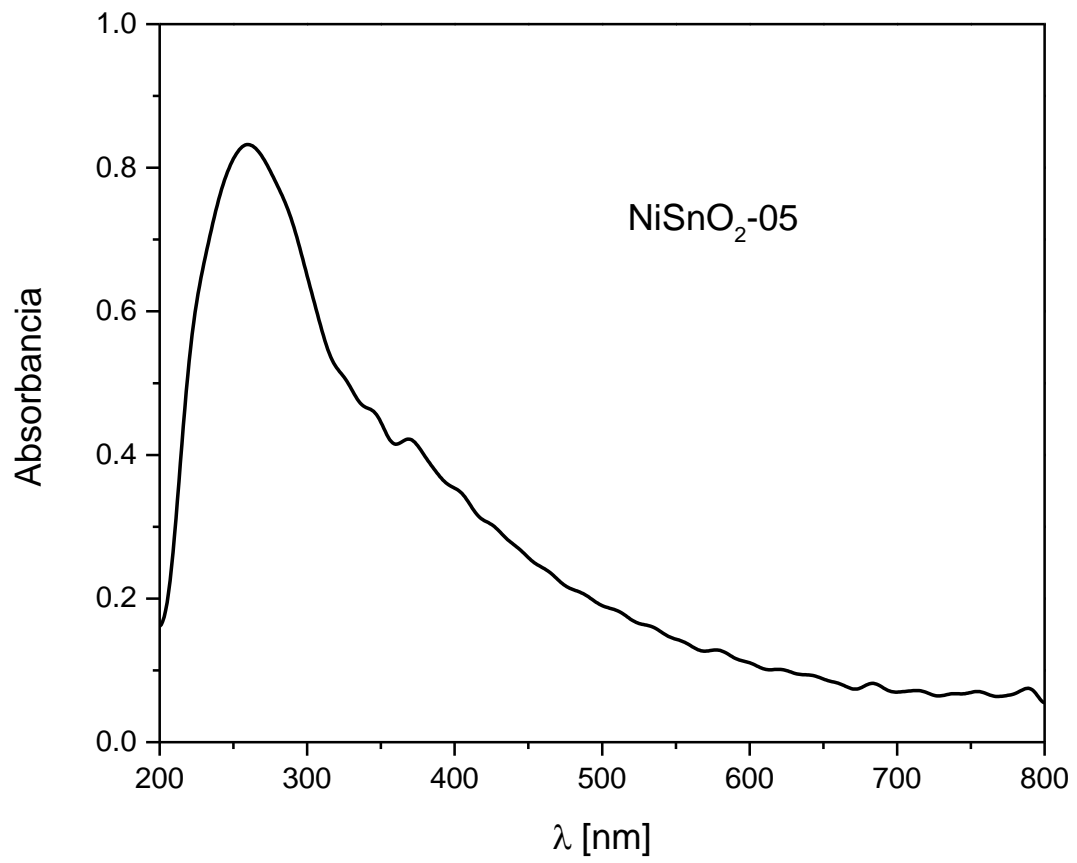


Figura 27. Espectro de absorción UV-Vis de SnO₂ decorado con 10 mg de NiSnO₄.

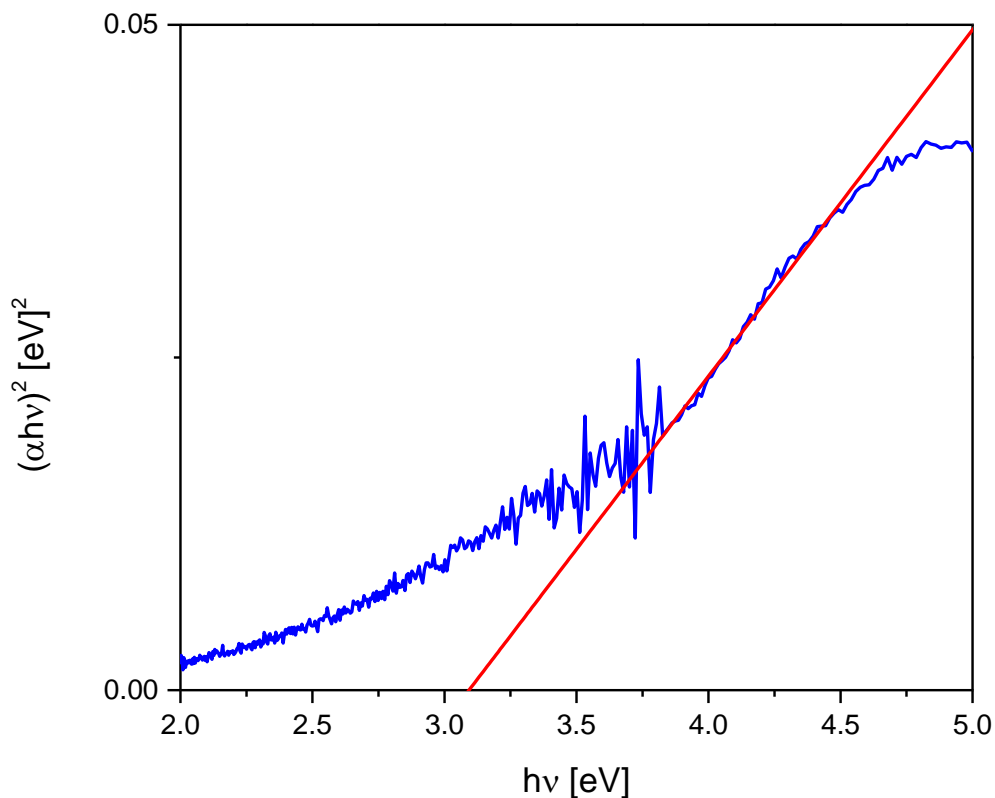


Figura 28. Determinación del Bandgap por el método de Tauc-Plot

3.6.3 Análisis por Difracción de Rayos X

El análisis de los fotocatalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) permite obtener información sobre la estructura atómica del material, el tamaño de cristal, las tensiones de la red cristalina, así como identificar las fases que pueden componer las muestras polifásicas (aunque no permiten descartar la presencia de alguna fracción amorfa).

Los patrones de difracción de rayos X para los fotocatalizadores de SnO₂ decorados con diferentes niveles de Ni se muestran en la **Error! Reference source not found.**, donde podemos observar los picos de difracción de una estructura tetragonal de rutilo de SnO₂ (Talinungsang, Purkayastha, & Krishna, 2018) para la muestra TTSnO₂-09. Los picos característicos se observan a los valores de $2\theta = 26.64^\circ$,

33.93°, 37,82°, 51.88° y 61.94° que corresponden adecuadamente a los planos de difracción (110), (101), (200), (211), (310) de la fase cristalina del SnO₂ (Pascariu, y otros, 2016) respectivamente, de acuerdo con los valores estándar de la tarjeta JCPDS No. 41-1445 (Mani, Vivekanandan, & Jegatheesan, 2018). No se observan otros picos de difracción debidos a impurezas en la fase, lo que confirma la formación de la fase pura de SnO₂. Al decorar el fotocatalizador con diferentes cantidades de Ni, los picos de difracción disminuyen en intensidad y se hacen más anchos, lo cual se puede atribuir a la disminución del tamaño del fotocatalizador y a una estructura semicristalina. Aunque no hay cambios significativos en los patrones DRX al aumentar el nivel de decorado con Ni, sí se puede apreciar una variación en la intensidad de los picos de difracción. Al no apreciarse un corrimiento de los picos de difracción debido a estrés en la red, se puede considerar que la incorporación del Ni se lleva a cabo en la superficie del SnO₂ (decorado).

