



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“OBTENCIÓN DE FOSFATOS METÁLICOS
MEDIANTE SÍNTESIS ASISTIDA POR
MICROONDAS Y SU EVALUACIÓN
FOTOCATALÍTICA”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

GILBERTO DANIEL GALAN TRUJILLO

Director de Tesis:

Dr. Adan Luna Flores

Co-Director de Tesis:

Dr. Ricardo Agustín Serrano

Puebla, Pue. Febrero de 2021

DEDICATORIA

A Dios, por permitirme lograr todo el trabajo que hay detrás de esto.

A mis padres Gilberto Galan y Guadalupe Trujillo porque con su esfuerzo, sudor y lágrimas me ayudaron a llegar hasta aquí y cumplir un sueño.

A mis hermanos Laura, Omar y Alicia Galan, por sus consejos, su paciencia, su apoyo y sus grandes palabras en momentos difíciles.

A mis sobrinos Carlo, Pita y Sara, porque son una mirada que día con día me esfuerzo en levantar y apunten cada vez mas lejos.

A mis profesores, en especial a los doctores Marco Morales, Adan Luna y Agustín Serrano por permitirme trabajar a su lado, guiarme en el camino de la investigación y enseñarme cada día algo nuevo en cualquier ámbito.

A mis amigos de toda la vida, Max e Iván por tantos momentos de diversión, aliento y apoyo en lo profesional y personal.

A mis amigos de la Universidad Cadena, Luis, Salazar, Erica y Brenda, por las risas, las fiestas, los viajes y el apoyo en todos los ámbitos que nos hemos brindado.

A Vanessa Cercas por todo su cariño, apoyo, tiempo, paciencia, y por siempre brindarme una mano en cada momento complicado de mi vida, por demostrarme siempre que si se puede.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis el Dr. Adan Luna Flores, gracias a él es posible este trabajo, gracias por compartirme sus conocimientos y guiarme durante todo el proceso de este trabajo.

Al codirector de Tesis el Dr. Ricardo Agustín Serrano por su apoyo en todas las caracterizaciones realizadas, colaboración, esfuerzo y atención a este trabajo.

Al Dr. Marco Antonio Morales Sánchez por acogerme desde un inicio en el mundo de la investigación, por compartir su sabiduría y apoyarme en cada idea que se obtenía a lo largo de este trabajo.

Al CUVyTT por permitirme realizar caracterizaciones pertinentes a los materiales obtenidos en este trabajo.

Tabla de contenido

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA.....	1
LISTA DE FIGURAS	6
ABREVIATURAS	8
INTRODUCCIÓN	9
PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA.....	10
JUSTIFICACIÓN	11
OBJETIVOS	12
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
HIPÓTESIS	12
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	13
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	13
FOSFATO DE PLATA	14
FACTORES DE IMPACTO EN FOSFATO DE PLATA	16
FOSFATO DE COBRE	18
EFECTO JAHN-TELLER.....	19
FOSFATO DE ZINC.....	20
FOSFATO DE TITANIO	21
FOSFATO DE NIQUEL.....	22
SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	23
REFLECTANCIA DIFUSA	25
MODELO DE KUBELKA-MUNK.....	28
ESTADO DEL ARTE	29
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	32
HORNO DE MICROONDAS.....	32
FOSFATO DE PLATA Ag_3PO_4	33
FOSFATO DE COBRE $Cu_3(PO_4)_2$	33
FOSFATO DE ZINC $Zn_3(PO_4)_2$:	33
FOSFATO DE TITANIO $Ti_3(PO_4)_2$:	33
FOSFATO DE NIQUEL $Ni_3(PO_4)_2$:	33
EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA:	34
DESCRIPCIÓN DEL REACTOR I):.....	34
CARACTERÍSTICAS DE REACTOR.....	36
CALCULO DEL BANDGAP MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA	37
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
FOSFATO DE PLATA (Ag_3PO_4).....	38
FOSFATO DE ZINC ($Zn_3(PO_4)_2$)	41
FOSFATO DE COBRE ($Cu_3(PO_4)_2$)	44
FOSFATO DE TITANIO ($Ti_3(PO_4)_2$).....	47
FOSFATO DE NIQUEL ($Ni_3(PO_4)_2$).....	51
FOSFATOS METÁLICOS	53

CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	56
APORTACIONES	57
REFERENCIAS	58

Lista de figuras

- Figura 1. Proceso par electrón-hueco
- Figura 2. SEM reportados de Ag_3PO_4
- Figura 3. SEM de Ag_3PO_4 sintetizado por asistencia de microondas
- Figura 4. Comparación de actividad fotocatalítica de Ag_3PO_4
- Figura 5. SEM de Ag_3PO_4 con pH=3
- Figura 6. SEM de Ag_3PO_4 con pH=13
- Figura 7. SEM de Ag_3PO_4 con pH=13
- Figura 8. SEM de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$
- Figura 9. SEM de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
- Figura 10. SEM de $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$
- Figura 11. SEM de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
- Figura 12. Representación de longitud de onda de MW
- Figura 13. Geometría de una parábola en coordenadas polares
- Figura 14. Esquema de reflectancia y transmitancia
- Figura 15. Esquema del horno adaptado para síntesis
- Figura 16. Tipos de reactores propuestos
- Figura 17. Geometría de una parábola en coordenadas polares
- Figura 18. DRX DE Ag_3PO_4
- Figura 19. Morfologías encontradas en Ag_3PO_4
- Figura 20. EDS de Ag_3PO_4
- Figura 21. Actividad fotocatalítica de Ag_3PO_4
- Figura 22. Perfil de degradación de Ag_3PO_4
- Figura 23. DRX de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Figura 24. Morfologías encontradas en $Zn_3(PO_4)_2$

Figura 25. EDS de $Zn_3(PO_4)_2$

Figura 26. Actividad fotocatalítica de $Zn_3(PO_4)_2$

Figura 27. Perfil de degradación de $Zn_3(PO_4)_2$

Figura 28. DRX de $Cu_3(PO_4)_2$

Figura 29. Morfologías encontradas en $Cu_3(PO_4)_2$

Figura 30. EDS de $Cu_3(PO_4)_2$

Figura 31. Actividad fotocatalítica de $Cu_3(PO_4)_2$

Figura 32. Perfil de degradación de $Cu_3(PO_4)_2$

Figura 33. Morfologías encontradas de $Ti_3(PO_4)_2$

Figura 34. EDS de $Ti_3(PO_4)_2$

Figura 35. Actividad fotocatalítica de $Ti_3(PO_4)_2$

Figura 36. Perfil de degradación de $Ti_3(PO_4)_2$

Figura 37. Actividad fotocatalítica de $Ni_3(PO_4)_2$

Figura 38. Perfil de degradación de $Ni_3(PO_4)_2$

Figura 39. Perfiles de degradación de fosfatos metálicos

Abreviaturas

Ag₃PO₄ Fosfato de Plata

Zn₃(PO₄)₂ Fosfato de Zinc

Cu₃(PO₄)₂ Fosfato de Cobre

Ti₃(PO₄)₂ Fosfato de Titanio

Ni₃(PO₄)₂ Fosfato de Níquel

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

DRX Difracción de Rayos X

EDS Espectroscopia de rayos X con dispersión de energía

UV-VIS Espectroscopia de longitud Uv y visible

ERDTDRS Espectroscopia de reflectancia Difusa

ppm partes por millón

VC Banda de valencia

CB Banda de conducción

Band gap Brecha prohibida

MW Microwave

BUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

CUVyTT Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología

IFUAP Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla

Introducción

Este proyecto tiene como objetivo sintetizar materiales de tipo fosfato metálico mediante síntesis asistida por microondas y su evaluación fotocatalítica. Tomado como punto de partida el material fosfato de plata, con la finalidad de demostrar que el ion plata puede ser sustituido por otro metal, manteniendo la naturaleza de los precursores, ruta y parámetros de síntesis, entre otros.

La revisión teórica para el desarrollo de los conceptos principales se presenta en el Capítulo I, los cuales son fosfato de plata e importancia de criterios en Fosfato de Plata, Fosfato de Cobre, Fosfato de Zinc, Fosfato de Níquel, Fosfato de Titanio y una breve introducción al tipo de síntesis asistida por microondas. Con la finalidad de que estos conceptos sean conocidos, comprendidos de una manera clara y concisa para interpretar con mayor facilidad los resultados obtenidos de la investigación.

Por otro lado, en el Capítulo II se describe la metodología empleada en este trabajo, la cual consiste en la síntesis de los fosfatos metálicos, los precursores y tiempos de síntesis, sus diferentes caracterizaciones, el cálculo de su energía de brecha prohibida, además de su evaluación fotocatalítica. Esto último poniendo énfasis en el reactor empleado, así como un breve estudio acerca de la importancia del mismo, y su evaluación de degradación.

Finalmente, en el Capítulo III se describen e interpretan los resultados de esta investigación, los cuales van divididos por tipo de material, en la que se muestran, sus diferentes caracterizaciones como son DRX, SEM, EDS y la degradación del compuesto orgánico (azul de metileno) evaluada por espectroscopia UV-Vis.

Planteamiento de problema

El problema de la contaminación de agua por diferentes factores ha generado un interés particular sobre materiales con alta actividad fotocatalítica, la cual está en función de la energía de brecha prohibida, la morfología del fotocatalizador, facetas, estructura y superficie (A. Kudo et al, 2009). Entre los materiales con mejores propiedades fotocatalíticas se encuentran un grupo en particular, los materiales semiconductores. Estos materiales se caracterizan por no ser directamente un conductor de corriente, pero tampoco un aislante. En los materiales semiconductores se producen corrientes debido al movimiento de electrones, así como el de las cargas positivas producidas por los huecos dejados por el electrón en movimiento. Lo que provocan un proceso Redox en la superficie del semiconductor, dando como resultado la degradación de compuestos orgánicos. Por esta razón es importante desarrollar materiales foto funcionales los cuales sean sensibles a la luz visible y tengan la habilidad de degradar compuestos orgánicos.

El fosfato de plata (Ag_3PO_4) ofrece una actividad fotocatalítica deseable para este tipo de proceso, con el aprovechamiento de la luz visible como activador, y una reacción de tipo redox para la eliminación de contaminantes.

Aunado a esto, el fosfato de plata (Ag_3PO_4) ha sido un material de bastante interés debido a su gran actividad fotocatalítica, sus distintos tipos de morfologías tales como; esferas (Zhiguo et al, 2010), dodecaedros rómbicos (Z. Jiao et al, 2013), trisoctaedros cóncavos (Y. P. Bi et al, 2012), cubos (X. Yan et al. 2013), y tetrápodos (Y.P. Bi. Et al, 2011) lo que ha generado un estudio más profundo acerca de este material. A pesar de que el Ag_2PO_4 ha sido considerado uno de los materiales más prometedores para remediación ambiental y la generación de energía renovable, este material tiene sus limitantes, una de ellas es el gran consumo de metal noble y la baja estabilidad estructural, debido a la pérdida rápida de actividad fotocatalítica del material. Además, el fosfato de plata tiene un material precursor relativamente caro (AgNO_3), esto tomando en cuenta materiales como TiO_2 , ZnO , CuO , entre otros, lo que provoca una limitante para su aplicación a gran escala.

Es por eso que la búsqueda activa de materiales de bajo costo que mantengan su alta actividad fotocatalítica ha surgido, por lo que se plantea sustituir el ion plata por otros metales tales como; Cobre, Níquel, Titanio y Zinc los cuales han generado una puerta de amplio interés.

Justificación

El estudio de la morfología de fosfato de plata tiene como finalidad investigar sobre la posibilidad de aumentar la eficiencia de su actividad fotocatalítica y/o estabilidad estructural en fase sólida y con ello ser una alternativa económicamente viable para la degradación de contaminantes mediante el uso de radiación solar. Sin embargo, su alto costo de producción genera una interrogante para llevarlo a cabo a gran escala, es por eso que se presenta la alternativa de investigar acerca de la sustitución del ion plata por otros elementos metálicos manteniendo la ruta de síntesis (microondas), así como los parámetros de irradiación de materiales. Esta metodología es debido a sus cortos tiempos de síntesis, la eficacia en cuanto al control de morfología y la alta actividad fotocatalítica que presentan los materiales preparados por esta ruta en comparación con otros métodos de síntesis de mayor costo y tiempo como, por ejemplo; métodos de sol-gel, hidrotermal, precipitación, entre otros.

Los elementos Cobre, Zinc, Níquel y Titanio fueron propuestos para la sustitución del ion plata, los cuales cuentan con las siguientes características principalmente; pertenecen al grupo de semiconductores, tienen un radio iónico muy cercano (desde 0.68 Å para el caso del Titanio, hasta 0.78 Å para el caso del Níquel), los 4 elementos han sido objetos de estudio en diversas investigaciones relacionadas con sus actividades fotocatalíticas, sus precursores son relativamente más económicos en comparación con el precursor del fosfato de plata (AgNO_3).

Estos estudios generarían un alto impacto en el ámbito científico, crearán múltiples brechas para la investigación de estos materiales, debido a los diversos comportamientos que tienen de acuerdo con la ruta de síntesis, esto último en cuanto a la variación de su pH, tiempos de irradiación de microondas, amplitud de las mismas, entre otros, los cuales pueden ser variables para modificar las propiedades y características de material. Esta investigación abriría paso a alternativas económicamente viables para generar productos a una escala industrial y con ello combatir el alto grado de contaminación presente en la tierra.

Objetivos

Objetivo general

Generar materiales semiconductores de tipo fosfatos metálicos mediante síntesis asistida por microondas para la degradación de contaminantes orgánicos.

Objetivos específicos

- Generar materiales mediante síntesis asistida por microondas de fosfato de; Zinc, Cobre, Níquel y Titanio.
- Caracterizar los materiales obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XDR).
- Análisis de datos obtenidos en caracterizaciones SEM y DRX.
- Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos como azul de metileno.
- Caracterización de alícuotas obtenidas en fotocátalisis por espectroscopia UV-VIS.
- Comparación de los materiales obtenidos en función de la degradación de compuesto azul de metileno.
- Conclusiones de comportamiento de materiales obtenidos.

Hipótesis

Se asume obtener una metodología para la formación de fosfatos metálicos mediante síntesis asistida por microondas sustituyendo los iones de plata por otros iones metálicos como el cobre, zinc, níquel o titanio manteniendo la actividad fotocatalítica, sin modificar la ruta experimental y los parámetros, partiendo como base del material fosfato de plata (Ag_3PO_4).

Capítulo I. Antecedentes

Fotocatálisis heterogénea

Los materiales semiconductores en el ámbito de la fotocatalisis tienen el potencial de abarcar problemas de gran interés; la escasez de energía renovable y la creciente cantidad de efluentes dañinos al medio ambiente (James Martin et al, 2015).

La eficiencia de la fotooxidación del agua en una superficie semiconductor está determinada por cuatro procesos fundamentales; absorción de luz, separación de electrones y huecos, migración de carga hacia la capa de carga superficial o espacial, y eventuales reacciones de reducción/oxidación. La brecha de banda (band gap, por su nombre en inglés) es el parámetro principal que controla la absorción de luz de estos materiales, sin embargo, esta puede verse influenciada por la morfología, estructura cristalina y el dopaje (James Martin et al, 2015).

Sin contemplar el momento cristalino, los electrones ubicados en la banda de valencia (VB) de un material semiconductor pueden ser excitados por fotones con una energía mayor o igual que su band gap, que se define como el intervalo que existe entre VB y la banda de conducción (CB). Este proceso hace que los electrones foto excitados de VB hasta CB, dejen "huecos" cargados de manera positiva en la VB, estos últimos actúan como oxidantes y los electrones de la CB como reductores al alcanzar la superficie del fotocatalizador generando reacciones de tipo redox con agua o contaminantes. Sin embargo, a menudo, los electrones y los huecos se recombinan de manera inmediata antes de reaccionar con agua/contaminantes en la superficie, liberando la energía absorbida en forma de calor (James Martin et al, 2015).

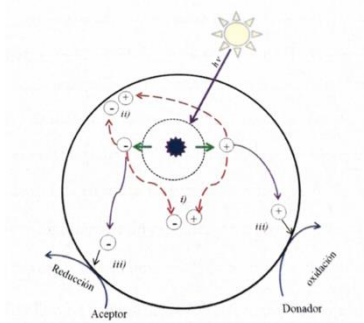


Figura 1.- Proceso del par electrón-hueco generado por radiación en un material semiconductor: i) recombinación en su volumen, ii) recombinación en su superficie, iii) participación en reacción de óxido-reducción en su superficie.

Fuente: Tesis Doctoral de Adan Luna Flores, 2017¹.

De manera simple, el par electrón-hueco se genera en el volumen del material semiconductor y para ser empleado necesita ser difundido hacia la superficie, donde pueden presentar tres casos: i) recombinación inmediata, ii) recombinación al alcanzar superficie del material y iii) que al alcanzar la superficie del material semiconductor su tiempo de vida medio sea lo suficientemente grande para ser empleado en reacciones de óxido reducción (Figura 1) (Luna Flores, 2017).

Este último punto ha generado un gran interés particular en la investigación activa de materiales fotocatalíticos que tengan la capacidad de resolver los problemas de tratamiento de agua residual y, a su vez, a la conversión de la energía solar, en donde el contaminante sea degradado bajo luz solar o fuente de luz iluminada (H. Zhang et al, 2015). Una de las características principales de la fotocatalisis heterogénea es la oportunidad del aprovechamiento de la energía solar en la foto activación del catalizador, por lo que se vuelve una técnica económicamente viable, en particular para aplicaciones de gran escala en descarga de agua de industrias que contengan contaminantes de tipo colorante (Yingpu Bi et al, 2012). Aunado a esto, este proceso es de bajo costo, no tóxico, estable químicamente y de alta eficiencia (J. Liu et al, 2010).