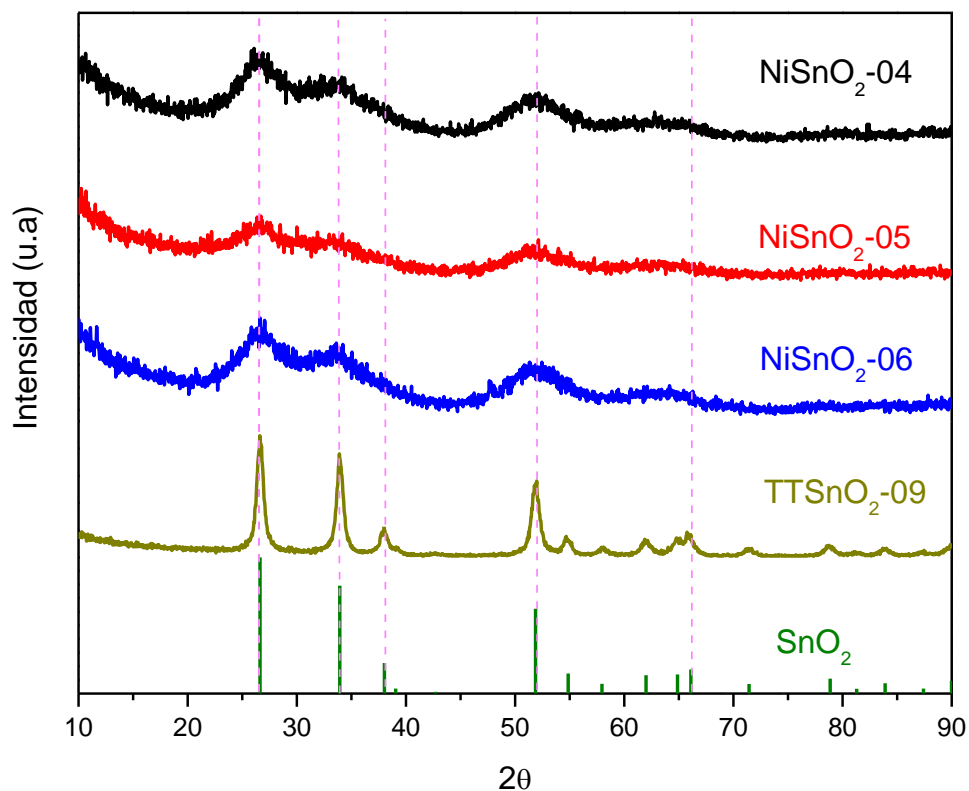


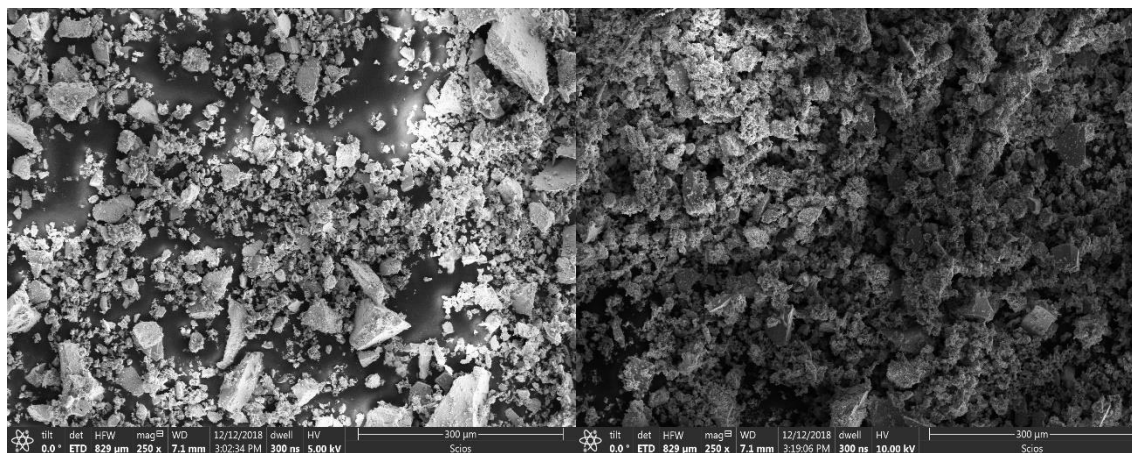
Figura 29. Análisis DRX de SnO₂ decorado con 5, 10 y 15 mg de Ni y SnO₂ con tratamiento térmico.

3.6.4 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Espectro de Dispersión de Energía (EDS).

La morfología y las microestructuras de los fotocatalizadores preparados se estudiaron mediante análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 30 se muestran las imágenes SEM de SnO₂ y SnO₂ decorado con Ni, con y sin tratamiento en microondas.

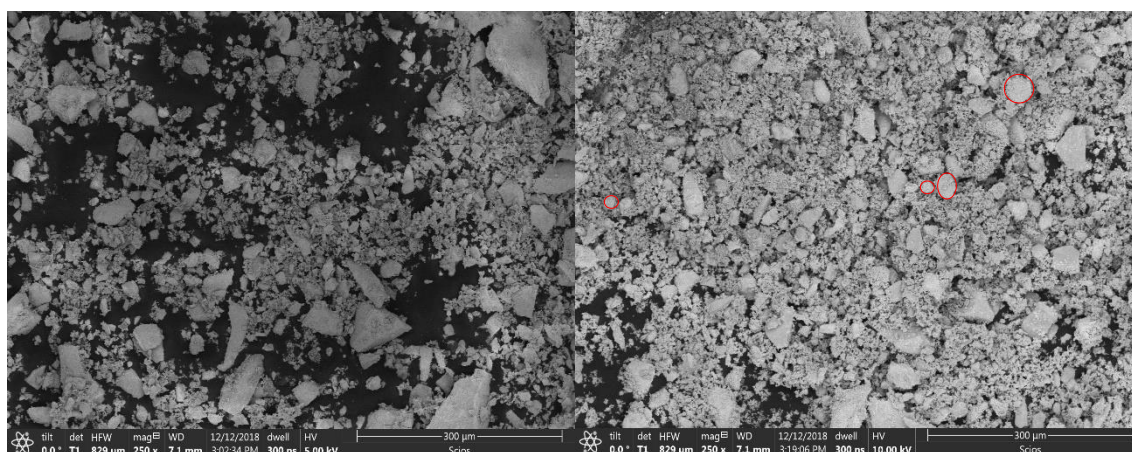
Como se observa en la Figura 30, al incorporar Ni a la superficie del SnO₂ se presentan pequeños agregados de forma irregular y no homogéneos. Al aplicar un tratamiento con microondas, se observa una disminución del tamaño de las estructuras, así como un aumento en su homogeneidad. Existen diferentes

morfologías de los cristales, así como diferentes tamaños de grano, se observa que, al disminuir el tamaño de la partícula la morfología tiende a volverse casi esférica.



(a) Ni-SnO₂-04

(c) MNI-SnO₂-10

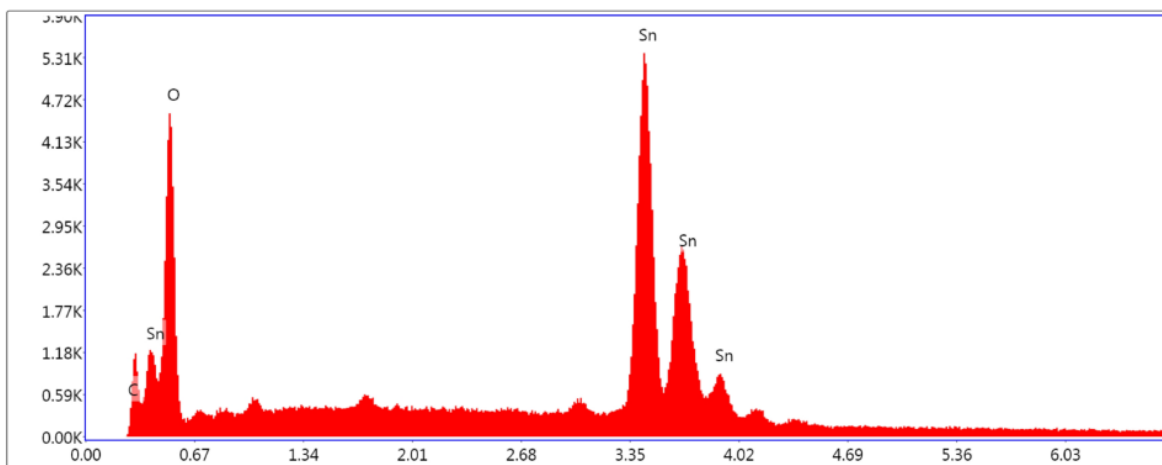


(b) Ni-SnO₂-05

(d) MNI-SnO₂-11

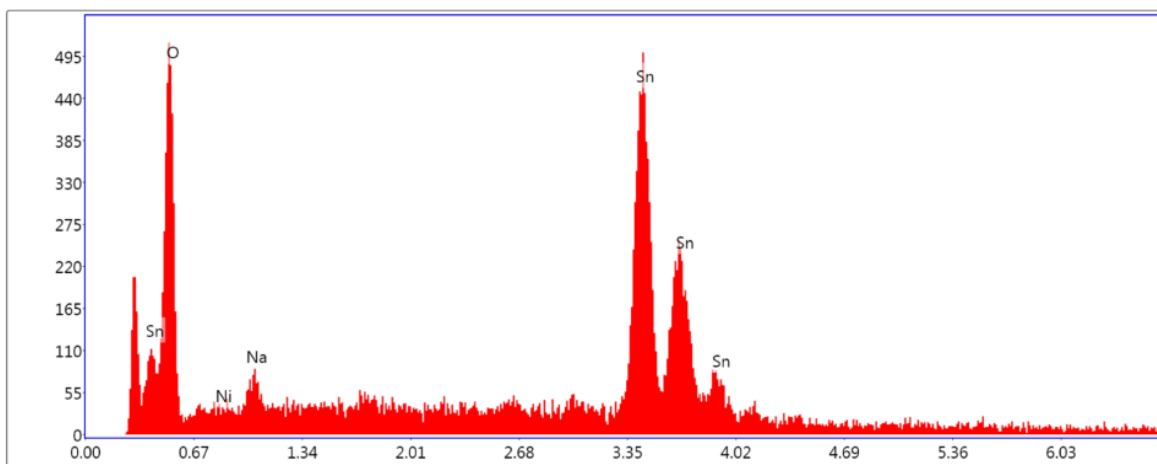
Figura 30. Imágenes SEM de SnO₂ decorado con (a) 5 mg y (b) 10 mg de Ni y SnO₂ decorado con (c) 5 mg y (d) 10 mg de Ni asistidos con tratamiento en microondas.

Para confirmar la presencia de elementos deseados en los fotocatalizadores sintetizados se realizó un análisis con espectro de dispersión de energía de rayos-X (EDS), los cuales se muestran en la Figura 31 y Figura 32.



Lsec: 97.8 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Figura 31. Análisis EDS de SnO_2 .



Lsec: 99.8 0 Cnts 0.000 keV Det: Octane Plus Det

Figura 32. Análisis EDS de SnO_2 decorado con Ni.