Fosfato de plata

El fosfato de plata (Ag_3PO_4) es un material semiconductor el cual ha sido de gran interés debido a su alta actividad fotocatalítica, además de sus distintas morfologías encontradas, la cual puede adoptar desde cubos (Yingpu Bi et al, 2012), dodecaedros rómbicos (Yingpu Bi et al, 2011), trípodos (Y.P. Bi. Et al, 2011), entre otros (ver figura 2). Uno de los métodos de síntesis más utilizados para la elaboración de este material es la síntesis asistida por microondas, este último debido a sus cortos tiempos de síntesis y su practicidad, en comparación con otros métodos de preparación tales como; Precipitación e Hidrotermal (Lin Luo et al, 2014), Métodos coloidales (Jianjun Guo et al, 2014), entre otros.

El fosfato de plata es un material novedoso, es capaz de obtener un alto rendimiento cuántico del 90% a longitudes de onda superiores a 420-500 nm, mostrando una alta actividad fotocatalítica debido a la absorción en la región visible del espectro y la alta movilidad de carga del portador (Umezawa N. et al, 2011). Z. Yi. et al. informaron que el Ag_3PO_4 podría oxidar eficientemente el agua para liberar oxígeno y degradar los colorantes orgánicos bajo irradiación visible (Z. Yi. et al, 2010). D.J. Martin et al Informaron que la eficiencia en la actividad fotocatalítica de Ag_3PO_4 está delimitada por el contacto superficial

entre el contaminante y el material (D. J. Martín et al, 2015), que es una función de la morfología de las partículas del Ag_3PO_4 , aunado a esto la falta de estabilidad química es perjudicial para sus aplicaciones a largo plazo, además la actividad fotocatalítica en el rango UV ha permanecido en gran parte inexplorada (Zhihong Cheng et al, 2012).

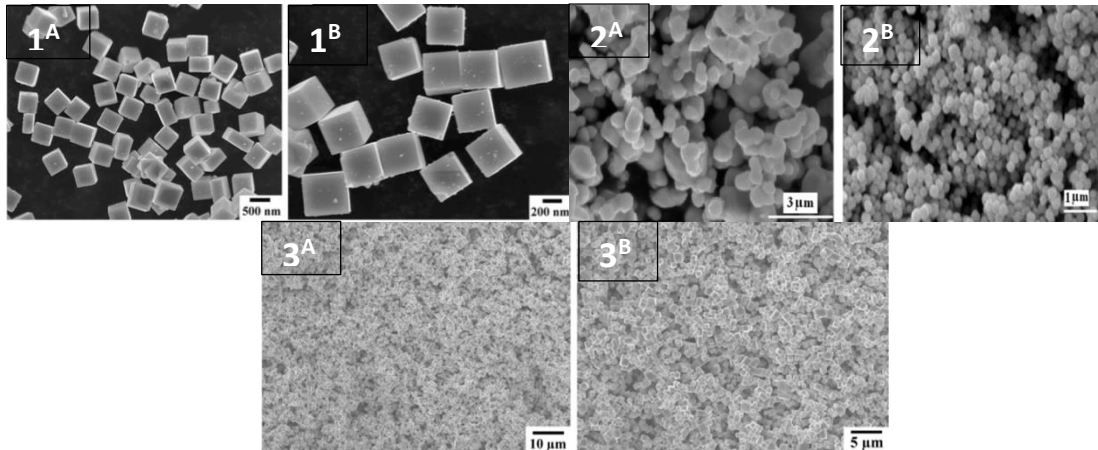


Figura 2.- SEM reportados de Ag_3PO_4 sintetizados por diferentes métodos; 1A, 1B Hidrotermal, 2A, 2B Precipitación y 3A y 3B métodos coloidales.

Fuente: [1] Yingpu Bi. et al, 2012, [2] A. Khan et al, 2011 y [3] Yingpu Bi et al, 2011.

Debido al interés acerca de la morfología de partículas se han generado diversos estudios agregando tensoactivos para tener un mejor control en la morfología obtenida (Jun Wan et al, 20115), sin embargo, M.A. Morales et al. demostraron que estos tensoactivos pueden no ser completamente necesarios, debido a que la mejora de la morfología de las partículas de Ag_3PO_4 pueden verse afectadas positivamente con el aumento del pH de la solución inicial en la preparación de partículas (M.A. Morales. et al 2019).

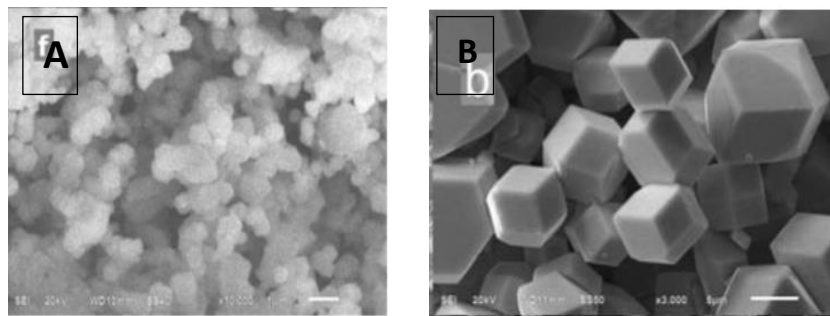


Figura 3.- Sem de Ag_3PO_4 sintetizado por asistencia de microondas; A) Agregado un agente tensoactivo y B) Ajustado un $\text{pH}=9$

Fuente: Morales M.A. et al, 2019

Nuevamente en el trabajo publicado por Morales M.A. et al., se demuestra que, en el proceso de microondas, la solución a irradiar con pH=9 es de mayor beneficio para mejorar su actividad fotocatalítica, incluso en comparación con una preparación del mismo material por la misma metodología, pero agregando un agente tenso activo (Morales M.A. et al 2019) (ver figura 4).

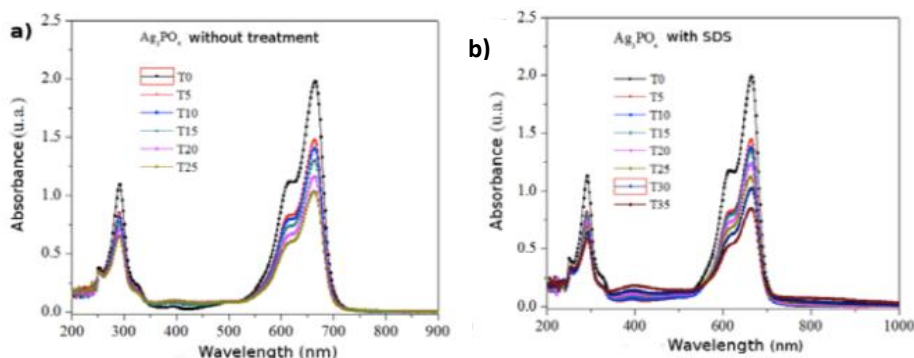


Figura 4.- Comparación de actividad fotocatalítica de; A) Ph=9 y B) Agregando tensoactivo

Fuente: Morales M.A. et al, 2019

Sin embargo, la estabilidad de Ag_3PO_4 sigue siendo un problema, y su foto degradación es uno de los principales ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$). Por lo tanto, muchos investigadores están estudiando Ag_3PO_4 a manera de suprimir la foto corrosión y crear un fotocatalizador que pueda proporcionar las eficiencias necesarias para cumplir con los requisitos industriales (Z. Yi. et al, 2010).

Factores de impacto en fosfato de plata

Uno de los factores de mayor impacto en la actividad fotocatalítica del Ag_3PO_4 son las facetas reactivas convencionales, las cuales a menudo son reducidas durante los procesos de crecimiento de cristales como resultado de la reducción de energía superficial, creando un cristal con una energía superficial baja (C. Chen et al, 2010). Sin embargo, las facetas de alta energía superficial pueden mantenerse en condiciones de síntesis específicas. El ejemplo arquetípico para un fotocatalizador son los cristales de anatasa TiO_2 , que a menudo están compuestos de facetas termodinámicamente estables {101}, con una energía superficial promedio de 0.44 J m^{-2} . Yang et al, con base en cálculos de DFT, sintetizaron cristales de TiO_2 compuestos principalmente de facetas {001} utilizando iones de flúor como agente de protección (H. G. Yang et al, 2008). Yang et al proponen que las facetas {001} poseen una actividad catalítica mucho mayor debido a una mayor energía de superficie, calculada en 0.90 J m^{-2} (más de 2 veces mayor que {101}) (H. G. Yang et al, 2008).

Por lo tanto, uno de los enfoques más eficientes para aumentar la actividad de los catalizadores es controlar las facetas de exposición para lograr una superficie más activa mediante el uso de métodos especializados. Las investigaciones se han llevado a cabo rápidamente en los últimos años, con investigadores en diversas áreas de especialización que están probando diferentes técnicas para mejorar el control morfológico.

En el proceso de síntesis asistida por microondas, se ha demostrado que la morfología final y con ello la actividad fotocatalítica del fosfato de plata puede verse mejorada a partir de la solución a irradiar (I. Fernández-Cervantes et al, 2015). Dentro de este mismo proceso el factor fundamental como anteriormente se menciona es el pH de la solución, en donde una solución con pH aproximado a 12 o superior, presenta una mejora en la actividad fotocatalítica para la degradación de colorantes orgánicos y una modificación en su morfología (Morales M.A. et al 2019). Recientes estudios realizados por Yingpu Bi et al demuestran que morfologías de tipo rombododecaedros muestran una actividad fotocatalítica mayor en comparación con morfologías cúbicas presentadas en Ag_3PO_4 (Yingpu Bi et al, 2011).

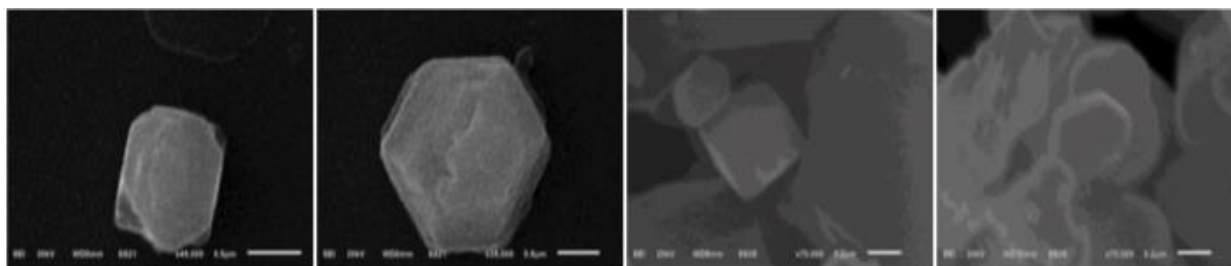


Figura 5.- SEM de Ag_3PO_4 con un pH=3 de solución a irradiar por asistencia de microondas.

Fuente: I. Fernández-Cervantes et al, 2015.

En el estudio de I. Fernández-Cervantes et al. se desarrolló fosfato de plata por síntesis asistida por microondas con una solución inicial de pH=3 en donde obtuvieron morfologías de tipo cúbico (ver figura 5) (I. Fernández-Cervantes et al, 2015). Si bien los resultados no son alentadores, se observa una mejora significativamente en un estudio del mismo método de síntesis, pero con un pH de solución inicial a irradiar de tipo básico (pH=12) donde claramente se puede apreciar una mejora en la morfología del material, y con ello un aumento en su actividad fotocatalítica (ver figura 6) (M.A. Morales et al, 2019).

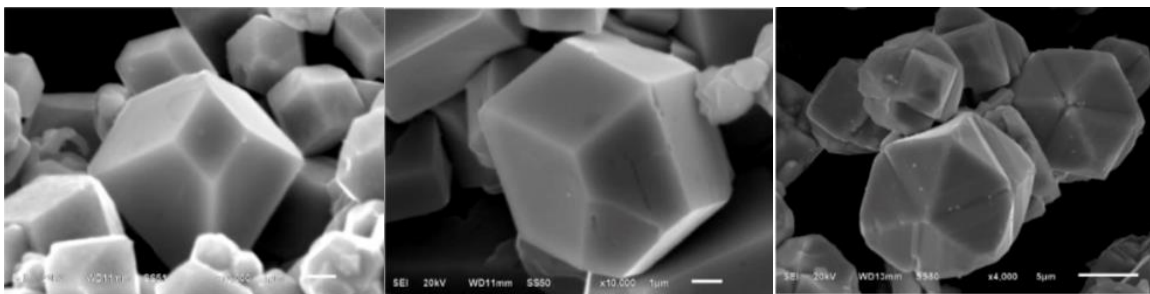


Figura 6.- SEM de Ag_3PO_4 sintetizado por microondas con un pH inicial de 13

Fuente: M.A. Morales et al 2019.

Este último punto se refuerza en el reciente trabajo publicado por Galán Trujillo G.D. et al. en donde, la morfología nuevamente se ve beneficiada por una irradiación en una solución inicial de pH=13 (ver figura 7), el cual como se menciona anteriormente provoca una mejora en la actividad fotocatalítica (Galán Trujillo G.D. et al 2019). Aun con la gran cantidad de estudios, es necesario un desarrollo más simple, pero con mejores resultados en cuanto a las características primordiales del Ag_3PO_4 .

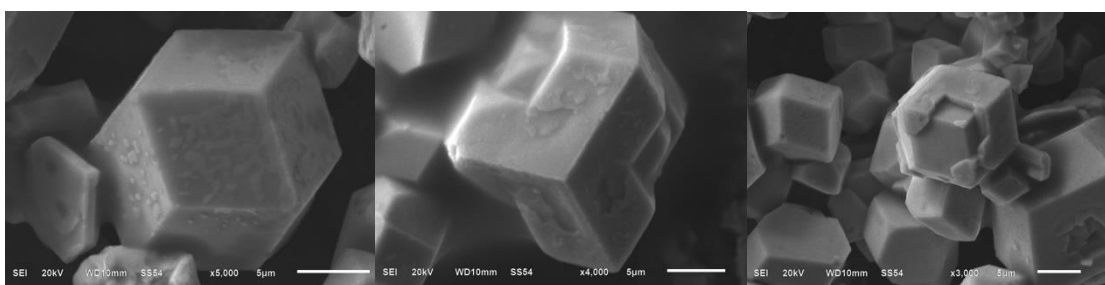


Figura 7.- SEM de Ag_3PO_4 por asistencia de microondas con una solución a irradiar de pH=13

Fuente: Galán Trujillo G.D. et al, 2019.

Fosfato de Cobre

La química del fosfato de cobre (II) $Cu_3(PO_4)_2$ es interesante debido a la multiplicidad estructural atribuida a la distorsión Jahn-Teller de los poliedros de oxígeno centrados en Cu [28]. Si bien la mayoría de los óxidos de metales de transición tempranos prefieren la geometría de coordinación octaédrica, los óxidos de cobre (II) con frecuencia forman octaedros distorsionados, por ejemplo, CuO_{6-x} ($x = 0 - 2$), da lugar a la amplia variedad de estructuras observadas también en fosfatos ternarios y cuaternarios (Kristen M. S. et al,

1994). Estos compuestos se han sintetizado mediante métodos convencionales de estado sólido a alta temperatura o técnicas hidrotermales.

El fosfato de cobre ha sido preparado como un catalizador heterogéneo mostrando un buen rendimiento catalítico para la oxidación directa de compuestos de bencilo aromáticos a cetonas aromáticas usando O_2 como oxidante (Shoemaker G L. et al, 1981), también ha sido utilizado como un modificador de TiO_2 para fotocátalisis heterogénea (Haoran Wu. et al, 2018), desarrollo de materiales fototérmicos (Hajhang Chen et al, 2012), entre otros.

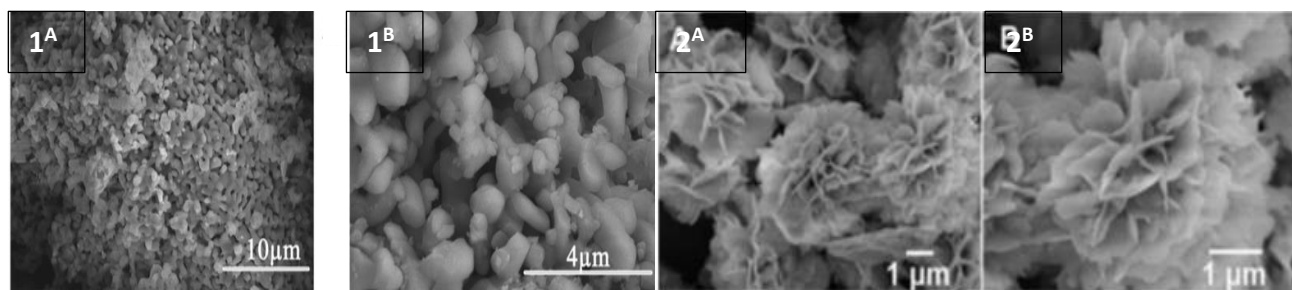


Figura 8.- SEM de $Cu_3(PO_4)_2$ sintetizado por método hidrotermal (1^a y 1B) y método solvotermal (2^a y 2B)

Fuente: [1] Haoran Wu et al, 2012¹ y [2] Zhentao Hua et al, 2016.