Los análisis EDS confirman la presencia de elementos deseados tanto en SnO_2 y SnO_2 decorado con Ni. En la Figura 31 se observa que el fotocatalizador sintetizado consiste principalmente en oxígeno (O) y estaño (Sn), siendo el Sn el pico más prominente. Sin embargo, se observa una impureza que corresponde al pico característico del carbono (C), la cual se puede atribuir a una adsorción del disolvente 2-propanol en la superficie del material que no se pudo desorber con los enjuagues con agua tridestilada. En la Figura 32 se observan los picos correspondientes al oxígeno (O), estaño (Sn) y níquel (Ni), lo que confirma la

obtención del fotocatalizador de SnO₂ decorado con Ni, pero también se observa un pico de elemento no deseado, sodio (Na), el cual se atribuye a una incorporación de NaOH durante la síntesis del fotocatalizador.

Además de los elementos mencionados, no se presentan otros picos característicos de elementos no deseados en las muestras. Los porcentajes en peso correspondientes al SnO₂ y SnO₂ decorado con Ni se presentan en la Tabla 10 y la Tabla 11, respectivamente.

Tabla 10. Porcentaje atómico de SnO₂.

Elemento	% atómico
Sn	48.53
O	43.03
C	8.39
Total	100

Tabla 11. Porcentaje atómico de SnO₂ decorado con Ni.

Elemento	% atómico
Sn	46.43
O	48.35
Ni	0.49
Na	4.73
Total	100

3.7 Degradación fotocatalítica

Los espectros de absorción UV-Vis para los experimentos de degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando diferentes fotocatalizadores de SnO₂ se presentan en las siguientes figuras. Las gráficas describen la degradación fotocatalítica del colorante bajo irradiación de luz ultravioleta-visible con respecto al tiempo.

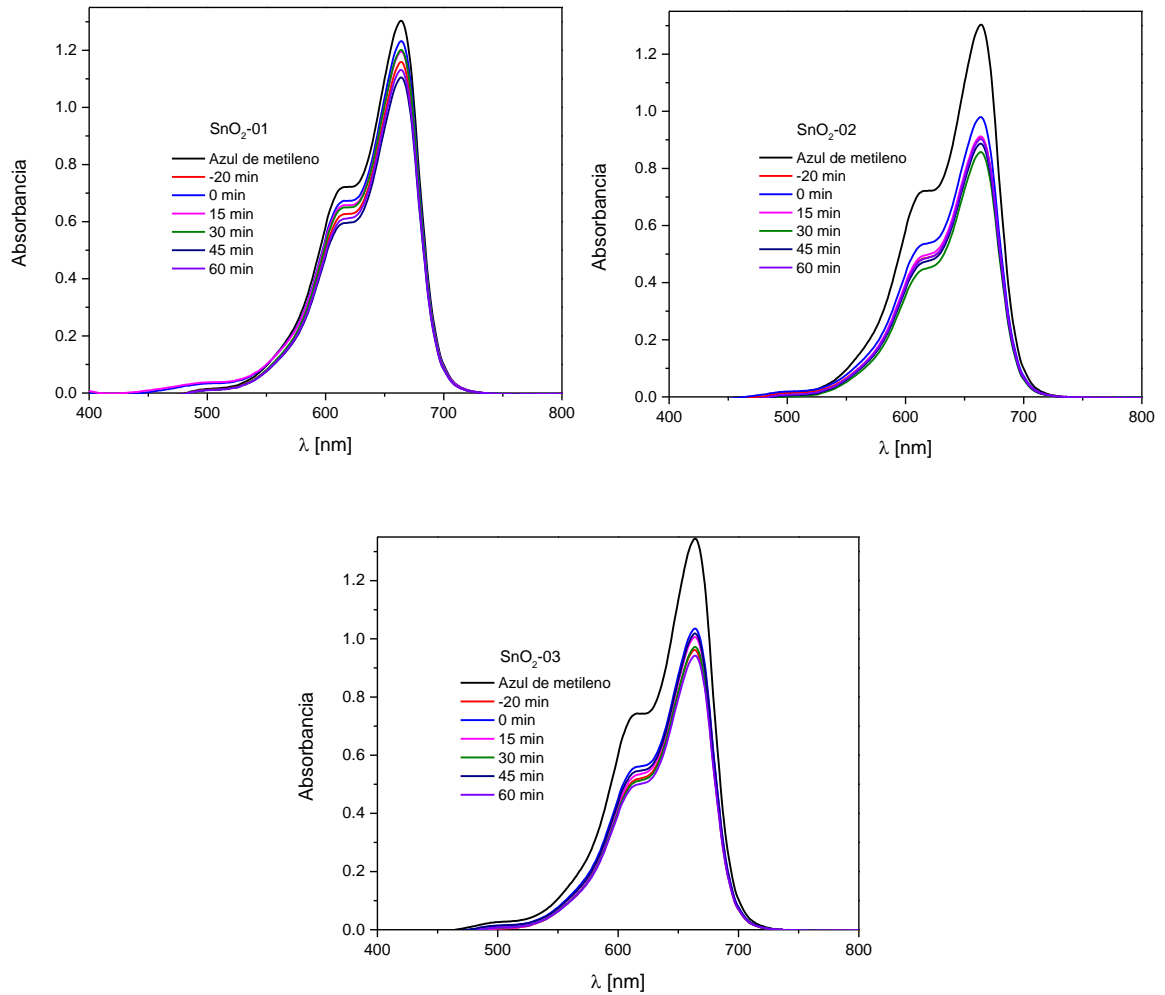


Figura 33. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO₂.

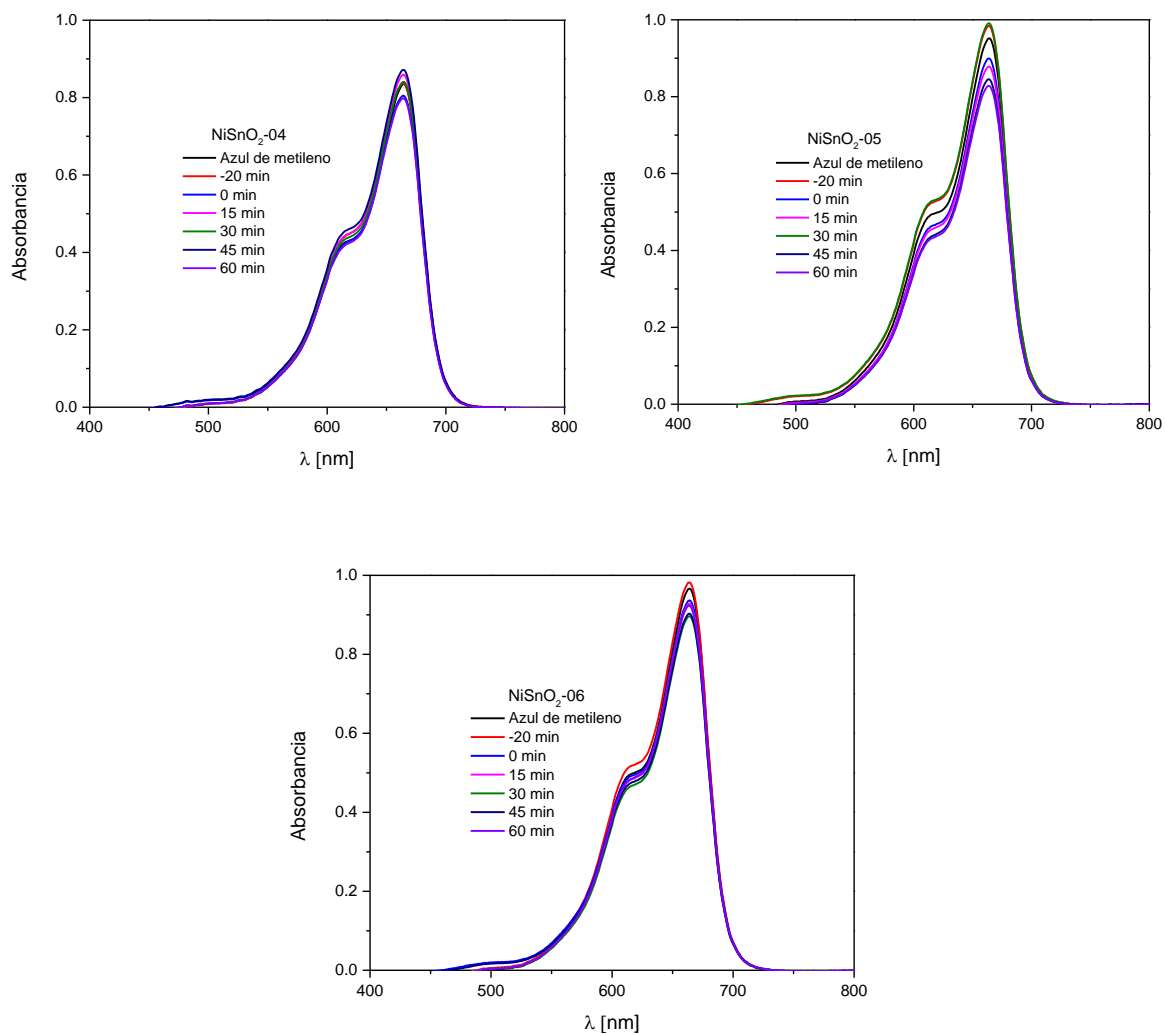


Figura 34. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO₂ decorado con diferentes cantidades de Ni.

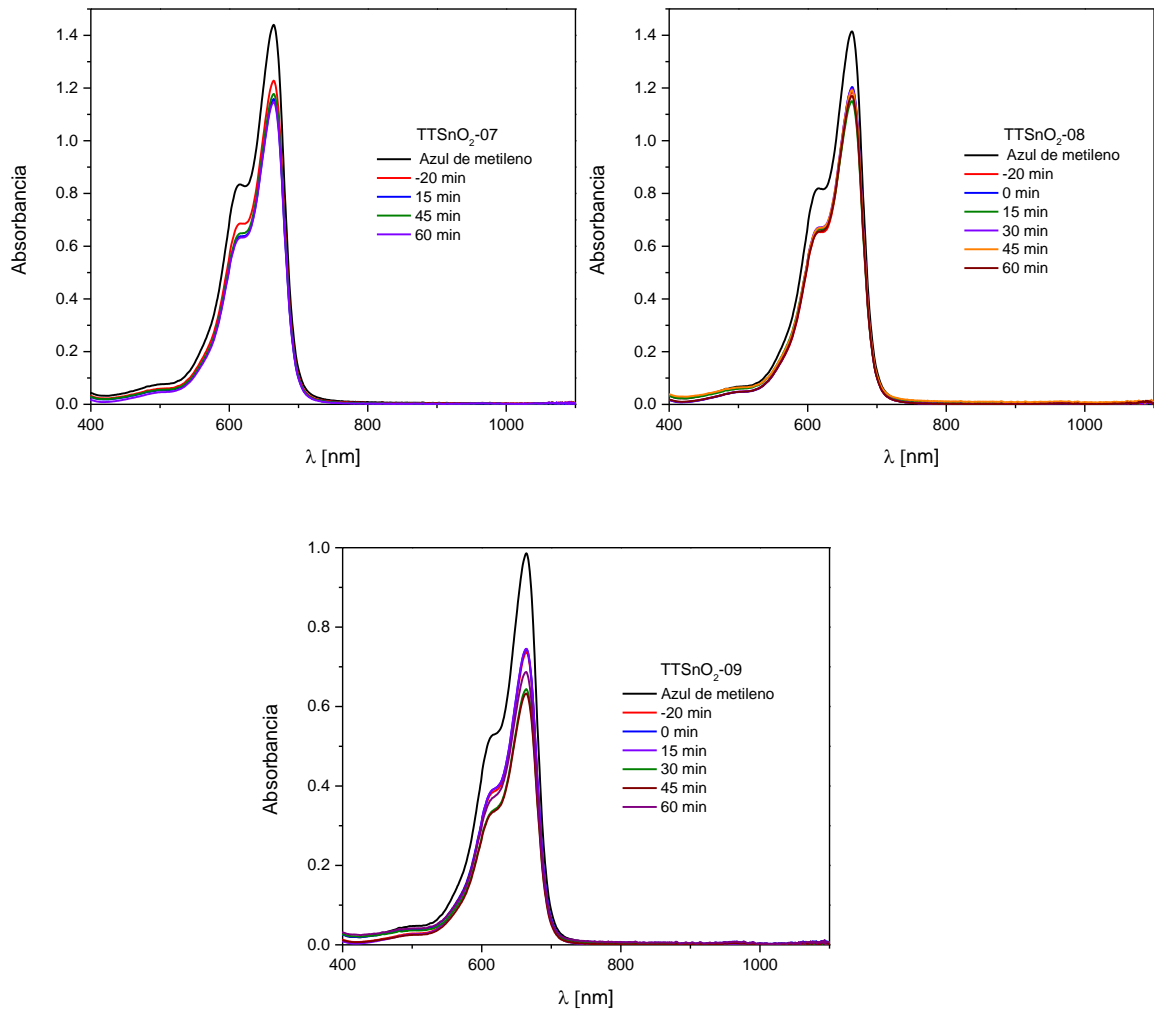


Figura 35. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO₂ con tratamiento térmico.

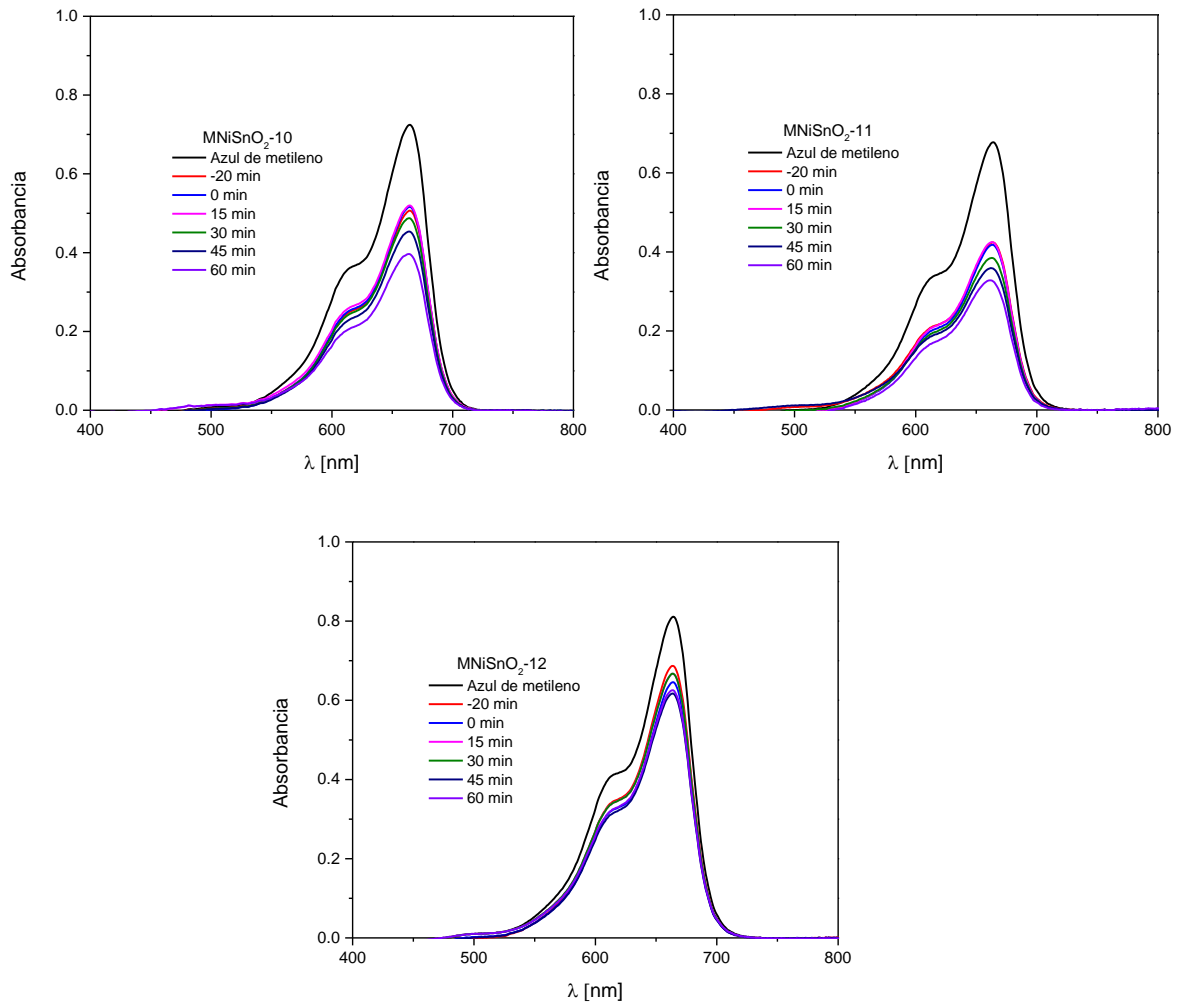


Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis, sin normalizar, con respecto al tiempo durante la degradación fotocatalítica de azul de metileno en presencia de SnO₂ decorado con diferentes cantidades de Ni y asistido con tratamiento en microondas.

Como se puede observar en la **Error! Reference source not found.**, el fotocatalizador SnO₂-01 presenta una degradación considerable, pero en el espectro de absorción de las muestras SnO₂-02 y 03 se observa que el pico de absorción principal de azul de metileno ($\lambda=664$ nm) disminuye y las muestras presentan un porcentaje de adsorción de colorante apreciable. Se puede ver en la **Error! Reference source not found.** que cuando se incorpora Ni a la superficie del SnO₂ disminuye considerablemente la adsorción del colorante en el fotocatalizador, pero en el caso particular cuando se emplea el fotocatalizador NiSnO₂-05, se hace

evidente la degradación de azul de metileno, aunque en un pequeño porcentaje (20% aproximadamente). Además, en la **Error! Reference source not found.** se observa que al dar tratamiento térmico a los fotocatalizadores se mejora la adsorción, especialmente en el fotocatalizador TTSnO₂-09.

Sin embargo, cuando se obtiene el fotocatalizador decorado con Ni y asistido con tratamiento en microondas (serie MNiSnO₂), se vuelve a obtener un porcentaje de adsorción del colorante apreciable como se observa en la **Error! Reference source not found.** y también actividad fotocatalítica con un 20% aproximadamente de degradación de azul de metileno empleando como fotocatalizador al material MNiSnO₂-10, lo cual se puede asociar con un tamaño de partícula más uniforme y de menor tamaño, lo que confirma los resultados obtenidos con el análisis SEM, comparado con el material sin tratamiento en microondas.

La figura 37 muestra un resumen de lo obtenido hasta aquí. Como se observa, al incorporar Ni a la superficie del SnO₂ disminuye su capacidad de adsorción, la cual aumenta al dar tratamiento en microondas. El fotocatalizador de SnO₂ decorado con Ni y asistido con tratamiento en microondas presenta el mayor porcentaje de eliminación de azul de metileno con el 52%, seguido del SnO₂ con un 36% de remoción total y al final el SnO₂ decorado con Ni con sólo el 17%. No hay que perder de vista que en la eliminación total de azul de metileno se están considerando dos factores, la adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador y la degradación de azul de metileno debido a la actividad fotocatalítica del material.