Aunque el campo de investigación es amplio, no hay un estudio completamente enfocado al desarrollo de fosfato de cobre mediante síntesis asistida con microondas. Sin embargo, se presentan morfologías encontradas de este material por diversos tipos de síntesis como hidrotermal, solvotermal, entre otras (ver figura 8).

Efecto Jahn-Teller

Jahn y Teller demostraron que todos los sistemas en estados degenerados orbitalmente son inestables con respecto a las vibraciones no totalmente simétricas que causan una estabilización en la superficie de energía potencial adiabática inferior (Katharina Mack, et al, 2012).

Según el teorema de Jahn-Teller, el estado fundamental de una molécula no lineal no puede degenerarse orbitalmente: para cualquier grupo de puntos existe un desplazamiento nuclear (coincidente con un modo vibratorio) a lo largo del cual la función de energía total de las coordenadas nucleares (el potencial adiabático) se reduce. En el nuevo mínimo de energía, el estado fundamental no es degenerado, a excepción de la degeneración de Kramers. Por ejemplo, el estado electrónico doblemente degenerado implica que la función

de estado molecular adecuada es una combinación lineal de las funciones de prueba degeneradas (Horst Köppel et al, 2018).

Estas geometrías de Jahn-Teller pueden entenderse, por supuesto, como intersecciones cónicas entre los componentes de los estados electrónicos degenerados. La simetría de los modos vibracionales que elevan la degeneración de Jahn-Teller se puede encontrar desde el cuadrado simétrico de la representación irreducible del estado electrónico degenerado consigo mismo. Jahn y Teller resolvieron esto exhaustivamente para todos los grupos de puntos, pero desde entonces han aparecido pruebas estéticas más generales (Horst Köppel et al, 2018). El resultado es que siempre hay una vibración no totalmente simétrica que elimina la degeneración de Jahn-Teller y reduce la simetría de la molécula.

Fosfato de Zinc

Como uno de los materiales inorgánicos multifuncionales más importantes, el fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) juega un papel importante en diversas aplicaciones, incluidos los pigmentos anticorrosivos no tóxicos, los cementos dentales debido a su baja solubilidad en agua/entorno biológico y biocompatibilidad (Del amo et al, 1998), en materiales de relleno para vidrios y plásticos, diversos aspectos de acondicionamiento de superficie por ej., estabilización UV, prueba de llama (Czarnecka B. et al, 2003), separación, catálisis y absorción (Marcus Roming et al, 2008).

Entre las estructuras de fosfato, los fosfatos de zinc parecen ser únicos (Ver figura 9). Exhibiendo características estructurales novedosas e inusuales tales como trímeros, Zn_2PO_3 (Neeraj S. et al, 1999), algunos de los fosfatos de zinc tienen estructuras que son análogas a las zeolitas de aluminosilicatos (Seung-Ho Jung et al, 2009). Los fosfatos de zinc, comúnmente, se sintetizan hidrotérmicamente en presencia de cationes de metales alcalinos o aminas orgánicas de cadena corta (Jian Fan et al, 2005).

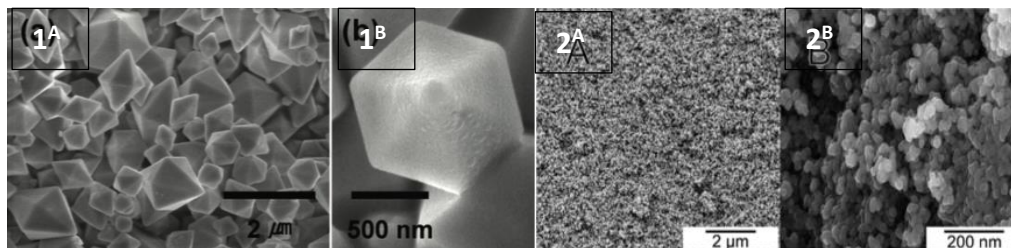


Figura 9.- SEM de $Zn_3(PO_4)_2$ desarrollado por diferentes metodologías de síntesis; 1^A-1^B Hidrotérmal y 2^A-2^B Estado sólido.

Fuente: [1] Seung-Ho Jung et al, 2009 y [2] Sven Bach et al, 2015.

Se han investigado novedosas técnicas para la síntesis de $Zn_3(PO_4)_2$, tales como: cristalización hidrotérmica (Jian Fan et al, 2005), síntesis mediada por poliol (Seung-Ho Jung et al, 2009), reacciones en estado sólido (S. Neeraj et al, 2001) y métodos sonoquímicos (Gen J. Et al, 2006), entre otras (ver figura 9).

Aunque ha sido un material de mucho interés en los últimos años, aun no se ha desarrollado una metodología para la síntesis de fosfato de zinc asistida por microondas.

Fosfato de Titanio

Los fosfatos de titanio son de interés debido a sus aplicaciones en intercambio iónico, catálisis redox, materiales ópticos no lineales, en baterías de iones de litio, en celdas solares sensibilizadas por colorantes, como absorbente selectivo de sustancias útiles y peligrosas, para adhesión y liberación de fármacos y como etiqueta para la detección electroquímica ultrasensible de interleucina humana (Kalpana C. et al, 2007). Sin embargo, se han reportado pocas fases debido a la dificultad para obtener cristales grandes individuales (Mitsunori Yada et al, 2014).

Aunque ha habido muchos informes sobre fosfatos de titanio en capas y de estructura abierta (Yanghong Guo et al, 2000), hay muy pocos informes sobre fosfatos de titanio porosos. Muy recientemente, Jones D. J. et al ^[51] informaron sobre la síntesis de fosfato de titanio mesoporoso utilizando tenso activo catiónico y su acidez superficial, aunque el fosfato de titanio mesoporoso tenía un gran potencial para ser utilizado como catalizador para reacciones de oxidación en fase líquida y fotorreacciones, en el informe se prestó poca atención a la estructura de coordinación de Ti y la catálisis de tales reacciones (Jones D. J. et al, 2000).

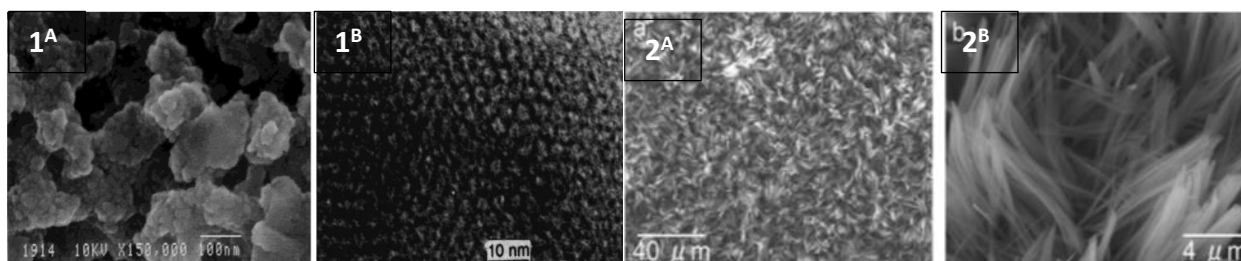


Figura 10.- SEM de $Ti_3(PO_4)_4$ por diferentes metodologías: 1^A - 1^B por hidrotérmica y 2^A - 2^B por estado sólido

Fuente: Asim Bhaumik et al. 2000 y Mitsunori et al. 2014.

Dentro de los métodos de síntesis más comunes de este material se encuentran los métodos hidrotermales, de tipo Sol-gel, estado sólido, entre otros (ver figura 10). Sin embargo, no se han reportado estudios acerca de la obtención de fosfato de titanio ($\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$) por asistencia de microondas.

Fosfato de Níquel

El fosfato de níquel ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$) es un material prometedor que tiene una serie de aplicaciones como; catalizador para mejorar la eficiencia, la estabilidad de la oxidación de glicerol en electrolitos neutros (Amani A. et al, 2019), electrocatalizador de oxidación de agua (Minakshi M. et al, 2019), materiales novedosos para el súper condensador de alto rendimiento para el almacenamiento de energía (Omar F.S. et al, 2016), catalizadores de reacción de evolución de oxígeno de alto rendimiento (Tan J. et al, 2013), para fabricar sensores de glucosa no enzimáticos (A.S. Danial et al, 2015), entre otros. Esto puede deberse a las siguientes ventajas del material: bajo costo, abundancia en la tierra y amigable con el medio ambiente (Xueying Song et al, 2018).

En la última década, el fosfato de níquel ha mostrado actividades electroquímicas interesantes hacia campos importantes similares como los de los electro catalizadores basados en Ni. La actividad electrocatalítica de Fosfato de Níquel hacia la oxidación electroquímica de pequeñas moléculas orgánicas ha prestado mucha atención por su considerable estabilidad química y propiedades catalíticas (Li Y.B. Zhao C. et al, 2016).

En particular, los investigadores tienden a estudiar el metal de transición más económico, como lo es el níquel y materiales a base de este, por ejemplo, níquel metálico (Yang J. et al, 2012), nanoribones de hidróxido de níquel (Tan J. et al, 2013), catalizadores de hidróxido bimetálico de níquel y cobalto (Spiner N. et al, 2011), grafeno decorado con nanopartículas de níquel (Yuan J. et al, 2018) entre otros.

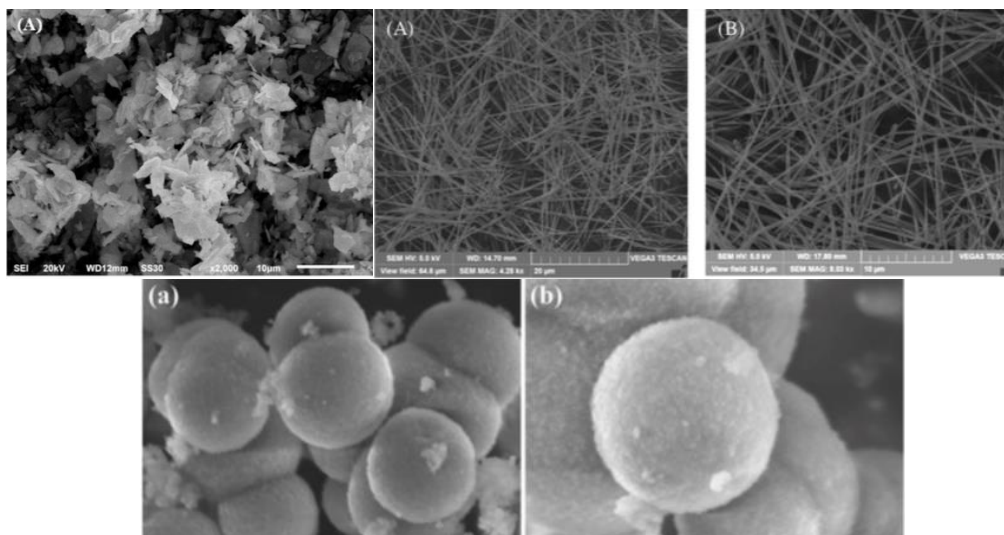


Figura 11.- SEM de $Ni_3(PO_4)_2$ por diferentes metodologías; 1 solvotermal, 2^A-2^B SOL-GEL y 3^A-3^B Hidrotermal.

Fuente: [1] Amani A. et al. 2019, [2] Dejuan Fa et al. 2019 y [3] Na Li et al. 2019.

Existen varios métodos de síntesis de fosfato de níquel, aunque cabe recalcar que diferentes métodos sintéticos y reactivos pueden conducir a diferente estructura cristalina, morfología y propiedades electroquímicas del material (Yuan J. et al, 2018). Nuevamente la técnica de asistencia de microondas se encuentra aun inexplorada para este tipo de material.

Síntesis asistida por microondas

La investigación y las aplicaciones asociadas de la química de microondas (MW) es un nuevo enfoque emergente de la química verde, basado en las manipulaciones de la materia en un nivel de escala atómica y molecular (W. Ao. et al, 2018). Recientemente, los investigadores han comenzado a centrarse en el rediseño de estrategias sintéticas para muchos materiales inteligentes utilizando la química de MW (Anuj Kumar et al, 2020), y estos materiales se han encontrado muy útiles en el campo de la producción de energía, biomateriales, nanoelectrónica y nanomedicina (M. Tsuji et al, 2017). El calentamiento por MW se considera una forma más eficiente de controlar el calentamiento en muchos procesos, ya que requiere menos energía que los métodos convencionales (X. Xie et al, 2019).

La revista "American Chemical Society sobre Química Verde" recomendó el uso de "catalizadores" o "irradiación MW" para disminuir la energía necesaria para el proceso de síntesis (P.T. Anastas et al, 2002). Además, el tiempo es otro problema importante en la "química sintética" debido a los experimentos de "prueba y error" que llevan mucho tiempo.

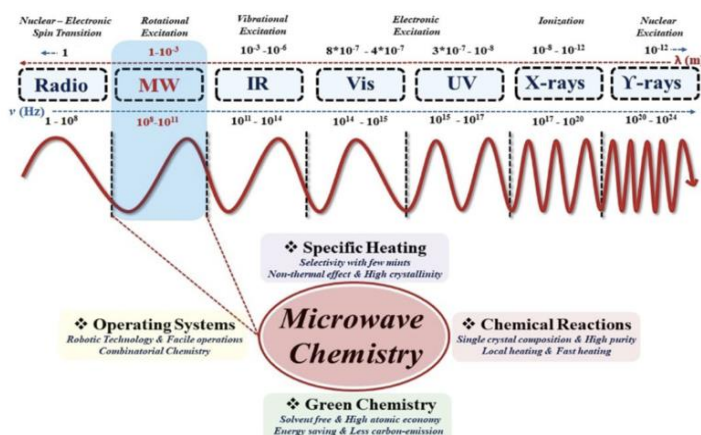


Figura 12.- Representación de longitud de onda de MW en espectro de onda.

Fuente: Anuj Kumar et al. 2020.

Las rutas sintéticas eficientes en tiempo son muy apreciadas en el campo de la "química sintética", donde se puede realizar una gran cantidad de experimentos dentro de un período de tiempo estipulado; además motiva la creatividad científica para la fabricación/diseño de nuevas entidades (M.B. Schütz et al, 2018). Hayes y col. mencionan que la síntesis asistida por MW es una estrategia innovadora, cuyo momento ha llegado, para la química sintética a la velocidad de la luz (B.L. Hayes et al, 2004). A partir de esta declaración; el uso de técnicas asistidas por MW ha resultado ser más extenso y continúa desarrollando una importancia sorprendente en la química sintética. Agregaron además que la tecnología MW permite el uso de solventes ecológicos que dan como resultado productos más limpios donde no se requieren pasos de purificación (S. Sengupta et al, 2019). La frecuencia y la longitud de onda de la radiación MW es de 0.3 a 300 GHz y de 1 mm a 1 m, respectivamente, es decir, entre infrarrojo (IR) y radio frecuencia (RF) en el rango electromagnético (ver figura 12). Al ser una radiación electromagnética, los MW viajan con la velocidad de la luz y proporcionan menos cantidad de energía que la requerida para romper un enlace químico. Como resultado, los MW no afectan el marco de la molécula química (C.O. Kappe et al, 2012). Los principales beneficios de utilizar la estrategia asistida por MW en materiales de síntesis son los siguientes (P. Glavic et al, 2007):

1. Mejora de la velocidad: debido a la reducción en la barrera de energía de activación, el tiempo de reacción a menudo se reduce considerablemente de horas a minutos o incluso segundos (Y. Li et al, 2013).
2. Alto rendimiento del producto: Un tiempo de reacción más corto reduce la posibilidad de productos secundarios indeseables, dando un alto rendimiento del producto (T. E. Muñoz et al, 2004).
3. Alta pureza del producto: los productos de alta pureza se pueden lograr a través de métodos de síntesis de MW, ya que la formación de productos secundarios generalmente no se observa cuando se usa irradiación de MW y, por lo tanto, el producto se recupera con mayor rendimiento. Como resultado, el paso de purificación también es más rápido y fácil. Por ejemplo, la síntesis de aspirina asistida por MW da como resultado un aumento en el rendimiento de la reacción, del 85% al 97% (V. L. Budarin et al, 2015).
4. Alta reproducibilidad: la presencia de un campo de MW uniforme alrededor de la mezcla de reacción asegura una alta reproducibilidad (A. K. Rathi et al, 2015).
5. Aumento de las condiciones de reacción: las condiciones de reacción se pueden optimizar fácilmente a diferencia de los métodos convencionales.

Reflectancia Difusa

Los materiales semiconductores se caracterizan por tener una conductividad directamente proporcional a la temperatura del medio. Son peores conductores que los metales, pero mejores que los aislantes. Se pueden definir como sólidos cuyas bandas de energía (banda de conducción y banda de valencia) están divididas en dos por una pequeña brecha denominada “band-gap” o banda prohibida (Rojas I. et al, 2007). La banda de energía inferior, banda de valencia, contiene electrones que participan en uniones atómicas, mientras que, en la parte superior, banda de conducción, contiene electrones involucrados en corrientes eléctricas. Como en el caso de los aislantes, la banda de valencia de los semiconductores está completa, pero a diferencia de ellos, cuyo band gap tiene alrededor de 5 eV, la banda prohibida de los semiconductores es menor (aproximadamente de 1-4 eV) (N. W. Ashcroft et al, 1976). Debido a que esta banda es más angosta, es más fácil para los electrones trasladarse de la banda de valencia a la de conducción. Por ejemplo, si aumenta la temperatura, los electrones absorben la energía necesaria para saltar a la banda superior. De esta manera aumenta la cantidad de electrones en la banda de conducción y disminuyen en la de valencia, pareciéndose más a un metal. Que haya menos electrones en la banda de valencia también contribuye a aumentar la conductividad, ya que

aumentan los denominados *huecos* que son considerados como portadores de carga positivos (Rosana Hoguin Ruiz, 2016).