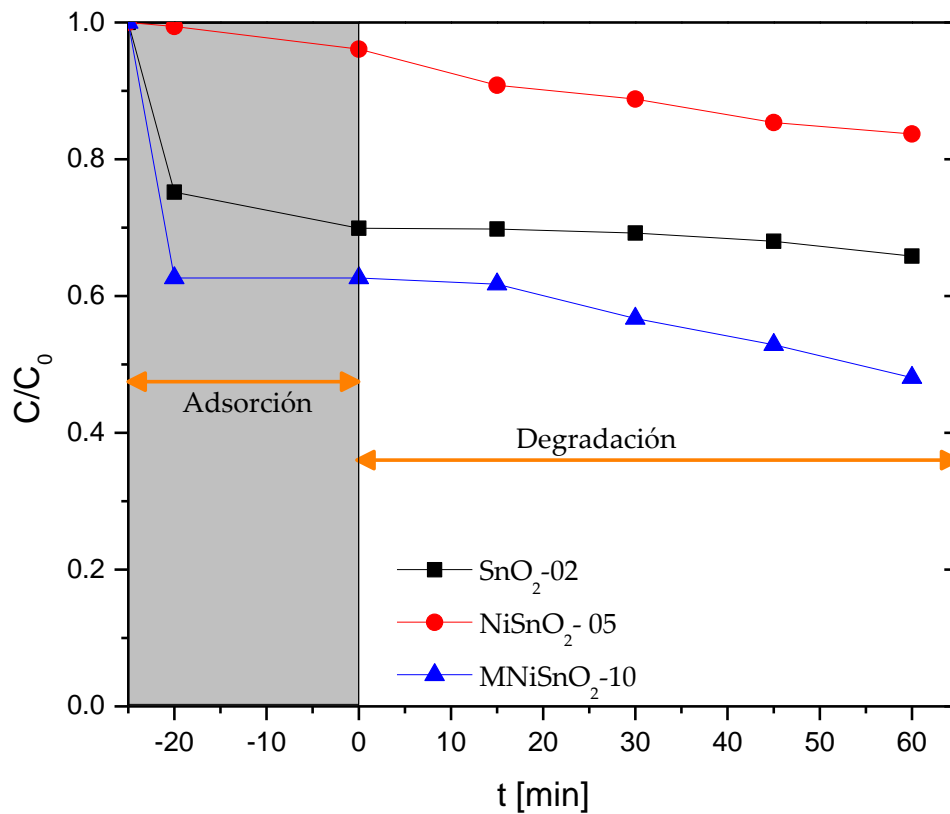


Figura 37. Comparación de la eliminación de azul de metileno empleando los diferentes fotocatalizadores sintetizados.

En la **Error! Reference source not found.** se compara la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados. Como se observa en la Figura 38, la incorporación de Ni a la superficie del fotocatalizador mejora la actividad fotocatalítica del SnO_2 en un 7% aproximadamente, pero al dar tratamiento en microondas, la actividad fotocatalítica del SnO_2 mejora hasta en un 18%.

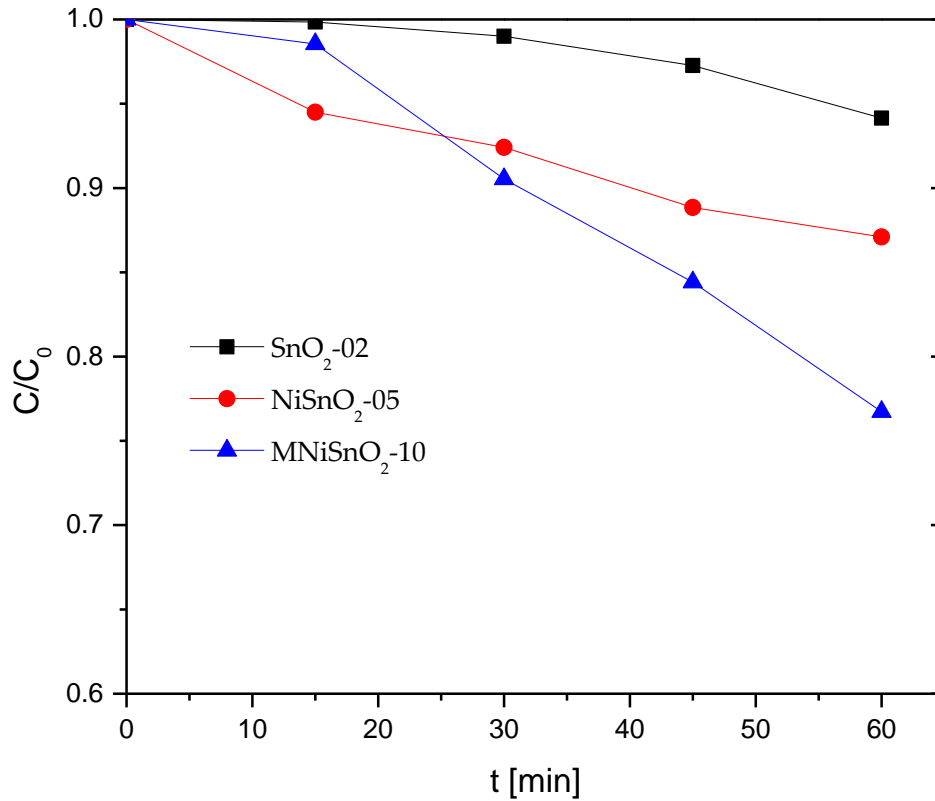


Figura 38. Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Hasta aquí, el análisis de la actividad fotocatalítica de los materiales se ha centrado en la disminución de la intensidad del pico de absorción máxima del azul de metileno situado en 664 nm. Sin embargo, al analizar el espectro de absorción en un rango de longitud de onda de 200-800 nm se encontró un pico de absorción que no está asociado al azul de metileno, como lo muestra la **Error! Reference source not found.**

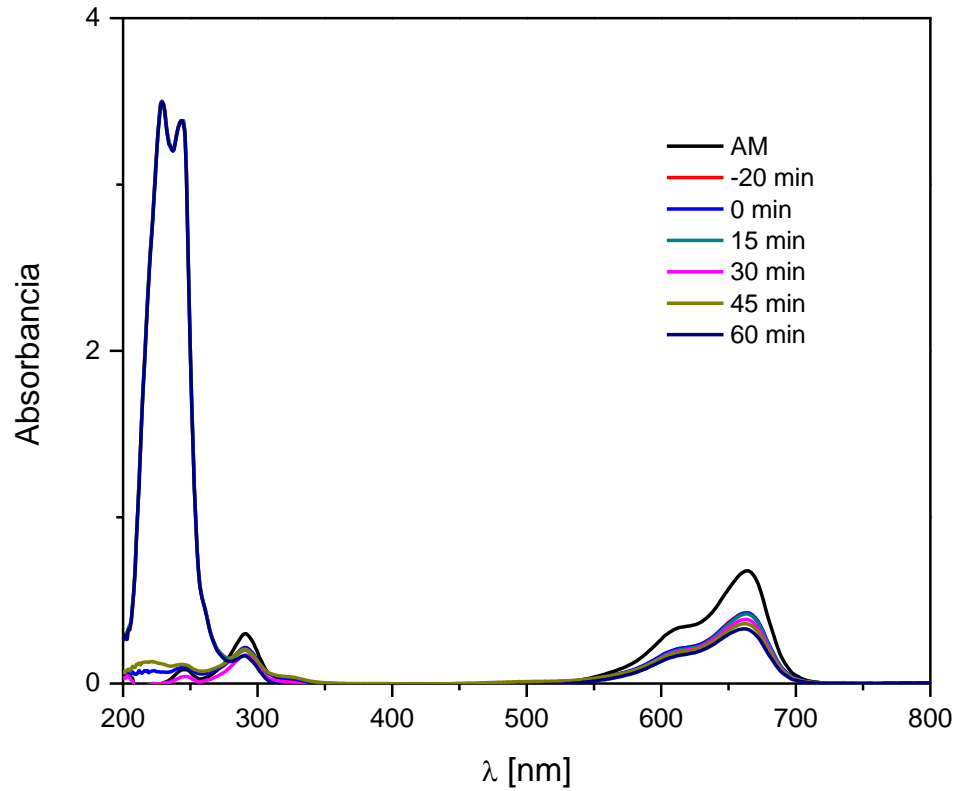


Figura 39. Espectro de absorción temporal de las pruebas fotocatalíticas.

La característica que presenta este pico de absorción es que sólo aparece para las muestras tomadas en los tiempos: -20, 0 y 15 minutos. Esto nos llevó a pensar que durante la dispersión del fotocatalizador (la cual se lleva en un baño ultrasónico), se estaban resuspendiendo partículas muy pequeñas de fotocatalizador que no precipitaban (nanopartículas), por lo que se propuso reproducir el proceso de resuspensión antes de llevar a cabo las pruebas de degradación.