La espectroscopia de Reflectancia Difusa es una técnica empleada en arcillas y materiales absorbentes, sin embargo, ha ganado una especial atención en los últimos años en la caracterización óptica de materiales sólidos, a continuación, se muestra el principio físico de este técnica (Rosana Hoguin Ruiz, 2016).

Al incidir radiación electromagnética sobre una muestra la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular y difusa. Generalmente las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión, la especular (superficial), brinda poca información sobre la composición de la muestra, mientras que en la reflexión difusa se basan las medidas cuantitativas y corresponden a aquella que es absorbida temporalmente por la muestra antes de ser reemitida. La energía total reflejada equivale a la suma de la reflexión especular y difusa (Rosana Hoguin Ruiz, 2016). En los últimos años esta técnica ha ganado un especial interés en el estudio de muestras de polvo fino de tipo coloide, es una técnica no destructiva y no requiere de una preparación previa de la muestra en estudio (Cripán A. et al, 2005).

En la Figura 13 muestra una ejemplificación para apoyo de este principio físico, donde se muestran los posibles tipos de reflexión de la radiación que incide sobre un material, el cual puede ser especular, irregular y difusa (Cripán A. et al, 2005).

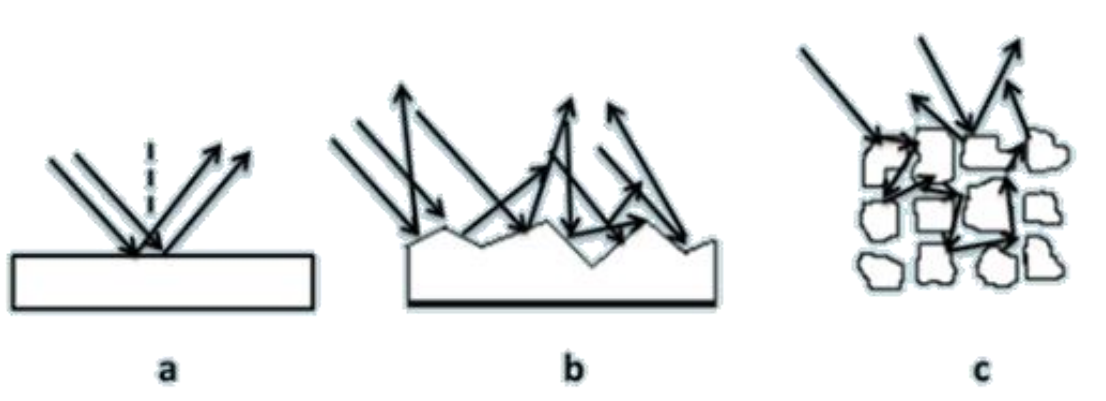


Figura 13.- Reflexión en una muestra Especular (a), Reflexión en una muestra Irregular (b) y Reflexión en una muestra Particulada (c).
Fuente: Rosana Holguin Ruiz 2016

Las ecuaciones de Fresnel gobiernan la reflexión especular (figura 13a), donde la relación de la intensidad reflejada y la intensidad total incidente dependen de los índices de

difracción del aire y de la muestra (Rojas I. et al, 2007). Si se considera el caso donde la superficie es irregular (figura 13b) se observa que la muestra está compuesta por pequeñas superficies orientadas en diversas direcciones y en todos los ángulos posibles, la luz se refleja según Fresnel en cada pequeña interfaz, pero la reflexión global corresponde a la reflexión en todas las direcciones. Finalmente, al considerar el último caso (figura 13c) se observa que la muestra está compuesta por diversas capas de partículas, la radiación incidente es capaz de traspasar la primera capa y propagarse a través de capas más profundas mediante reflexiones y dispersiones. De igual manera, en la figura 14 se observan los fenómenos de reflexión especular y difusa sobre un material de manera más clara, el rayo incidente 1 llega a la superficie de los cristales pero no tiene interacción con la muestra, produciendo un rayo de reflexión especular, mientras que en el caso del rayo incidente 2 se produce la absorción debido al ángulo de incidencia, en este caso el rayo interactúa con la muestra y se producen sucesivas refracciones y difracciones, al ocurrir esto el rayo es refractado y reflectado en varias direcciones antes de ser reemitido por la muestra, estos rayos interactúan con la muestra generando información como naturaleza y composición lo cual corresponde a la reflectancia difusa.

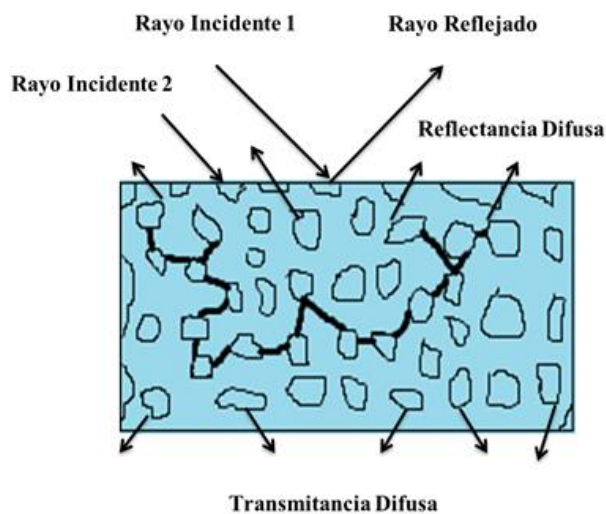


Figura 14.- Esquema de reflectancia y transmitancia difusa en una muestra particulada
Fuente: Rosana Holguin Ruiz, 2016.

Esta técnica ha ganado especial interés en los últimos años debido a la capacidad de caracterizar partículas dispersivas, muestras de tipo coloide en los cuales el camino óptico que recorre la luz es difícil de establecer debido a los fenómenos de absorción y dispersión mencionados anteriormente. Se han desarrollado varias teorías con el fin de entender el comportamiento de la luz en este tipo de sistemas dispersivos, una de las más ampliamente

usadas y aceptadas en los últimos tiempos corresponde a un modelo basado en una serie de resoluciones de ecuación diferenciales conocido como el modelo de Kubelka-Munk, el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción.

Modelo de Kubelka-Munk

Si se considera que el espesor de la capa de una muestra sólida es infinito o bien un sólido completamente opaco, se cumple que:

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

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

Donde $F(R^\infty)$ es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk, R^∞ es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constantes de absorción y dispersión, respectivamente. Para muestras ópticamente gruesas esta función de la reflectancia difusa tiene una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y permite determinar el valor de la banda prohibida o Band Gap de una muestra, mediante la ecuación 3 considerando que la dispersión es homogénea se cumple lo siguiente:

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

La representación gráfica de (R^∞) versus la energía del fotón ($h\nu$) permite obtener el valor del ancho de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación 3 con la ecuación de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que $(R^\infty) = 0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ($h\nu$), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_g) (N. W. Ashcroft et al, 1976).

Estado del arte

El consumo mundial de combustibles fósiles y la contaminación industrial provocan graves problemas ambientales. Especialmente, las descargas de efluentes con contaminantes tóxicos como tintes orgánicos y compuestos aromáticos de las industrias textiles provocaron contaminación ambiental (M. Iqbal et al, 2017). Hasta la fecha, se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías para resolver estos problemas, deteniendo las descargas y eliminando los contaminantes tóxicos en los efluentes. Recientemente, la fotocatalisis se ha convertido en una tecnología importante para ayudar a resolver la contaminación ambiental (Y. Yang et al, 2018). Dicha técnica se ha empleado ampliamente para abordar muchos problemas críticos como la fotoelectrólisis del agua, el tratamiento de aguas residuales, la reducción de las emisiones de CO₂, las aplicaciones médicas y el vidrio auto limpiante con capacidad anti-empañamiento (Islam A. et al, 2019). Además, la fotocatalisis es más sostenible y más eficiente energéticamente que los procesos de purificación estándar, ya que sus procesos de descomposición son impulsados por la luz solar, se han dedicado considerables esfuerzos al desarrollo de fotocatalizadores activos con luz solar (Zeng Y. et al, 2019). Se ha demostrado una fotooxidación altamente eficiente del agua y la degradación del colorante utilizando fosfato de plata (Ag₃PO₄), que es un material fotocatalítico bien conocido que puede mantener bandas libres directas e indirectas favorables (2.43 y 2.36 eV, respectivamente) a través de una absorción eficiente de la luz visible (<530 nm) (Yi. Z. et al, 2010). A pesar de su alta capacidad fotooxidativa, el Ag₃PO₄ es débilmente soluble en una solución acuosa. En consecuencia, las partículas de plata se pueden generar como subproductos en una superficie catalítica durante la degradación de moléculas contaminantes con menor capacidad de absorción de luz. Se ha prestado mucha atención a la investigación para mejorar la estabilidad y la actividad fotocatalítica de las partículas del Ag₃PO₄ (Huang. G. et al, 2013). Por ejemplo, se han aplicado varias técnicas para alterar Ag₃PO₄ o formar sus compuestos (como Fe₃O₄ / Ag₃PO₄ (Sharma M. et al, 2015), InOH₃ / Ag₃PO₄ (Yang J. et al, 2006), AgI / Ag₃PO₄ (Pang F. et al, 2015), CeO₂ / Ag₃PO₄ (Y. Zhang et al, 2016) y SnO₂ / Ag₃PO₄ (Hasija V. et al, 2019). La existencia de torceduras, defectos, escalones y bordes afilados en las superficies expuestas finalmente da como resultado una mayor energía de la superficie para facilitar la adsorción del colorante y la degradación fotocatalítica (Huang G. et al, 2013). La actividad catalítica de Ag₃PO₄ disminuye en el orden de nanopartículas > trisoctaedros > tetraedros > tetrápodos, mientras que su estabilidad aumenta en un orden diferente: nanopartículas < tetraedros < trisoctaedros < tetrápodos (Yang J. et al, 2006).

Otro de los materiales de bastante interés debido a sus múltiples aplicaciones son los compuestos de cobre, una de las más sobresalientes es como catalizadores heterogéneos los cuales exhiben excelentes propiedades en la oxidación. Por ejemplo, el benzotriazol se puede degradar oxidativamente utilizando Cu/MnO₂ mesoporos como catalizador (Pang F. et al, 2015), Los catalizadores de Cu (II) con soporte de polímero se pueden aplicar en la degradación oxidativa del fenol (Y. Wang et al, 2014); el hidroxifosfato de cobre (Y. Zhan et al, 2010) y el nitrato de hidróxido de cobre (Cu₂ (OH)₃NO₃) (Y. Zhan et al, 2011) pueden catalizar la reacción para degradar oxidativamente los colorantes azoicos.

Sin embargo, los estudios sobre los efectos fotocatalíticos de fosfato de cobre en reacciones han sido muy poco estudiados. Recientes estudios emplean fosfato de cobre de morfología de tipo hoja en degradaciones de naranja de metilo, rodamina B, rojo de alizarina o rojo neutro (Y. Zhan et al, 2011). A pesar de lo novedoso que fue la aplicación de este material, los resultados no fueron tan alentadores puesto que no lograron decolorar utilizando solo hojas de fosfato de cobre y tener que emplear peróxido de hidrógeno. A pesar de esta limitante, las películas de fosfato de cobre en forma de hojas tuvieron un buen efecto catalítico sobre las reacciones de oxidación y degradación de los colorantes a través del peróxido de hidrógeno.

Aún existe un camino amplio por recorrer sobre este material, sin embargo, características como el bajo costo y una síntesis de química verde y cortos tiempos lo vuelve un material atractivo en el campo de la fotocatalisis.

Como parte de las últimas investigaciones relacionadas se ha investigado el fosfato de zinc (Zn₃(PO₄)₂). De acuerdo con Y. Naciri el fosfato de zinc tiene un comportamiento bastante prometedor en cuando a degradación de rodamina B (RhB) degradando hasta un 92%, provocando un interés particular debido a su bajo costo en comparación a otros materiales semiconductores como el mismo fosfato de plata, óxido de titanio, entre otros (Y. Naciri et al, 2018).

Además, se han encontrado que la alta actividad fotocatalítica observada usando Zn₃(PO₄)₂ depende de varios parámetros tales como la concentración de semiconductores, el pH de la solución y la concentración de colorante inicial (M. Al-Harashsheh et al, 2009). Estas investigaciones demuestran claramente que el Zn₃(PO₄)₂ puede usarse como un fotocatalizador potencial para la eliminación de colorantes azoicos presentes en las aguas residuales de colorantes.

A pesar de las recientes investigaciones dedicadas a este material, no se encuentra aún el desarrollo de fosfato de zinc por asistencia de microondas, siendo métodos como hidrotermal, coprecipitación y sol-gel los más empleados (M. Zbair et al, 2018).

Los óxidos y fosfatos metálicos del Grupo IV representan una estabilidad física y química sobresaliente, como una excelente resistencia a la corrosión contra diversos productos químicos, incluidos los ácidos minerales fuertes. Como parte de este grupo se encuentra el elemento Titanio, donde los compuestos como, óxido de titanio (TiO_2) y fosfatos de titanio (TiP), representan una reactividad química única.

En el caso de los fosfatos de titanio, pueden existir en tipos de compuestos estequiométricamente más diversos como $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M. Zbair et al, 2018), $\gamma\text{-Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (S. Bruque et al, 1995), $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M. A. Salvado et al, 1994) y $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{-PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. I. Bortun et al, 1996), etc. Debido a esta flexibilidad de composición del fosfato de titanio en comparación con el óxido de titanio, pueden obtenerse diversas morfologías del fosfato de titanio, tales como fosfatos de titanio en capas, pilares o mesoporosos (T. Z. Ren et al, 2006). Estos derivados del fosfato de titanio se han aplicado para intercambiadores de iones con iones específicos, eliminación o almacenamiento de compuestos radiactivos y los sustratos de los catalizadores heterogéneos (K.M. Parida et al, 2004).

Youngyong Kim et al describe en su trabajo que la morfología de fosfato de titanio esta significativamente influenciada por la relación molar de fosfato / Titanio. De acuerdo con este estudio las morfologías obtenidas por métodos hidrotermal son estructuras de tipo esférica elíptica, la cual está compuesta por la fase anatasa individual de TiO_2 . Aun con la investigación enfocada en dióxido de titanio por diversos métodos de síntesis, los fosfatos de titanio solo han sido explorados por métodos hidrotermal, dejando de lado otros métodos con una eficiencia mayor como es el caso de asistencia de microondas (Youngyong Kim, et al, 2017).

Otro de los elementos perteneciente al grupo IV que ha sido objeto de estudio es el Níquel, los materiales a base de níquel han recibido una atención considerable debido a su abundancia, bajo costo y altas propiedades catalíticas que los convierten en una opción ideal para una amplia gama de aplicaciones (X. Zhao et al, 2011). En la última década, el fosfato de níquel ha mostrado interesantes actividades electroquímicas hacia campos importantes similares como los de los electrocatalizadores basados en Níquel. Se han

utilizado como supercondensadores (J. Zhao et al, 2015) y otros dispositivos de conversión directa (P. Mei. et al, 2018). De estas aplicaciones, la actividad electrocatalítica de partículas de níquel hacia la oxidación electroquímica de pequeñas moléculas orgánicas ha prestado mucha atención por su considerable estabilidad química y propiedades catalíticas (A. H. Touny et al, 2018).

Actualmente el estudio de este elemento está enfocado principalmente en los dopamientos de otros materiales tales como TiO_2 , Ag, CuO, entre los más habitados. A pesar de los grandes hallazgos encontrados en este tipo de dopamientos, la información referente al material fosfato de níquel no está evaluada en actividades fotocatalíticas, siendo las aplicaciones más usadas en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía como pilas de combustible (S. Qiao et al, 2018), electrocatalizadores para la oxidación de moléculas orgánicas de alcoholes (P. Naderi Asrami et al, 2017), biosensores (A. Roychoudhury et al, 2016), entre otros.

Capítulo II. Metodología

Horno de microondas

Para la síntesis de los fosfatos metálicos asistida con microondas se ocupó un horno de microondas convencional de marca “Whirlpool” modelo WM1207D.7 modificado para síntesis químicas, en el cual se realizaron las adaptaciones pertinentes para tener un buen funcionamiento. En la Fig. 15 se puede apreciar un esquema del horno de microondas.

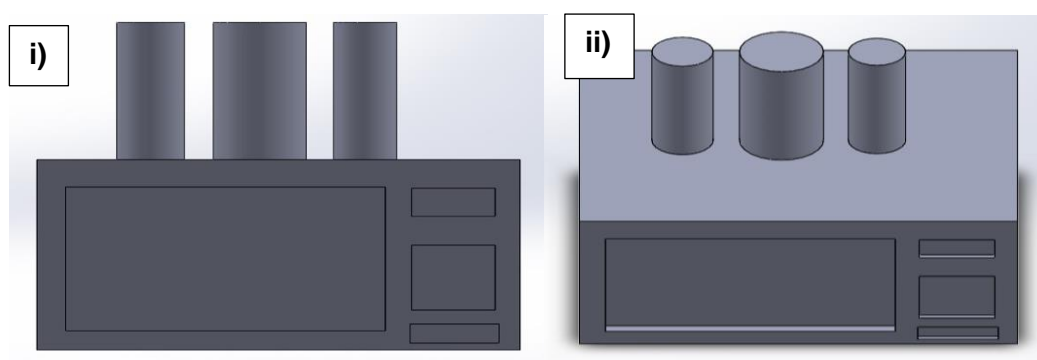


Figura 15.- Esquema del horno adaptado para síntesis de fosfatos metálicos: i) vista de frente y ii) vista alzada

A continuación, se describe el proceso de síntesis para cada fosfato metálico.