Como se mencionó anteriormente, en la síntesis de los fotocatalizadores de SnO₂ decorados con Ni, mediante el reactivo primario nitrato de níquel ((Ni(NO₃)₂), en el

proceso de lavado del material, el fotocatalizador no decantó, quedando suspendido en agua tridestilada, por lo que, se supone que el material no precipita debido a que

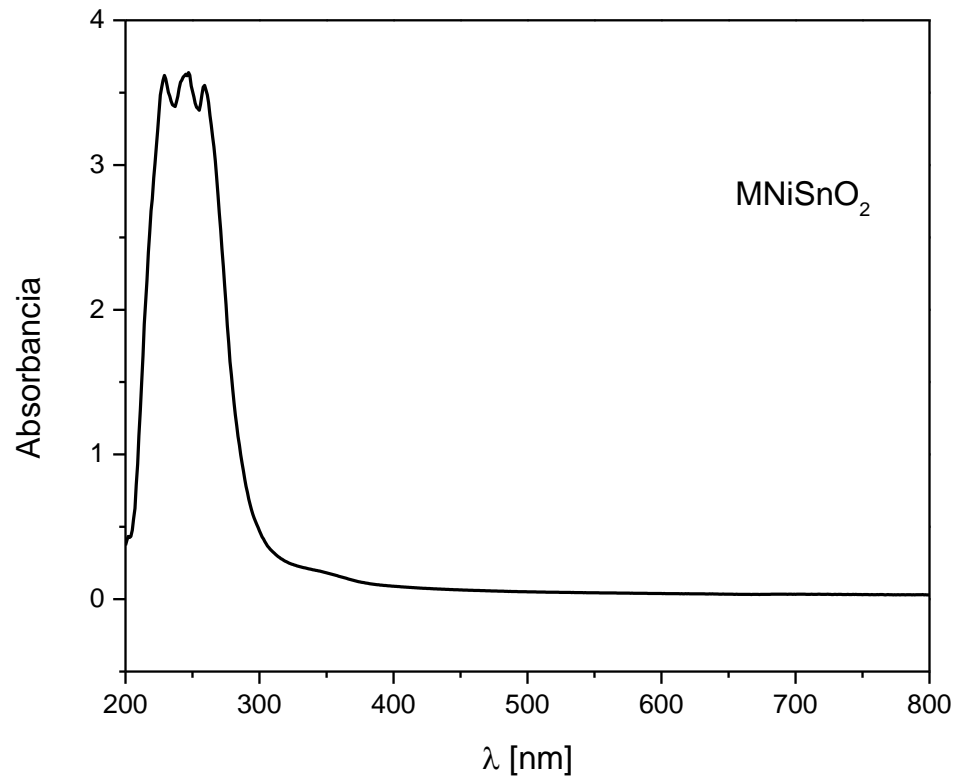


Figura 40. Espectro de absorción de las partículas re-suspendidas del fotocatalizador sintetizado.

el tamaño de partícula es muy pequeño; se realizó un análisis en el espectrofotómetro, el espectro obtenido se muestra en la figura 40.

Como se observa, al comparar las gráficas de la Figura 39 y Figura 40, se encuentra buena correspondencia en el pico de absorción en el rango de 200-280 nm, por lo que se puede atribuir, de acuerdo con la literatura, a nanopartículas del fotocatalizador sintetizado. (Körösi, y otros, 2005)

En un primer experimento de fotocatalisis homogénea se realiza con la disolución de SnO₂ decorado con 10 mg de Ni(NO₃)₂, después de 3 ciclos de 10 minutos en

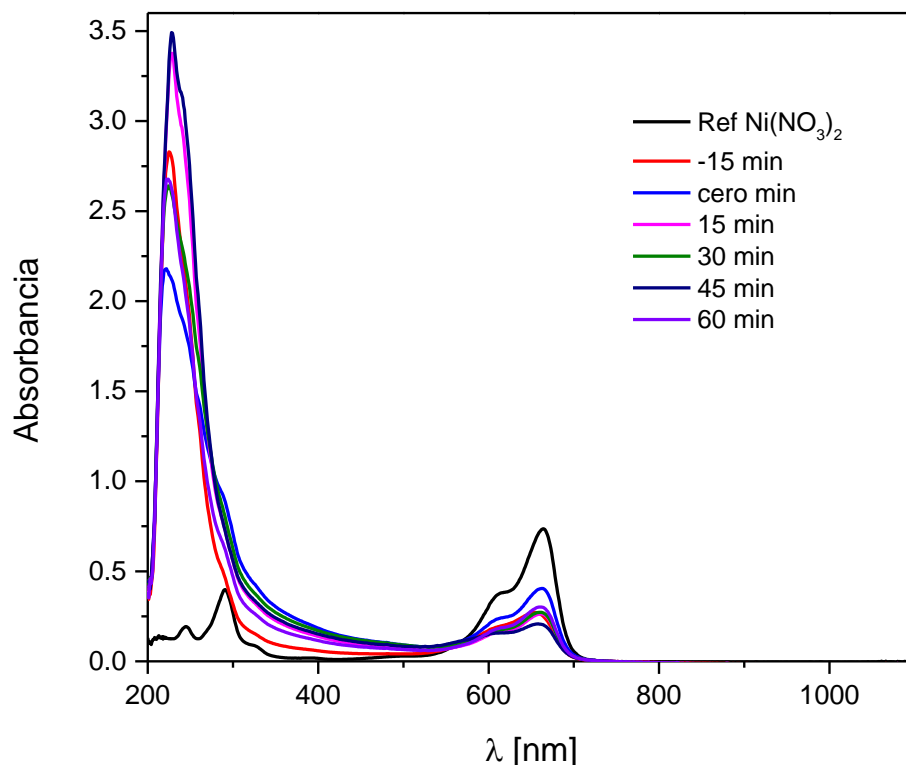


Figura 41. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO₂ decorado con Ni.

centrífuga. Se emplean 50 mL de disolución de azul de metileno con una concentración de 10 ppm y 20 mL de disolución del fotocatalizador suspendido. El espectro de absorción UV-vis se presenta en la **Error! Reference source not found.**, como se observa, no hay una degradación significativa, sin embargo, la adsorción del colorante es apreciable.

El segundo experimento se realiza con la disolución de SnO₂ decorado con 10 mg de Ni(NO₃)₂, después de 6 ciclos de 10 minutos en centrífuga, debido a que con los 3 primeros ciclos el fotocatalizador precipitó ligeramente y se retiró, sin embargo el material suspendido era significativo.

Se emplean 50 mL de disolución de azul de metileno a 10 ppm y 50 mL de disolución del fotocatalizador suspendido. El espectro de absorción UV-Vis se muestra en la **Error! Reference source not found.** Se observa que la adsorción del colorante aumentó, pero la degradación del colorante es prácticamente nula.

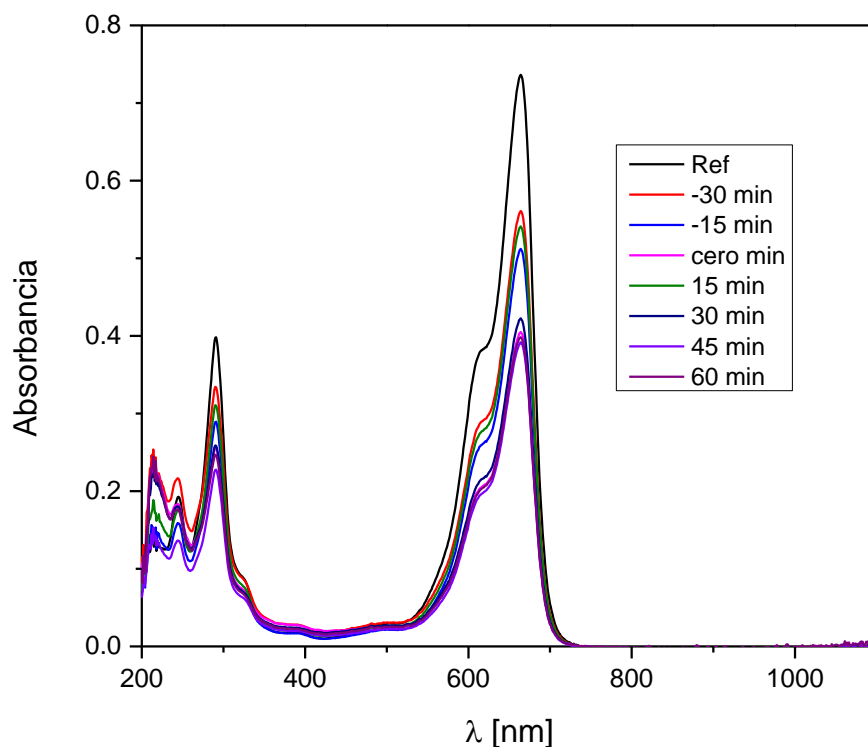


Figura 42. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO_2 decorado con Ni.

El tercer experimento mediante fotocatalisis homogénea se realizó con 35 mL de disolución de azul de metileno a 10 ppm y 35 mL de disolución de SnO_2 decorado con Ni.

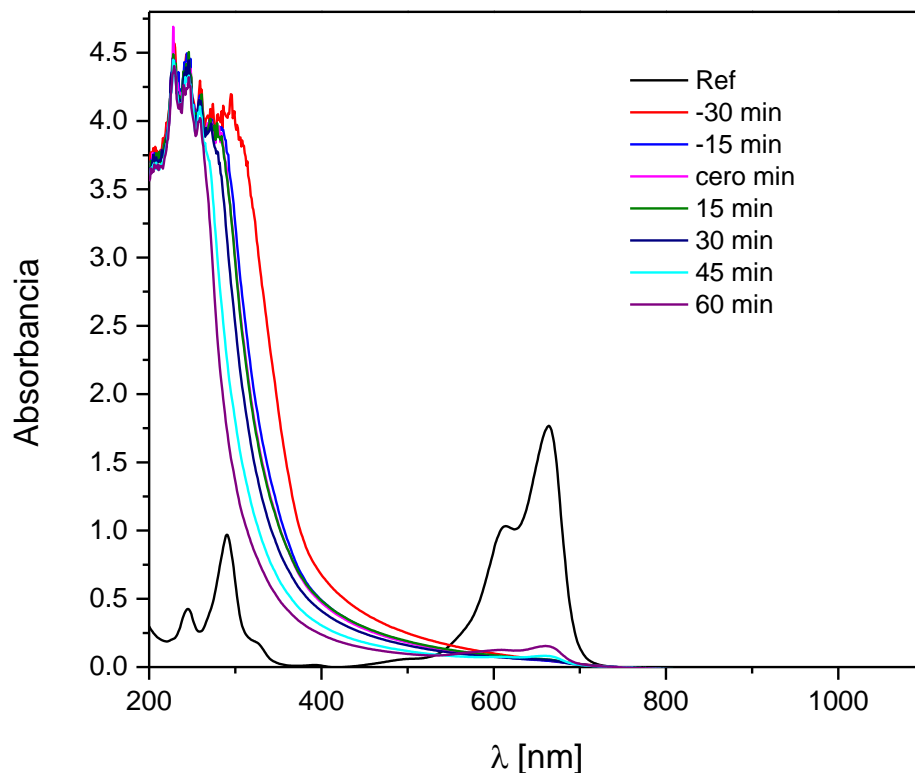


Figura 43. Degradación de azul de metileno empleando nanopartículas de SnO₂ decorado con Ni.

En la **Error! Reference source not found.** se presenta el espectro de absorción UV-Vis, se observa un alto porcentaje de adsorción del colorante inmediatamente después de agregar el fotocatalizador, disminuyendo el pico de absorción más significativo del azul de metileno ($\lambda=664$ nm) drásticamente desde el primer minuto en oscuridad, la disminución de la intensidad del azul de metileno de la mezcla se observa en la Figura 44. Sin embargo, debido a que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactivo, en este caso, debido a que la concentración de azul de metileno disminuye rápidamente, cuando la suspensión del colorante se irradia para comenzar el proceso fotocatalítico, no se logra apreciar el proceso de degradación y pareciera que el porcentaje de degradación es prácticamente nulo.



Figura 44. Disolución de azul de metileno durante y al final del proceso de degradación con nanopartículas de SnO_2 decorado con Ni.

Con el fin de poder apreciar de mejor manera el proceso de degradación de azul de metileno, se plantea un experimento donde se tenga una cantidad relativamente pequeña de fotocatalizador para evitar que la concentración del azul de metileno, debido a los procesos de adsorción, disminuya rápidamente. En el último experimento se degrada una mezcla conformada con 60 mL de azul de metileno a 10 ppm y 10 mL de disolución de fotocatalizador suspendido, se modifica el intervalo de tiempo para tomar las alícuotas cada 3 minutos hasta transcurridos 15 minutos del encendido de las lámparas. El espectro de absorción UV-Vis se muestra en la **Error! Reference source not found.** Se observa que el fotocatalizador adsorbe rápida y significativamente el colorante durante los 30 minutos en obscuridad y transcurrido este tiempo, la degradación comienza a avanzar gradualmente con respecto al tiempo, siendo 60 y 10 mL de disolución de azul de metileno y fotocatalizador, respectivamente, las cantidades óptimas para dar un seguimiento al proceso de degradación de azul de metileno mediante fotocátalisis homogénea.

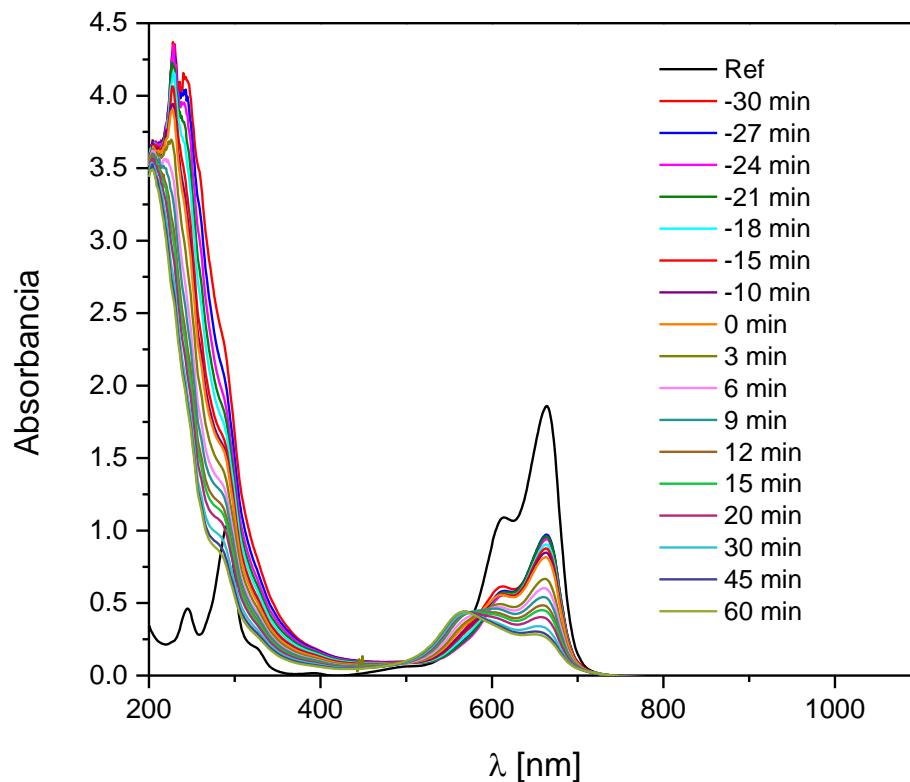


Figura 45. Seguimiento detallado del proceso de degradación de azul de metileno con nanopartículas de SnO₂ decoradas con Ni.

Como se puede observar en la Figura 45, al colocar una cantidad mínima de fotocatalizador, la reacción de degradación del azul de metileno ocurre lentamente y es posible darle seguimiento. En esta figura observamos que a pesar de que el fotocatalizador está en pequeña cantidad, aún el porcentaje de adsorción del colorante es grande, pues de manera casi instantánea absorbe el 48% y después de 30 min ha adsorbido el 56 %. Respecto a la degradación, en 60 min alcanza un porcentaje de eliminación de azul de metileno del 68%. Por lo tanto, la remoción total del azul de metileno (adsorción más degradación) es del 86%. Algo interesante de la Figura 45 es que durante el proceso fotocatalítico al que está sometido el azul

de metileno, se observa la aparición de un pico alrededor de los 567 nm. Esto indica la aparición de un subproducto de la reacción de degradación del azul de metileno. Desafortunadamente no se logró identificar este compuesto, pero Houas et al. muestran una ruta de degradación del azul de metileno, lo cual es de gran ayuda para futuros proyectos.

Conclusiones

Los resultados en este trabajo han dado lugar a las siguientes conclusiones:

Los fotocatalizadores de SnO₂ fueron sintetizados exitosamente.

De acuerdo con la técnica de caracterización DRX, la red del SnO₂ no se modificó al agregar el metal a la superficie del fotocatalizador por lo que se propone la obtención de SnO₂ decorado con Ni, sin embargo, se plantea dar un seguimiento a la caracterización de las muestras mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión en trabajos futuros para comprobar la obtención del material.

SnO₂ asistido con tratamiento térmico a 500°C durante 3 horas y SnO₂ decorado con Ni asistido con tratamiento en microondas fueron sintetizados exitosamente.

La actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos se evaluó mediante la degradación del colorante azul de metileno. Se realizaron estudios de comparación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales, los resultados mostraron que el decorar con el metal de transición (Ni) la superficie del fotocatalizador y someterlo a tratamiento en microondas las propiedades de adsorción y degradación del colorante mejoran considerablemente, lo que se atribuye a una mayor uniformidad y disminución del tamaño de partícula. Por lo tanto, se propone que al decorar el SnO₂ con Ni, hay un corrimiento en la activación del fotocatalizador hacia la luz visible y se reduce la recombinación de los pares e⁻/h⁺, lo que promueve la mejora en la fotoactividad y estabilidad del fotocatalizador.

Este trabajo demuestra que, al dar tratamiento asistido con microondas al SnO₂ decorado con Ni, las propiedades fotocatalíticas mejoran considerablemente con respecto a la ruta tradicional de síntesis de SnO₂ (tratamiento térmico), aunado a esto, se espera una mejora en el costo del material debido a la reducción del tiempo de tratamiento, 5 minutos en microondas contra 3 horas en tratamiento térmico.

De las pruebas de fotocatalisis homogénea, al obtener un material suspendido y lograr una adsorción del colorante significativa, gradual y estable, se considera que

nanopartículas de SnO₂ decorado con Ni fueron sintetizadas y se propone dar seguimiento a la investigación en trabajos futuros.

El desarrollo de este trabajo de investigación se propone como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales, principalmente en la eliminación de compuestos orgánicos debido a la eficiencia lograda y a la creciente necesidad de nuevas rutas de tratamiento de recursos hídricos.