Fosfato de Plata Ag_3PO_4 : Se prepararon dos soluciones, una para nitrato de plata AgNO_3 (Solución A) y otra para Fosfato monoamónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Solución B), en concentraciones de 0.15M y 0.10M respectivamente, después la solución B se agregó a la solución A y permaneció en agitación constante. El pH = 13 se ajustó con la ayuda de hidróxido de amonio. La solución final se llevó a exposición de microondas durante un tiempo de 5 minutos. La solución obtenida se centrifugó y se lavó con agua destilada, el producto en polvo se decantó y se secó a una temperatura de 60 °C durante un período de 30 minutos.

Fosfato de Cobre $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$: Se prepararon dos soluciones: nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (solución A) y otra Fosfato monoamónico $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (solución B), en concentraciones de 0.15M y 0.10M respectivamente, después la solución B se agregó a la solución A y permaneció en constante agitación. Posterior a esto, la exposición a microondas se llevó a cabo durante un período de 5 minutos. La solución final se centrifugó y se lavó con agua destilada, el producto se decantó y se secó a una temperatura de 60 °C durante un período de 30 minutos.

Fosfato de Zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: Se prepararon dos soluciones: nitrato de zinc hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (solución A) y otra de fosfato ácido de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (solución B), en concentraciones de 0.15M y 0.10M respectivamente, después la solución B se agregó a la solución A y permaneció en constante agitación. Posterior a esto, la exposición a microondas se llevó a cabo durante un período de 5 minutos. La solución final se centrifugó y se lavó con agua destilada, el producto se decantó y se secó a una temperatura de 60 °C durante un período de 30 minutos.

Fosfato de Titanio $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_2$: Se prepararon dos soluciones: butóxido de titanio $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (Solución A) y otra de fosfato ácido de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (solución B), en concentraciones de 0.15M y 0.10M respectivamente, después la solución B se agregó a la solución A y permaneció en constante agitación. Posterior a esto, la exposición a microondas se llevo a cabo durante un periodo de 5 minutos. La solución final se centrifugó y se lavó con agua destilada, el producto se decantó y se secó a una temperatura de 60 °C durante un periodo de 30 minutos.

Fosfato de Níquel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: Se prepararon dos soluciones: Nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Solución A) y otra de fosfato ácido de amonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (solución B), en concentraciones de 0.15M y 0.10M respectivamente, después la solución

B se agregó a la solución A y permaneció en constante agitación. Posterior a esto, la exposición a microondas se llevó a cabo durante un periodo de 5 minutos. La solución final se centrifugó y se lavó con agua destilada, el producto se decantó y se secó a una temperatura de 60 °C durante un periodo de 30 minutos.

Evaluación de la actividad fotocatalítica: en una solución típica de azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3Cl_1S_1$) a una concentración de 10 ppm, con una proporción de 200 mg de catalizador por litro de solución, es expuesta a radiación solar y se bombea aire a través del reactor, la Fig.16 muestra el tipo de reactor elegido.

Para las evaluaciones fotocatalíticas nuevamente se hace una modificación a las degradaciones comunes, las cuales ocupan lámparas de tipo UV o de luz blanca, siendo todas de manera artificial. Para nuestro caso ocuparemos únicamente luz solar, fomentando así materiales de carácter de activación “naturales” y con ello abriendo paso a economizar este proceso.

En la Fig. 16. se pueden apreciar los tipos de reactores propuestos para la degradación fotocatalítica con luz solar. Dentro de estos dos tipos de reactores se escogió **ii)**, esto con el fin de aprovechar en su máximo los rayos solares que llegan y la mayoría de los rayos que rebotan en la superficie de la base, para lo cual la superficie se recubre con papel aluminio.

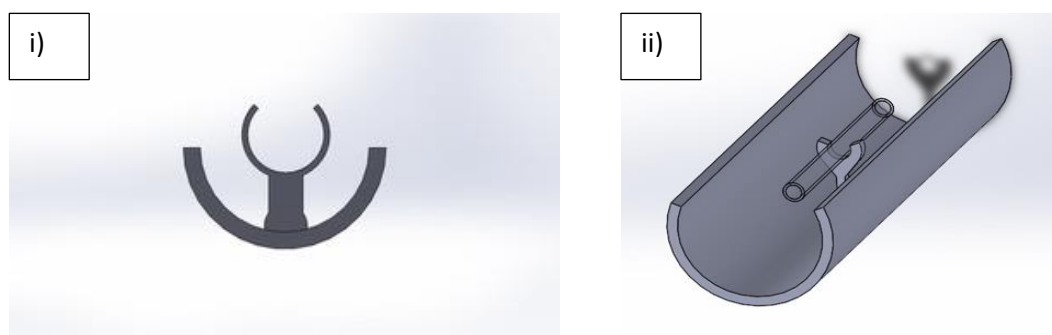


Figura 16.- Tipos de reactores propuestos para comprobación de actividad fotocatalítica i) De cabeza abierta y alta y ii) De cabeza abierta y baja

Descripción del reactor i): El reactor **i)** lleva un recipiente transversal de vidrio que encaja justo en medio del reactor, este a su vez, por la parte inferior estará conectado a una bomba de aire que dará circulación tanto al colorante como a nuestro agente fotocatalizador. La parte superior permanecerá sin tapar y la base de nuestro reactor ira recubierta de papel aluminio para aumentar así la efectividad de recolección de rayos

solares por nuestro fotocatalizador, a continuación, se detalla los puntos de mayor interés en cuanto al diseño del reactor de degradación de colorante.

Estudios han demostrado que la actividad fotocatalíticas aumenta en ciertas condiciones aprovechando directamente la radiación solar, tales como el ángulo de inclinación, la captación de radiación mediante mecanismos parecidos a las estufas solares Echeverría Yoshito 2012). Por lo que se presenta un diseño de fotoreactor tipo batch para comprobación de la actividad fotocatalíticas (Echeverría Yoshito 2012). Es necesario conocer la ecuación de la parábola en coordenadas esféricas, para esto se necesita recordar el concepto de excentricidad τ (Nathaly Daza y Ángela M. 2015), el cual, si bien para una función cónica es uno, establece la relación entre un punto de la función y el foco, y una recta fija, la cual está dada por la ecuación 1;

$$\tau = \frac{\overline{IF}}{\overline{IH}} = \frac{\rho}{2f - \rho \cos\phi} \quad (1)$$

Por lo que la ecuación que describe la parábola en coordenadas polares (Ecuación 2), con \overline{IF} mayor que \overline{IH} es (2).

$$\rho = \frac{2f}{1 + \cos\phi} = \frac{f}{\cos^2 \frac{\phi}{2}} \quad (2)$$

De igual forma de (2) se obtiene la relación para el ángulo ϕ

$$\tan \frac{\phi}{2} = \frac{h}{2f} \quad (3)$$

Considerando el máximo de ángulo de apertura ($\phi_{max} = \phi$), se tiene que el diámetro de toda la parábola es $D=2h$, por lo que éste, en términos de la distancia focal es: (4)

$$D = 4 f \tan \frac{\phi}{2} \quad (4)$$

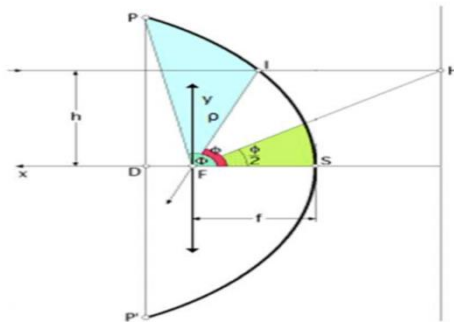


Figura 17.- Geometría de una parábola en coordenadas polares

El área de apertura del paraboloide es de forma circular y se halla a partir de la siguiente ecuación:

$$A_a = \frac{\pi}{4} D^2 \quad (5)$$

Remplazando el diámetro en la anterior ecuación, se tiene finalmente el área de apertura;

$$A_a = 4\pi f^2 \tan^2 \frac{\phi}{2} \quad (6)$$

Existe además un factor importante en los colectores solares, el cual relaciona el área de apertura con el área del receptor (foco) y está dado por;

$$C = \frac{A_{apertura}}{A_{receptor}} \quad (7)$$

Para los reactores empleados en este trabajo se encontró una razón de concentración [C] = 6.24, de acuerdo con los criterios establecidos para estos reactores marcados en el siguiente apartado tabla 1.

Características de Reactor

Debido a estos cálculos necesarios para la construcción de nuestro reactor fotocatalítico para degradación de colorantes, en la Tabla 1 se pueden observar los valores considerados y dados para la construcción de estos reactores tanto el prototipo como el real que es el ya construido.

Características	Prototipo	Real
Dimensiones	30 cm x 10 cm	20 cm x 10 cm
Altura	7 cm	5 cm
Diámetro interior	4 cm	2 cm
Diámetro exterior	6 cm	5 cm
Terminación de suelo	Circular	Circular
Inclinación	30°	30°

Tabla 1.- Dimensiones de reactor propuesto y el reactor real

Las dimensiones dadas fueron ajustadas debido a los materiales ocupados, por cuestiones económicas se mantuvieron las menores posibles sin afectar la eficiencia, la cual en su gran parte es aportada por la inclinación ^[4] la cual no fue modificada.

Las alícuotas obtenidas de las degradaciones del colorante, fueron tomadas cada 30 minutos para los casos fosfato de: cobre, zinc, níquel y titanio. Exceptuando el caso de fosfato de plata la cual fue tomada cada 5 minutos, esto por la asombrosa actividad reportada por este material.

Las caracterizaciones de los materiales en polvo obtenidos se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XDR), espectroscopia de rayos X con dispersión de energía (EDS), las cuales fueron tomadas a través de equipos pertenecientes al CUVyTT, espectroscopia UV (UV-Vis) y reflectancia difusa realizados en ICUAP. Aunado a esto, se calculo la energía de brecha prohibida (Bandgap por sus siglas en inglés) por métodos analíticos y con ayuda de la espectroscopia de reflectancia difusa.

Cálculo del BandGap mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Mediante el modelo de Kubelka-Munck se determinó la brecha energética de los semiconductores obtenidos de tipo fosfato metálicos, para lo cual se usó un espectrómetro UV-Vis, empleando un intervalo de longitud de onda de 200-2500 nm, con accesorio de reflectancia difusa, equipado con una esfera integradora. Estas mediciones se realizaron a temperatura ambiente, usando polvo fino de estos materiales.

A partir del espectro de reflectancia difusa no es posible evaluar el coeficiente de absorción asociado al sistema en estudio. En medios dispersivos el camino óptico recorrido por la luz es difícil de establecer, ya que la disminución de la radiación se debe a la absorción y dispersión. Para determinar el coeficiente de absorción se requiere de un tratamiento matemático basado en la teoría de Kubelka-Munk, a través del cual se obtiene un espectrograma de absorción convertido a partir del cual es posible determinar la brecha energética del material estudiado (ver ecuación 1 y 3). Mediante esta técnica se estudiaron los casos de fosfato metálicos.

Capítulo III. Resultados y Discusión

A lo largo de este capítulo se presentará individualmente cada material con sus respectivas caracterizaciones (SEM, EDS, DRX, Reflectancia difusa, UV-vis) además de su evaluación fotocatalítica.

Fosfato de plata (Ag_3PO_4)

El orden a seguir de las caracterizaciones será el siguiente; DRX, SEM y EDS y finalmente la caracterización de las pruebas de degradación por UV-Vis.

En la Fig. 18 se puede observar el DRX de Ag_3PO_4 el cual muestra una estructura cristalina en cuanto a la presencia de los materiales, si bien se esperaba este comportamiento conforme a estudios anteriores (Morales M.A. et al 2019) y (Galán Trujillo G.D. et al 2019), sigue siendo sorprendente que, mediante un microondas convencional adaptado casi en pocos aspectos, se obtengan resultados similares respecto a técnicas de síntesis más especializadas y de un costo mucho más elevado.

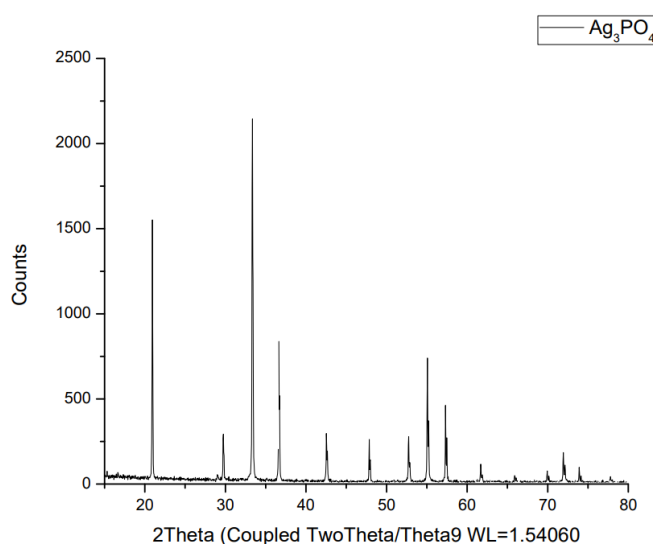


Figura 18.- DRX de Ag_3PO_4 de diferentes zonas de muestra.

De acuerdo a la base de datos (PDF 01-075-5985) el material se encuentra en la fase cristalina cúbica.

En la Fig. 19 se pueden observar los diferentes tipos de morfologías obtenidas mediante la asistencia de microondas (SEM de Ag_3PO_4). Cabe señalar que este tipo de morfologías han sido reportadas en distintos trabajos, empelando otros métodos de síntesis. La síntesis

asistida con microondas tiene como beneficio los cortos tiempos de síntesis, además de ir de la mano con la química verde.

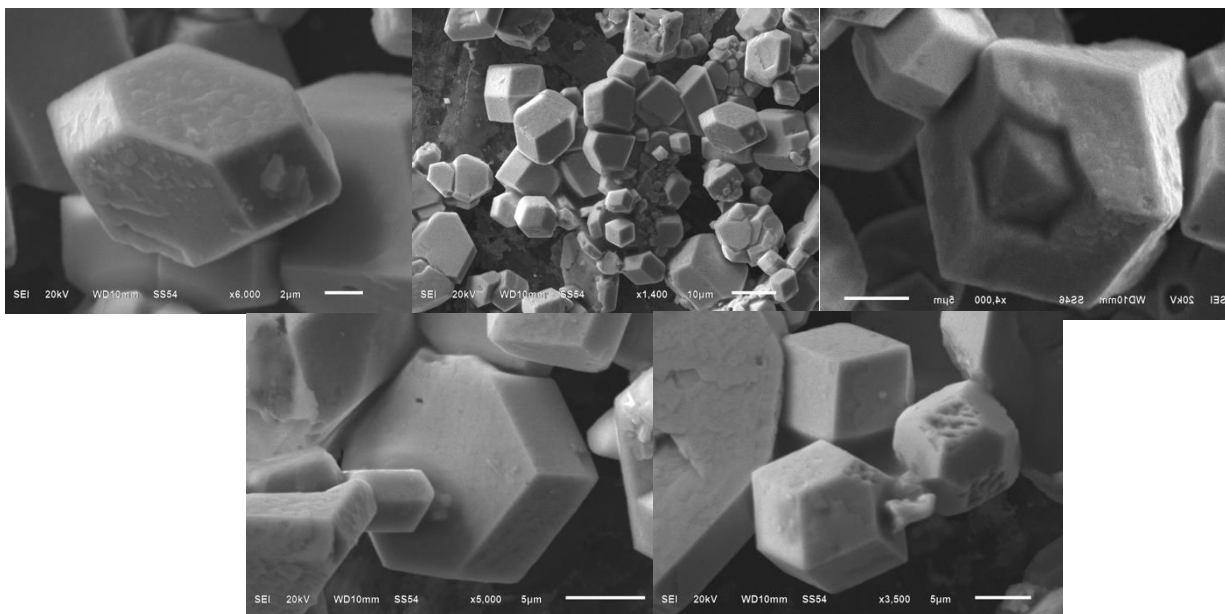


Figura 19.- Morfologías encontradas en Ag_3PO_4

Dentro de las morfologías encontramos de tipo dodecaedro cóncavo, de tipo cúbico, de tipo tripodos, de tipo trapezoidales, de tipo core-shell, entre otros. Es de mucho beneficio el que se encuentren morfologías tan complejas de estos tipos, como bien se menciona en el capítulo 1, que la morfología sea de mayor complejidad aumenta con ello la actividad fotocatalítica del material. Aun con todo el objeto de estudio que se presenta en este reporte, quedan muchas variables a manipular para realizar un estudio más amplio respecto a la obtención de diferentes morfologías, tales variables pueden ser: los periodos de irradiación, los tiempos de la misma y la longitud de onda, como los más importantes.