Bibliografía

- Abdi, M. H., & Ibrahim, N. B. (2019). Microstructure, electrical and magnetic properties of nickel doped tin oxide film prepared by a sol – gel method followed by a nitrogen annealing process. *Physica B: Physics of Condensed Matter*.
- Aguirre, G. E., & Pauker, C. F. (2016). *Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azoicos con el uso de dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zin (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos*. Escuela Politécnica Nacional, Facultad de ingeniería química y agroindustria. Quito: Researchgate. doi:10.13140/RG.2.2.10067.27689
- Al-Hamdia, A. M., Rinner, U., & Sillanpää, M. (2017). Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment:A review. (I. o. Engineers, Ed.) *Process Safety and Environmental Protection, 1(7)*, 190–205. Recuperado el Octubre de 2019
- Ali, M. B., F. B.-B., Sieber, B., Elhouichet, H., Addad, A., Boussekey, L., & Férid, M. (2016). Preparation and characterization of Ni-doped ZnOeSnO₂ nanocomposites: Application in photocatalysis. *Superlattices and Microstructures, 91*, 225e237.
- Amenta, R., & Amenta, S. (2017). *Photocatalysis. Principles and Applications*. (C. Press, Ed.) Boca Ratón: Taylor & Francis Group. Recuperado el Octubre de 2019
- Beltrán, A. C., Luque, P. A., Gálvez, H. E., Ortiz, R. A., Macías, A. H., Oliva, A., . . . Beltrán, C. G. (2018). Titanium butoxide molar ratio effect in the TiO₂nanoparticles size and methylene blue degradation. *Optik, 157*, 890–894. Recuperado el Enero de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.185>
- Brown, T. L. (2004). *Química. La ciencia central* (Vol. Novena edición). México: PEARSON EDUCACIÓN.

- CEMDA. (2006). Agua en México: lo que todos y todas debemos saber. (1). (C. M. Ambiental, Ed., & F. p. Ambiental, Recopilador) México: Centro Virtual de Información del Agua. Recuperado el Octubre de 2019, de www.agua.org.mx
- Chatterjee, S. G., Dey, S., Samanta, D., Santra, S., Chatterjee, S., Guha, P. K., & Chakraborty, A. K. (2018). Near room temperature sensing of nitric oxide using SnO₂/Ni-Nidecorated. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 20162–20171. Recuperado el Octubre de 2020, de <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0149-z>
- Chen, H., Ding, L., Sun, W., Jiang, Q., Hu, J., & Li, J. (17 de Junio de 2015). Synthesis and characterization of Ni doped SnO₂ microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Royal Society of Chemistry*, 5, 56401–56409. Recuperado el Enero de 2020
- CONAGUA. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. Subdirección General de Planeación. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Recuperado el Octubre de 2019, de http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf
- Djamil, R., Aicha, K., Salma, K., & Benzitouni, S. (2016). Structural, morphological and optical properties of Nickel-doped SnO₂ nanostructure materials prepared by the sol–gel method under different heat treatments. *International Semiconductor Conference* (págs. 169-172). CAS. Recuperado el Octubre de 2019
- EPA. (1998). *Handbook Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Cincinnati, Ohio: Environmental Protection Agency. Recuperado el Octubre de 2019
- Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2016). *Nanomaterials for wastewater remediation*. (Elsevier, Ed.) Elsevier. Recuperado el Octubre de 2018
- Geraldo, V., Scalvia, L. V., Lisboa-Filhoa, P. N., & Morilla-Santos, C. (2006). Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films,

- deposited via sol–gel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 1410–1415. Recuperado el Octubre de 2019
- Gholami, M., Shirzad-Siboni, M., & Yang, J.-K. (12 de Enero de 2016). Application of Ni-doped ZnO rods for the degradation of an azo dye from aqueous solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 812–822. Recuperado el Enero de 2020
- Gilabert, E. J. (2003). *Química Textil. Tomo II. Materias colorantes* (Primera ed.). (U. P. Valencia, Ed.) Valencia. Recuperado el 2019 de Octubre
- Hernandez, A. G. (2018). *Estudio de la factibilidad del uso de arcillas de la provincia de Chimborazo para la remoción de colorantes en efluentes de la industria téxtil*. Proyecto de Investigación, Escuela superior politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba. Recuperado el 2019 de Octubre
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145–157. Recuperado el Agosto de 2020
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R., & Tchobanoglous, G. (2017). *Principios de tratamiento del agua*. México D.F: Cengage Learning. Recuperado el 2018 de Octubre
- Inderan, V., Arafat, M. M., Kumar, S., Haseeb, A. S., Jiang, Z.-T., Altarawneh, M., & Lee, H. L. (8 de Junio de 2017). Study of structural properties and defects of Ni-doped SnO₂ nanorods as ethanol gas sensors. *Nanotechnology*, 28(26). Recuperado el Enero de 2020
- Jayakumar, G., Irudayaraj, A. A., & Raj, A. D. (2017). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Nickel Oxide Nanoparticles. (ScienceDirect, Ed.) *Materials Today: Proceedings*, 4, 11690–11695. Recuperado el Octubre de 2019

- Kar, A., Olszówka, J., Sain, S., Sloman, S.-R. I., Montes, O., Fernández, A., . . . Wheatley, A. E. (2019). Morphological effects on the photocatalytic properties of SnO₂ nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 810.
- Koole, R., Groeneveld, E., Vanmaekelbergh, D., Meijerink, A., & Donegá, C. d. (2014). Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. En C. d. Donegá, *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* (Vol. XII, págs. 14-51). Springer. doi:10.1007/978-3-662-44823-6
- Körösi, L., Papp, S., Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F., & Dékány, I. (2005). Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO₂·nH₂O. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 268, 147–154. doi:doi:10.1016/j.colsurfa.2005.05.074
- Lei, Y., Hu, J., Zhang, Z., Ouyang, Z., Jiang, Z., & Lin, Y. (2019). Photoelectric properties of SnO₂ decorated by graphene quantum dots. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 102. Recuperado el Octubre de 2019
- Mani, R., Vivekanandan, K., & Jegatheesan, A. (2018). High performance photocatalytic activity of pure and Ni doped SnO₂ nanoparticles by a facile wet chemical route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 6308–6315. Recuperado el Octubre de 2019
- Naciones Unidas. (2015). Recuperado el Octubre de 2019, de Construyendo nuestro futuro juntos: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/population/index.html>
- Palacios, E. M., Sánchez, J. V., & Segundo, C. T. (Noviembre de 2017). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Inventio, la génesis de la cultura universitaria en Morelos*, 13(31), 35-42. Recuperado el Octubre de 2019

- Pascariu, P., Airinei, A., Grigoras, M., Fifere, N., Sacarescu, L., Lupu, N., & Stoleriu, L. (2016). Structural, optical and magnetic properties of Ni doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 668, 65-72. Recuperado el Octubre de 2019
- Peña, M. E., Ducci, J., & Zamora, V. (Mayo de 2013). Tratamiento de aguas residuales en México. México: Banco Interamericano de Desarrollo. Recuperado el Octubre de 2019
- Periathai, R. S., Abarna, S., Hirankumar, G., Jeyakumaran, N., & Prithivikumaran, N. (2017). Effect of pH on the electrical properties and conducting mechanism of SnO₂ nanoparticles. *Physica B*, 509, 62–69. Recuperado el Octubre de 2019
- Ragupathy, S., & Sathya, T. (2018). Photocatalytic decolourization of brilliant green by Ni doped SnO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 8710–8719. Recuperado el Octubre de 2019, de <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8886-6>
- Ramírez, C. A. (2011). *Avances en impacto tecnología y toxicología ambiental*. (U. A. Hidalgo, Ed.) Pachuca, Hidalgo, México. Recuperado el 2019 de Octubre
- Rashad, M. M., Ismail, A. A., Osama, I., Ibrahim, I. A., & Kandil, A.-H. T. (2014). Decomposition of Methylene Blue on Transition Metals Doped SnO₂ Nanoparticles. *Clean Soil Air Water*, 42(5), 657–663. doi:10.1002/clen.201300032
- Roy, S., Luitel, H., & Sanyal, D. (2019). Magnetic properties of transition metal doped SnO₂: A detailed theoretical study. *Computational Condensed Matter*, 21, 2352-2143. Recuperado el Octubre de 2019
- Sánchez, M. B., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., & Valle, P. (Diciembre de 2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil.

- (U. d. Porres, Ed.) *Campus*, XXIII(26), 129-144. Recuperado el Noviembre de 2019, de <https://doi.org/10.24265/campus.2018.v23n26.03>
- Seeger, K. (1999). *Semiconductor Physics* (Séptima ed.). Vienna, Austria: Springer. Recuperado el Octubre de 2019
- Smith, A. M., & Nie, S. (Febrero de 2010). Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *American Chemical Society*, 43(2), 190-200. Recuperado el Octubre de 2019
- Sukriti, P. C. (2019). Effect of pH values on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ nanostructures. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 181, 768–778. Recuperado el Octubre de 2019
- Suresh, S. (2013). Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. *Nanoscience and Nanotechnology*, 3(3), 62-74. doi:10.5923/j.nn.20130303.06
- Talinungsang, Purkayastha, D. D., & Krishna, M. G. (2018). Dopant controlled photoinduced hydrophilicity and photocatalytic activity of SnO₂ thin films. *Applied Surface Science*, 447, 724–731. Recuperado el Febrero de 2020, de <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.028>
- UNESCO. (2009). *El agua: un mundo en constante cambio*. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos. Recuperado el Octubre de 2019
- UNESCO. (2012). *The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk (Vol. 1), Knowledge Base (Vol. 2) and Facing the Challenges (Vol. 3)*. UN Water. Francia: Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. Recuperado el Octubre de 2019

Xiao, H. J., Li, H., Chang, L., Zhang, H. X., & Xuan, H. C. (Septiembre de 2016). Theoretical prediction for the band gap of semiconductor nanoparticles as function of bond number. *Materials Chemistry and Physics*, 184, 285- 290. Recuperado el Octubre de 2019