En la Fig. 20 se puede observar el EDS del Ag_3PO_4 , el cual confirma lo ya reflejado en la Difracción de Rayos X, la presencia de materiales elementales como la plata, el fósforo y

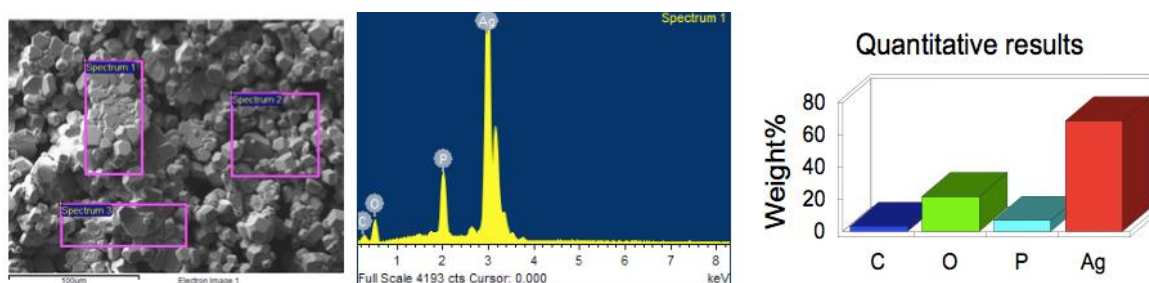


Figura 20.- EDS de Ag_3PO_4 obtenido por síntesis asistida por microondas

el oxígeno, los cuales en conjunto forman nuestro material de estudio para este caso (Ag_3PO_4).

Si bien en nuestro objeto de estudio se presenta una cantidad muy ligera del elemento carbono, esta puede ser atribuida al equipo que es de uso común, a una interferencia en el porta objetos de la muestra u equipo, o una ligera contaminación, sin embargo, es una cantidad muy pequeña considerada como despreciable.

A continuación, en la Fig. 21 se presenta la caracterización por UV-Vis de Ag_3PO_4 de las alícuotas tomadas para la degradación del colorante azul de metileno $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}$, dichas alícuotas fueron tomadas conforme a la metodología marcada.

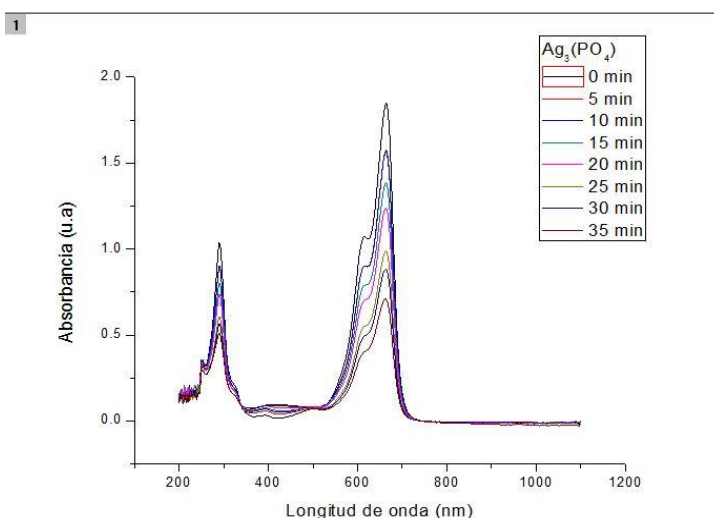


Figura 21.- Actividad fotocatalítica de Ag_3PO_4 evaluada por uV-Vis

Para el caso de este fosfato, es realmente sorprendente que en un lapso de 35 minutos sin intervención de lámparas artificiales o activadores se lograra una degradación cercana al 71% (Ver Figura 22), nuevamente este estudio puede ser comparado con técnicas más complejas donde su porcentaje de degradación es muy similar al obtenido por esta ruta. Si bien el material pudo ofrecer un mayor porcentaje de degradación, con los 30 minutos es suficiente para tomarlo como comparativa pues ya hay bastantes publicaciones acerca de este material en este lapso de tiempo.

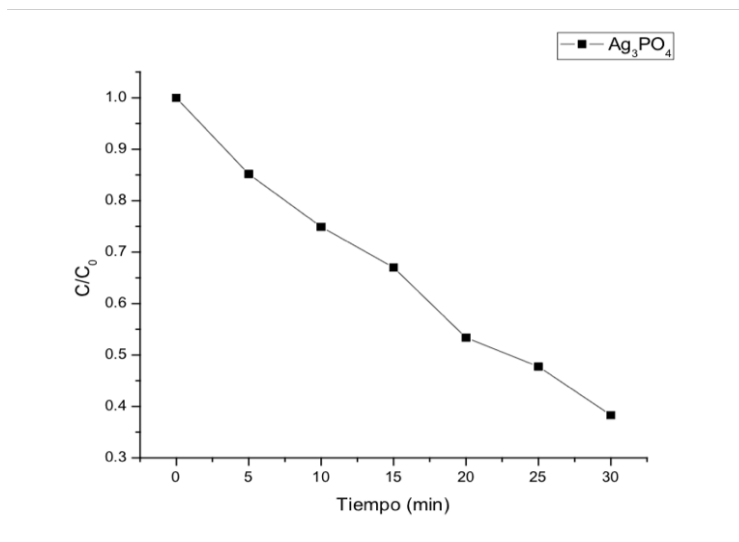


Figura 22.- Perfil de degradación de azul de metileno con Ag_3PO_4

En conclusión, podemos resumir que las características de fosfato de plata ofrecen un alto porcentaje de degradación en un tiempo relativamente corto. Todo esto en base a lo reportado, donde la gran mayoría de las degradaciones en la literatura ocupan una lámpara artificial para activar el material, lo que genera un costo extra o un paso extra para llevar este proceso a gran escala. También que este material posee una actividad fotocatalítica alta comparable con la actividad fotocatalítica obtenido por otras rutas de síntesis. Ante este último punto es bueno recalcar la gran diferencia que existe entre las metodologías reportadas y esta metodología, independientemente del alto costo que existe de diferencia, la practicidad con la que se realiza esta síntesis, y los tiempos tan costos vuelven esta técnica muy atractiva para el desarrollo de este material.

Fosfato de Zinc ($Zn_3(PO_4)_2$)

El orden a seguir de las caracterizaciones será el siguiente; DRX, SEM y EDS, y finalmente la caracterización de las pruebas de degradación por UV-Vis.

En la Fig. 23 se puede observar el DRX de $Zn_3(PO_4)_2$ el cual muestra una fase cristalina monoclinica (PDF 00-041-0493) en la que está presente el material base.

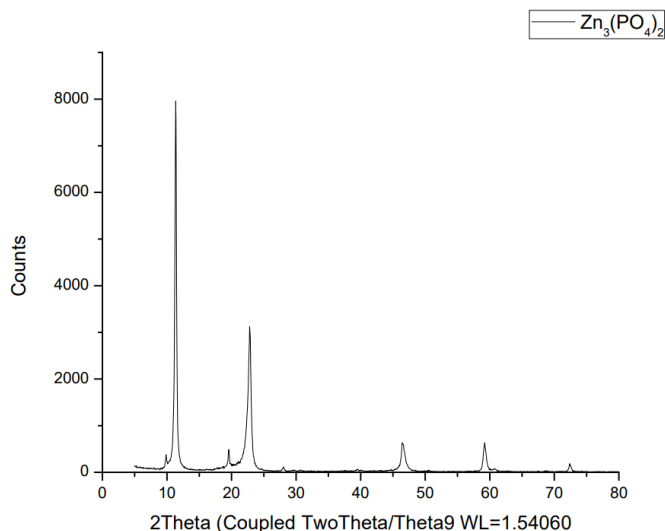


Figura 23.- DRX de $Zn_3(PO_4)_2$ de diferentes zonas de muestra

En la Fig. 24 se puede observar la morfología obtenida mediante la asistencia de microondas. Se presentan únicamente morfología de tipo hojuela. Nuevamente morfologías de este aspecto han sido reportadas por Marcus Roming et al. en 2008 y Sven Bach et al. en 2015, sin embargo, el método de síntesis ha sido diferente lo que abre una nueva ruta de investigación para este material.

Si bien aún se pueden apreciar aglomerados de partículas en este material, se debe tener en cuenta que este material no se aplicaron características especiales en su síntesis como en el caso de Ag_3PO_4 donde un ajuste del pH = 13 puede correr un factor fundamental para la eliminación de estos aglomerados, además de complementar el proceso de síntesis con un tratamiento térmico podría eliminar ese pequeño exceso de agua, así como, contribuir de nueva cuenta en la eliminación de aglomerados.

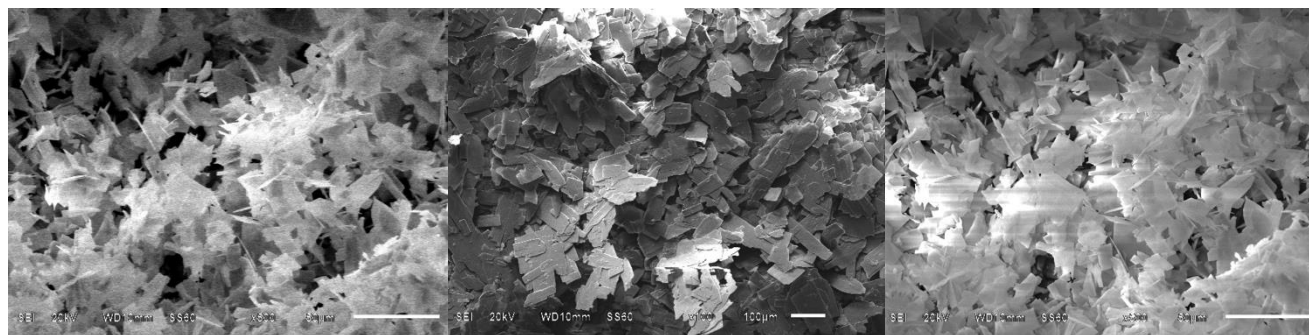


Figura 24.- Morfologías encontradas en $Zn_3(PO_4)_2$

En la Fig. 25 se pueden observar el EDS realizado para el fosfato de zinc, en el cual se puede observar la abundancia de nuestros materiales prioritarios los cuales en conjunto

forman nuestro material de estudio ($Zn_3(PO_4)_2$). Con estas caracterizaciones podemos estimar que los resultados del BandGap y las pruebas fotocatalíticas pueden ser favorables.

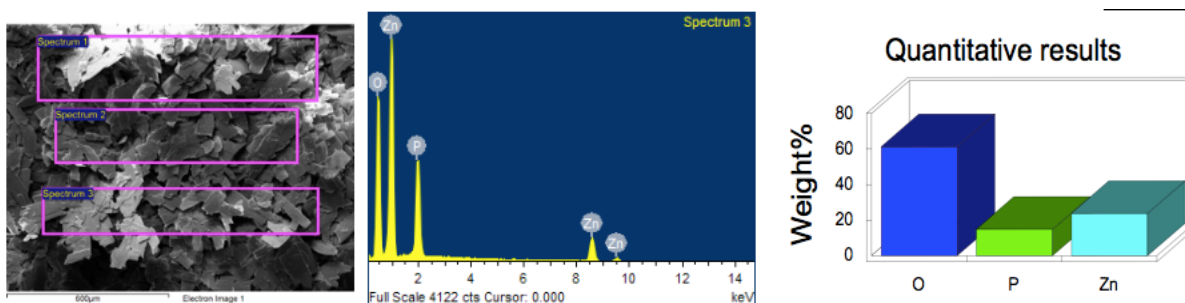


Figura 25.- EDS de $Zn_3(PO_4)_2$ obtenido por síntesis asistida por microondas

Para la evaluación fotocatalítica del fosfato de Zinc, como se menciona en la metodología, se toma una alícuota cada 30 minutos por un lapso de 4 horas (180 minutos), esto con el fin de poder estudiar con detalle la actividad fotocatalítica de este material. Esto último debido a la falta de reportes de este material en el ámbito de la fotocatalisis y más aún desarrollado por asistencia de microondas (Ver figura 26).

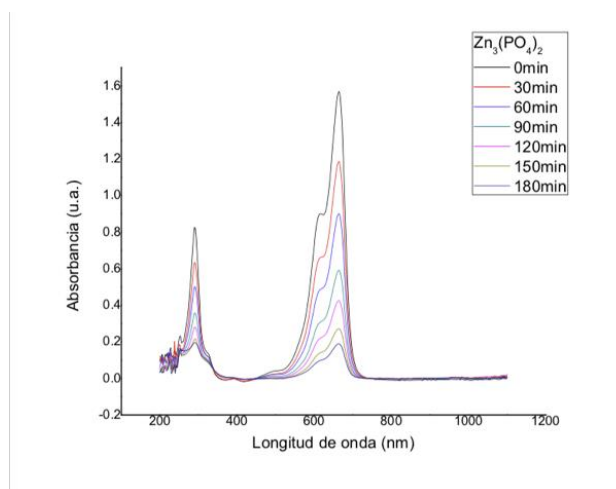


Figura 26.- Actividad fotocatalítica de $Zn_3(PO_4)_2$ evaluada por uV-Vis

El $Zn_3(PO_4)_2$ obtiene una degradación en un lapso de los 180 minutos de un 88.5% de colorante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) degradado (Ver figura 27). Este porcentaje es un tanto bueno, sin embargo, el tiempo de degradación es bastante largo en comparación de otros materiales de mejor actividad y dentro de estos mismos el presentado anteriormente (Ag_3PO_4).

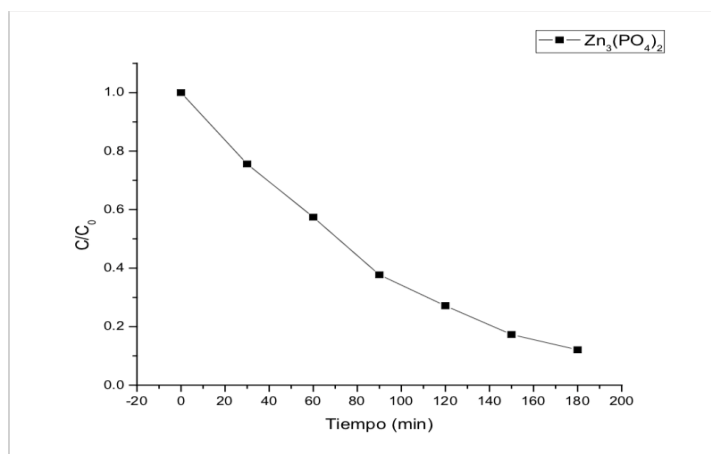


Figura 27.- Perfil de degradación de azul de metileno con $Zn_3(PO_4)_2$

En conclusión, este material es sumamente novedoso y de carácter sobresaliente debido a las grandes morfologías alcanzadas de tipo hojuela, demostrando una actividad fotocatalítica buena, esto último en comparación con diversos estudios enfocados en materiales como TiO_2 y ZnO . Esto último a su vez crea una brecha de mucho interés para un estudio más a fondo de este material, sus diferentes variables que pueden mejorar el material hablan de la escasa investigación de este material por esta ruta de síntesis que al paso de los años cada vez es de mayor aplicación. Entre las variables que pueden mejorar el material son; el tiempo de irradiación, el pH de la solución a irradiar, un tratamiento térmico pasando la síntesis del material, estos 4 puntos pueden contribuir al no aglomeramiento de material, llevar los productos a una escala diferente (de tipo nanométrico), y a mejorar su tiempo de degradación manteniendo su gran capacidad.

Fosfato de Cobre ($Cu_3(PO_4)_2$)

El orden a seguir de las caracterizaciones nuevamente será el siguiente; DRX, SEM y EDS, y finalmente la caracterización de las pruebas de degradación por UV-Vis.

En la Fig. 28 se puede observar el DRX de $Cu_3(PO_4)_2$ el cual muestra la presencia de aglomerados, de material hidratado, estos últimos puntos se confirman más adelante con la ayuda de caracterizaciones adicionales realizadas para este material.

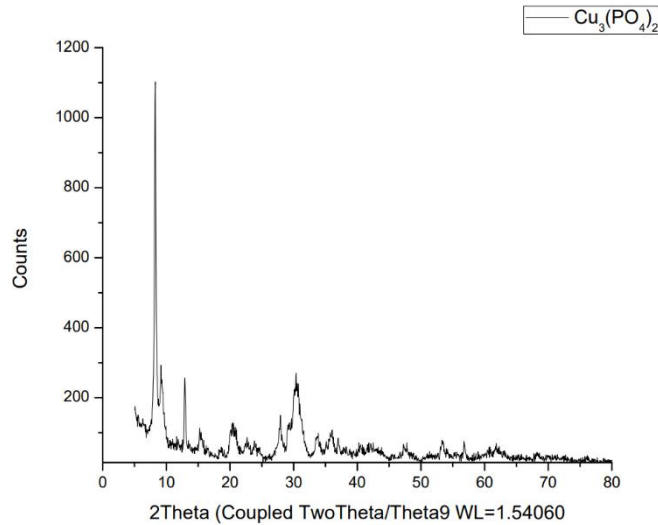


Figura 28.-DRX de $Cu_3(PO_4)_2$ preparado por síntesis asistida por microondas

En la Figura 29 se puede observar las imágenes SEM tomadas para el material $Cu_3(PO_4)_2$ si bien las imágenes muestran partículas aglomeradas, en la literatura encontrada acerca de este material desarrollado por diferentes técnicas, se muestran morfologías similares a las encontradas en este estudio.

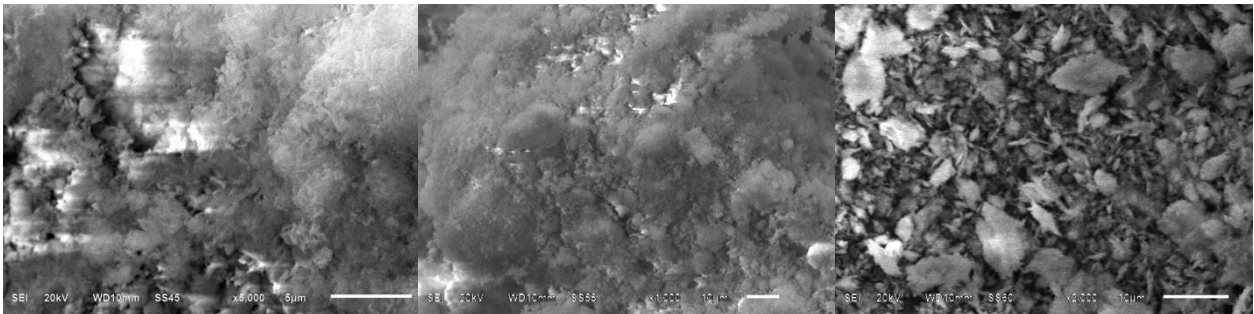


Figura 29.- Morfologías encontradas en $Cu_3(PO_4)_2$

Este material en cuestión de morfologías puede ser comparado con diferentes técnicas pues los resultados son un tanto similar, dando en gran cantidad aglomerados, pero por otra parte de tipo “rosa” como se le conoce en la literatura. Podemos atribuir la falta de estabilidad en cuanto a morfología, a una falta de un pH de tipo básico, estos mismos pueden ser eliminados mediante un tratamiento térmico. Es por ello que este material tiene diferentes caminos para obtener su máximo rendimiento.

En la Fig. 30 se puede observar el EDS realizado para el fosfato de cobre, en el cual se puede observar la abundancia de nuestros materiales prioritarios los cuales en conjunto forman nuestro material de estudio ($Cu_3(PO_4)_2$). Con estas caracterizaciones podemos

estimar que los resultados del BandGap y las pruebas fotocatalíticas pueden ser favorables. Algo que recalcar en este material es la presencia del “calcio” en la muestra del material,

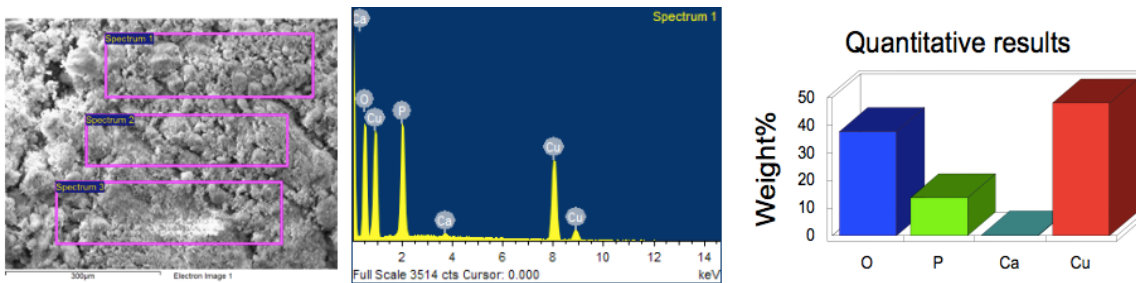


Figura 30.- EDS de $Cu_3(PO_4)_2$ obtenido por síntesis asistida por microondas

esto puede ser atribuido a contaminación por equipo de análisis, debido a que se encuentra en un área común de investigación, sin embargo, se presenta en una cantidad despreciable.

Para la evaluación fotocatalítica del fosfato de Cobre como se menciona en la metodología se toma nuevamente una alícuota cada 30 minutos por un lapso de 3 horas (180 minutos), esto con el fin de poder estudiar más a detalle la actividad fotocatalítica de este material. Esto último debido a la falta de reportes sobre su comportamiento en los procesos de fotocatalisis y más aún desarrollado por asistencia de microondas (Ver figura 31).

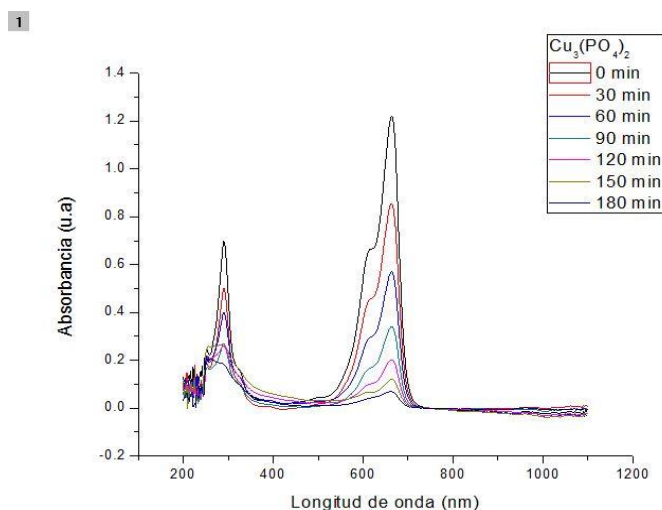


Figura 31.- Actividad fotocatalítica de $Zn_3(PO_4)_2$ evaluada por uV-Vis

El $Cu_3(PO_4)_2$ obtiene una degradación en un lapso de los 180 minutos de un 94.43% de colorante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) degradado. Este porcentaje es bastante satisfactorio, aunque el tiempo de degradación nuevamente es bastante largo (3 horas) en comparación con otros materiales, a partir de la segunda hora alcanza ya un porcentaje muy bajo y deseable, esto se puede apreciar claramente en la Figura 32 donde a partir de la primera hora de este proceso baja considerablemente la cantidad de colorante en

solución hasta un 53.29%. El largo tiempo de degradación puede deberse a que el material se encuentra en un estado de tipo aglomerado, nuevamente atribuible a una falta de pH básico en la solución a irradiar, y posiblemente a la ausencia de un tratamiento térmico del material.

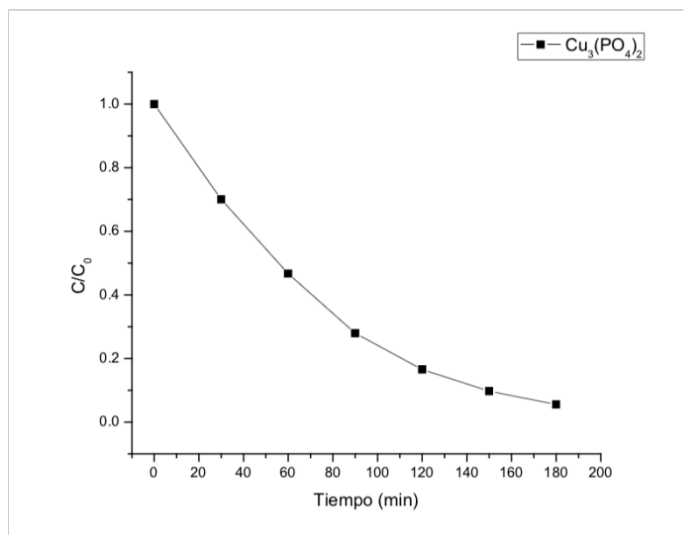


Figura 32.- Perfil de degradación de azul de metileno con $Cu_3(PO_4)_2$

En conclusión, este material sintetizado por asistencia de microondas, tiene una actividad fotocatalítica buena, además de abrir camino a nuevas investigaciones para mejora de este material. Es de esperar que en los próximos años existan más estudios acerca de este material por sus precursores relativamente bajos, su exploración para obtención de este mismo por otros precursores incluso más baratos como lo es el “Sulfato de Cobre” ($CuSO_4$), el tiempo de irradiación más indicado, así como un tratamiento térmico para la eliminación de aglomerados y material hidratado, además como una solución básica inicial a irradiar.

Se puede considerar esta investigación, un trabajo pionero en la exploración del fosfato de cobre por esta ruta de síntesis, conforme a la literatura puede ser empleado en diferentes campos de investigación y no solamente en el propuesto en este trabajo. Aún queda mucho por mejorar, pero es un gran avance la contribución de este trabajo.

Fosfato de Titanio ($Ti_3(PO_4)_2$)

El orden a seguir de las caracterizaciones nuevamente será el siguiente; SEM y EDS, y finalmente la caracterización de las pruebas de degradación por UV-Vis.

En la Figura 33 se puede observar las imágenes SEM tomadas para el material $Ti_3(PO_4)_2$, aunque en la literatura se pueden observar diferentes morfologías, no podemos argumentar tan a fondo la morfología obtenida, puesto que se pueden observar morfologías de tipo esféricas que pueden deberse a material aglomerado o hidratado, o bien, a la morfología final obtenida a través de este método de síntesis, a diferencia de métodos convencionales como hidrotermal y solvotermal, en la metodología ocupada no se toman en cuenta factores como la cantidad de material ebullición por el no control de las altas temperaturas alcanzadas por asistencia de microondas.

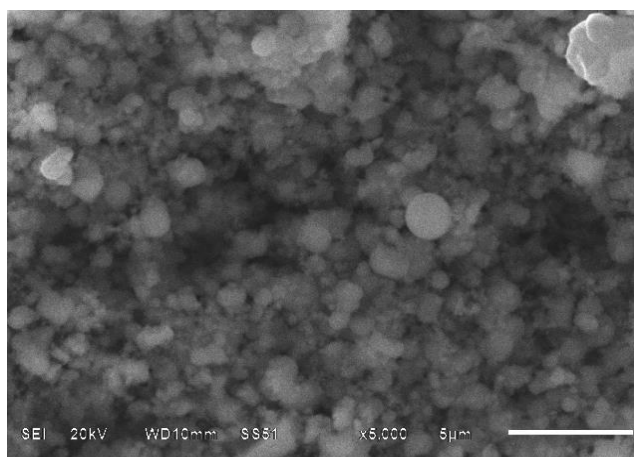


Figura 33.- Morfologías encontradas en $Ti_3(PO_4)_2$

Nuevamente en este material nos enfrentamos a una limitante muy grande, que es la cantidad de material evaporado provocado por las altas temperaturas en este tipo de síntesis, sin embargo, las caracterizaciones realizadas comprueban que la síntesis del material se efectuó de manera exitosa. Únicamente la constante pérdida de material debido a la ebullición del precursor puede afectar a la cantidad de material obtenido o recolectado.

De acuerdo a las comparaciones realizadas en cuanto a la síntesis de fosfato de plata (Ag_3PO_4) en este caso el fosfato de titanio no se aumentó el pH en la solución a irradiar, lo que abre un campo de investigación necesario para el avance tecnológico de este material el cual en los últimos años ha sido objeto de estudio de gran interés. Un tratamiento térmico para corroborar que las imágenes SEM mostradas son el tipo de morfologías obtenidas por este método o bien para eliminar los aglomeramientos y la hidratación del material y con ello obtener la verdadera morfología alcanzada y poder así comparar de mejor manera con otras técnicas de síntesis.

En la Fig. 34 se puede observar el EDS realizado para este caso de fosfato, en el cual se puede observar la abundancia de nuestros materiales prioritarios los cuales en conjunto forman nuestro material de estudio ($Ti_3(PO_4)_2$). De la misma manera, algo que recalcar en este material es la presencia del “calcio” y “Silicio” en la muestra del material, esto puede ser atribuido a contaminación por equipo de análisis, debido a que se encuentra en un área común de investigación, sin embargo, se presentan en una cantidad diminuta y son despreciables. A diferencia de los demás fosfatos, la cantidad de oxígeno encontrado en el EDS de este material puede deberse a las altas temperaturas alcanzadas que provocan la ebullición del material precursor, Butóxido de Titanio ($Ti(C_4H_9O)_4$).

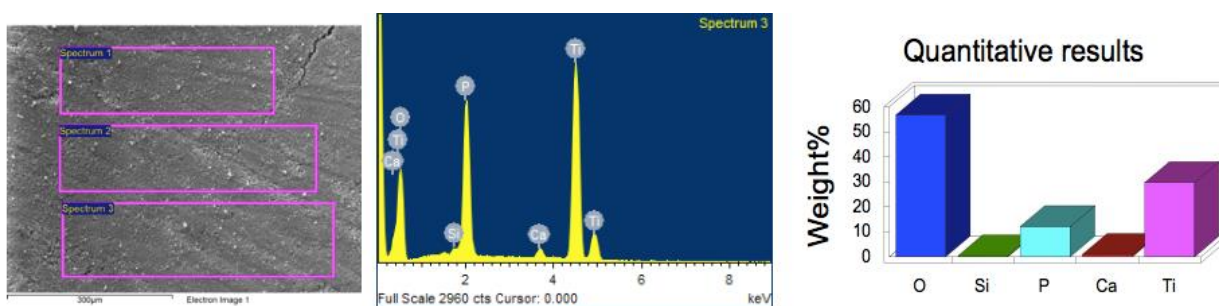


Figura 34.- EDS de $Ti_3(PO_4)_2$ obtenido por síntesis asistida por microondas

Para la evaluación fotocatalítica del fosfato de Titanio, como se menciona en la metodología, se toma nuevamente una alícuota cada 30 minutos por un lapso de 3 horas (180 minutos), esto con el fin de poder evaluar más a detalle la actividad fotocatalítica de este material.

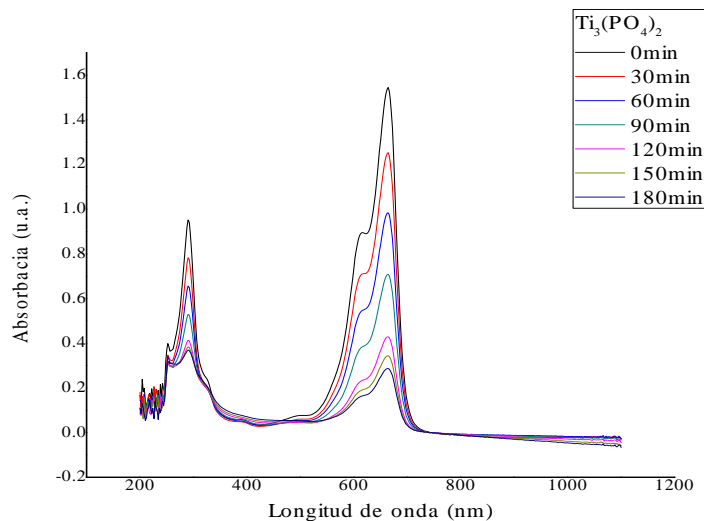


Figura 35.- Actividad fotocatalítica de $Ti_3(PO_4)_2$ evaluada por uV-Vis

El $Ti_3(PO_4)_2$ obtiene una degradación en un lapso de los 180 minutos de un valor cercano al 92% de la degradación de colorante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, ver figura 35), si bien en comparación a los demás materiales caracterizados, este caso presenta una actividad fotocatalítica similar, sin embargo, se recalca el cambio de precursores para este material, puesto que el trabajar con nitruro de titanio (como se ha utilizado en los casos anteriores para los casos de fosfato de Níquel, fosfato de Cobre y fosfato de Zinc) aumentaría considerablemente el grado de dificultad y el económico. El ajuste del pH en la solución a irradiar podría mejorar este rendimiento, esto en referencia a la literatura en donde se utiliza una solución de tipo básico. El comportamiento de este material en cuanto a su actividad fotocatalítica se puede observar en la figura 36, aunque se observa un comportamiento “prometedor”, falta profundizar acerca de la síntesis de este material, lo que abre una brecha de estudio amplia.

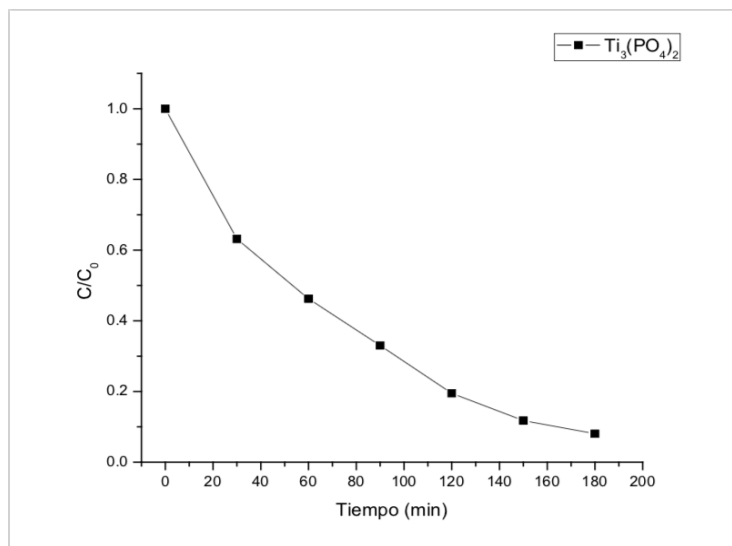


Figura 36.- Perfil de degradación de azul de metileno con $Ti_3(PO_4)_2$

En conclusión, este material sintetizado por asistencia de microondas, tiene una actividad fotocatalítica “buena” en comparación con los demás materiales reportados por Youngyong Kim, et al, 2017 y X. Zhao et al, 2011 estos últimos por diferentes métodos de síntesis. Aunque presenta ciertas dificultades por este método de síntesis; tales como la ebullición del precursor, la toxicidad de los gases, esto en comparación a las síntesis de los demás materiales presentados en este trabajo. A diferencia de los demás casos de estudio en este trabajo, es de cuestionarse la rentabilidad de este método en cuanto al aprovechamiento total de los precursores, así como el porcentaje de degradación, puesto que en la literatura existen mayores porcentajes de degradación al obtenido. El $Ti_3(PO_4)_2$ da resultados “positivos” sin embargo se puede recomendar un estudio más profundo en cuanto a la solución a irradiar y un tratamiento térmico del material obtenido, puesto que con ello se pudo determinar finalmente las morfologías obtenidas.

Fosfato de Níquel ($Ni_3(PO_4)_2$)

Para el caso del fosfato de Níquel, debido a las circunstancias actuales, sólo se pudo evaluar su actividad fotocatalítica. Como se menciona en la metodología se toma nuevamente una alícuota cada 30 minutos por un lapso de 3 horas (180 minutos), esto con el fin de poder estudiar más a detalle la actividad fotocatalítica de este material. Esto último debido a la falta de estudio de este material en el ámbito de la fotocatalisis y más aún desarrollado por asistencia de microondas.

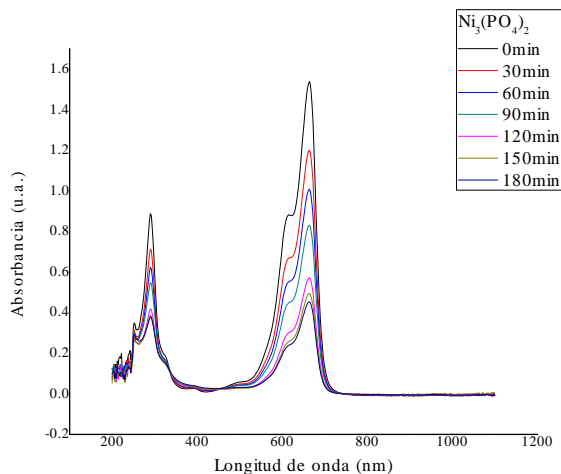


Figura 37.- Actividad fotocatalítica de Ni₃(PO₄)₂ evaluada por uV-Vis

El Ni₃(PO₄)₂ obtiene una degradación en un lapso de 180 minutos de 94% de colorante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S) degradado (Ver figura 37). El porcentaje obtenido es bueno en comparación con materiales preparados por otras metodologías de preparación, sin embargo, nuevamente el tiempo tan largo del proceso provoca que sea un material poco atractivo. Cabe recalcar que aun esta metodología puede ser mejorada desde la solución a irradiar como se ha comentado, hasta tiempos de exposición y tratamiento térmico complementario. Aunque en la literatura se presentan diferentes finalidades para el material, la fotocatalisis heterogénea en función del azul de metileno tiene un gran desenlace, tomando un porcentaje de degradación en el rango de materiales fotocatalizadores.

En la figura 38 se puede observar el perfil de degradación de este caso de fosfato en donde a partir de la primer media hora ya se observa un comportamiento bastante agresivo en cuestión de degradación de colorante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S).

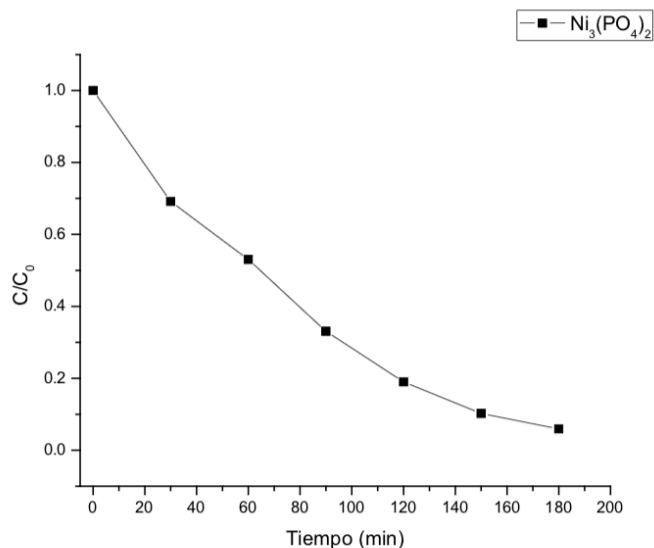


Figura 38.- Perfil de degradación de azul de metileno con $Ni_3(PO_4)_2$

En conclusión, este material sintetizado por asistencia de microondas, tiene una actividad fotocatalítica “deseable”. A lo largo de estos años se ha presentado un estudio profundo en la preparación de dopamientos de níquel y se espera que el factor “níquel” sea explorado en diferentes ámbitos tales como son de grupo fosfato.

Nuevamente este trabajo puede ser considerado pionero en la exploración de mencionado material por esta ruta de síntesis y utilizado en esta aplicación, conforme a la literatura puede ser empleado en diferentes campos de investigación y no solamente en el propuesto en este trabajo. Se espera una profundidad mayor en este tipo de aplicaciones complementando lo ya encontrado como son los dopamientos, las diferentes morfologías entre otros.

Fosfatos metálicos

A continuación, en la figura 39 se presenta la comparación de los 5 casos de fosfatos abordados a lo largo de esta investigación, para el caso del fosfato de plata se extrapolaron los datos de degradación con el fin de presentar una comparativa de los 5 materiales

obtenidos, sin embargo los tiempos de extrapolación respetaron la secuencia de la toma de alícuotas que es de 5 minutos por toma.

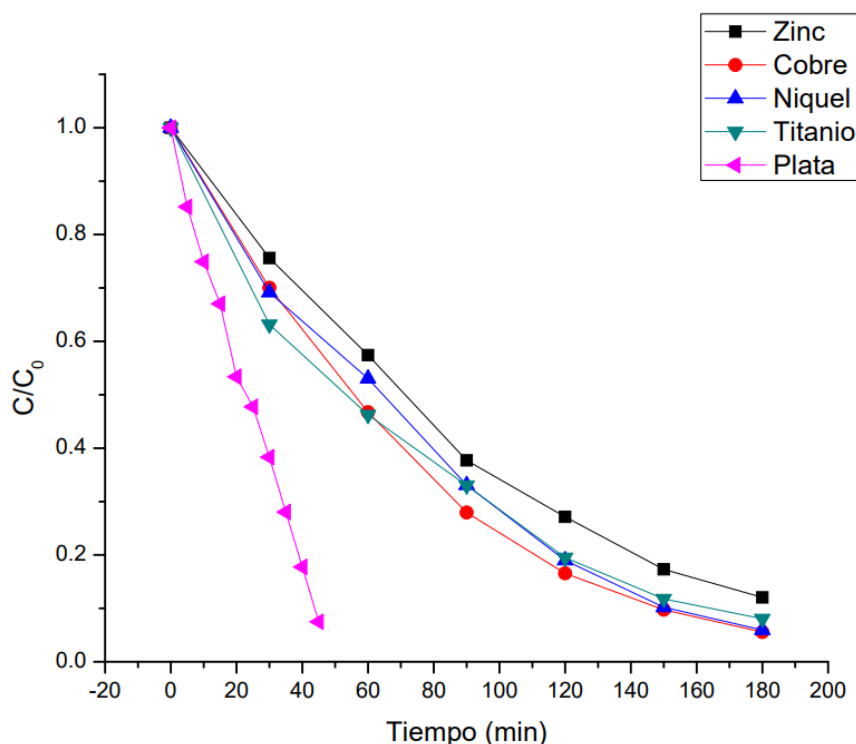


Figura 39.- Comparación de los Perfiles de degradación de azul de metileno con los 5 casos de fosfato obtenidos.

En comparación 4 de los 5 casos de fosfatos (Zinc, Níquel, Titanio y Cobre), presentan un comportamiento muy similar, teniendo perfiles de degradación superiores al 90% o cercano (para el caso de Zinc de 89%), aunque si bien los tiempos no son los más deseables, cada uno en particular puede ser estudiado más a fondo y con ello, mejorar su actividad fotocatalítica. EL fosfato de Cobre y Níquel lideran el porcentaje de degradación que ronda los 94% - 95%, poco menos se encuentra fosfato de Titanio con 91% y por último fosfato de Zinc con un 89%.

Como caso particular el fosfato de plata tiene gran capacidad para la degradación de compuestos orgánicos, esto debido a que la extrapolación conforme a los datos obtenidos en las pruebas UV-VIS, dan como resultado una estimación de un 98% de degradación en un tiempo cercano a los 45 minutos.

Los resultados son satisfactorios tomando en cuenta la poca información que se encuentra en relación a estos materiales desarrollados por la metodología estipulada. Como trabajo pionero abre paso a un sin fin de estudios posteriores de estos materiales, en aplicaciones

similares a este trabajo o bien en diferentes ámbitos referentes a sus aplicaciones con mayor éxito reportados en la literatura.

Conclusiones

Se logró sintetizar materiales de tipo fosfato metálicos específicamente fosfato de plata, cobre, zinc, titanio y níquel mediante la ruta de síntesis asistida por microondas, partiendo como base de la síntesis de fosfato de plata y para los demás casos sustituyendo uno de los precursores (Nitrato de Plata) por otros precursores respectivos a cada material, exceptuando el caso titanio, manteniendo las mismas condiciones de síntesis, los cuales funcionan como agentes fotocatalíticos en el caso de azul de metileno, el cual era el objetivo principal, donde se puede concluir que los materiales sintetizados manteniendo métodos y condiciones tienen un comportamiento similar en cuanto a la evaluación fotocatalítica, sin embargo, cada uno presenta diferentes ventajas al abordar diferentes situaciones.

Los materiales presentados muestran que la metodología de síntesis contribuye de manera favorable, obteniendo materiales con buenas características, las cuales se pueden resumir en la correcta degradación del material a estudio que fue azul de metileno. Este trabajo puede ser considerado pionero en la indagación de nuevas rutas de síntesis para diferentes materiales, además de su aplicación en la fotocatalisis, esto último solo en algunos casos.

Los fosfatos obtenidos evaluados fotocatalíticamente en azul de metileno presentan un comportamiento relativamente bueno. Cabe recalcar que dentro de las modificaciones pertinentes en la ruta de síntesis que pueden agregarse a cada material se encuentran el aumento de pH de la solución a irradiar, esto debido a que en el caso fosfato de plata se reporta un mejor comportamiento cuando la solución a irradiar mantiene un pH mayor o igual a 13, la cantidad de tiempo de irradiación, esto debido a que aún se desconoce un tiempo específico para cada material, solamente en fosfato de plata se estima un tiempo predilecto de 5 minutos, un tratamiento térmico post síntesis para eliminar materiales aglomerados, para mejorar la morfología del material y con ello mejorar su actividad fotocatalítica de acuerdo a la literatura encontrada y en comparación con el caso de fosfato de plata.

Por otro lado, de acuerdo a la literatura estudiada referente a esta investigación, el campo de la fotocatalisis no está completamente desarrollada para algunos materiales, tomando como partida principal su uso en cementos dentales como el caso de fosfato de zinc, oxidación de compuestos como compuestos aromáticos o modificador de materiales

fototérmicos para el caso del cobre, y aunque en los demás casos como son el titanio, plata y níquel si han sido reportados conforme a este ámbito, no se sintetizaron mediante asistencia de microondas. Debido a los resultados obtenidos se puede concluir que los materiales sintetizados y evaluados para su actividad fotocatalítica, en el caso de azul de metileno, presentan un comportamiento bueno.

Finalmente, se determina que la formación de estos materiales a partir de síntesis asistida por microondas favorece las aplicaciones en fotocátalisis, particularmente para el azul de metileno. Aunque haga falta una cantidad de estudios necesaria para definir lo tan asombroso que es cada material en el área de interés, es completamente satisfactorio que los materiales tengan un comportamiento bueno con altos porcentajes de degradación y que los resultados arrojen materiales con gran cantidad de pureza, pues en la literatura no se encuentran desarrollados por esta ruta de síntesis.

Por lo anterior, es necesario seguir abordando temas relacionados a las modificaciones de estos materiales y sus aplicaciones con diferentes materiales a evaluar tales como otros colorantes, aromáticos y compuestos que en el día a día se presentan en las grandes industrias y poder así contribuir de manera eficiente al combate de la contaminación mundial y específicamente al tratamiento de aguas a escala industrial.

Recomendaciones

A pesar de los diversos resultados obtenidos en esta investigación se considera que, a partir de los mismos, se pueden desarrollar en un futuro otros, como son:

- Variación de pH de solución a irradiar y tiempos de exposición a radiación microondas.
- Tratamiento térmico post síntesis para definición de morfologías, eliminación de aglomerados e hidratación
- Evaluación con diferentes tipos de colorantes o compuestos de sacrificio.
- Evaluación costo-beneficio en comparación a mismos materiales creados por diferentes rutas de síntesis.
- Recuperación de material, burbujeo de hidrógeno y nuevamente aplicación del mismo para medir ciclos de vida.
- Evaluación de durabilidad de material en cuanto a ciclos de vida.

Aportaciones

El presente trabajo ha generado diferentes contribuciones en el ámbito de la investigación de materiales fotocatalíticos, específicamente materiales de tipo fosfatos metálicos por la ruta de síntesis de asistencia de microondas. A lo largo de este trabajo se ha contribuido con pequeñas aportaciones en trabajos como; “Microwaves-assisted chemical synthesis of silver phosphate powder, its morphological change and photocatalytic activity with sunlight” y “Study of photocatalytic activity with silver and copper phosphates obtained by chemical synthesis assisted by microwaves” en el journal “RUSSIAN JOURNAL of BIOLOGICAL PHYSICS and CHEMISTRY Volume 4, No. 1, 2019 “.

Además, de que el trabajo realizado, da pie a nuevas investigaciones para mejorar sus características y específicamente sus actividades fotocatalíticas, esto con el fin de seguir avanzando para contribuir en problemáticas a nivel mundial como la contaminación industrial en agua.

Referencias

- 1.- A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253–278.
- 2.- Zhiguo Yi, Jinhua Ye, Naoki Kikugawa, Tetsuya Kako, Shuxin Ouyang, Hilary Stuart-Williams, Hui Yang, Junyu Cao, Wenjun Luo, Zhaosheng Li, Yun Liu and Ray L. Withers. (6 de junio de 2010). An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *nature materials*, 9, 559-64. 5 de mayo de 2019, De ResearchGate Base de datos.
- 3.- Z. Jiao, Y. Zhang, H. Yu, G. Lu, J. Ye, Y. Bi, Concave trisoctahedral Ag₃PO₄ microcrystals with high-index facets and enhanced photocatalytic properties, *Chem. Commun.* 49 (2013) 636-638.
- 4.- Y.P. Bi, H.Y. Hu, S.X. Ouyang, G.X. Lu, J.Y. Cao, J.H. Ye, Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag₃PO₄ sub-microcrystals with sharp corners and edges, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3748-3750.
- 5.- X. Yan, Q. Gao, J. Qin, X. Yang, Y. Li, H. Tang, Morphology-controlled synthesis of Ag₃PO₄ microcubes with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9715-9720.
- 6.- Y.P. Bi, S.X. Ouyang, N. Umezawa, J.Y. Cao, J.H. Ye, Facet effect of single-crystalline Ag₃PO₄ sub-microcrystals on photocatalytic properties, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 6490-6492.
- 7.- David James Martin, Guigao Liu, Savio J. A. Moniz, Yingpu Bi, Andrew M. Beale, Jinhua Ye and Junwang Tang. (Mayo 2015). Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective. *chemical society reviews*, 44, 7808-7828.
- 8.- Adan Luna Flores. (Febrero 2017). Estudio de la actividad fotocatalítica de Óxidos semiconductores sensibilizados con Ftalocianinas para la Degradación con luz solar de compuestos orgánicos. Puebla, Pue.: Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores BUAP.
- 9.- H. Zhang, L.H. Guo, L. Zhao, B. Wan, Y. Yang, Switching oxygen reduction pathway by exfoliating graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic phenol degradation, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 958–963.
- 10.- Yingpu Bi, Hongyan Hu, Shuxin Ouyang, Gongxuan Lu, Junyu Cao and Jinhua Ye. (Enero 2012). Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag₃PO₄ sub-microcrystals with sharp corners and edges. *Chem. Commun.* , 48, 3748-3750.
- 11.- J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, Self-Assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-Phase interface and their anti-Recombination in photocatalytic applications, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 4175–4181.
- 12.- Yingpu Bi, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa, Junyu Cao, and Jinhua Ye. (Abril 2011). Facet Effect of Single-Crystalline Ag₃PO₄ Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties. *Journal of the American chemical society*, 133, 6490-6492.
- 13.- Lin Luo, Yuanzhi Li, Jingtao Hou, Yi Yang. (Abril 2014). Visible photocatalysis and photostability of Ag₃PO₄ photocatalyst. *ELSEVIER*, 319, 332-338.
- 14.- Jianjun Guo, Shuxin Ouyang,, Han Zhou, Tetsuya Kako, and Jinhua Ye. (Julio 2013). Ag₃PO₄/In(OH)₃ Composite Photocatalysts with Adjustable Surface- Electric Property for Efficient Photodegradation of Organic Dyes under Simulated Solar-Light Irradiation. *American Chemical Society*, 177, 17716–17724.
- 15.- Umezawa N., Ouyang S. X. and Ye J. H Theoretical study of high photocatalytic performance of Ag₃ P O₄ , *Phys. Rev. B*, 2011, 83.
- 16.- Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu and R. L. Withers, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 559–564.
- 17.- D. J. Martin, G. Liu, S. J. A. Moniz, Y. Bi, A. M. Beale, J. Ye, J. Tang Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: performance, understanding and perspective, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7808.
- 18.- Zhihong Cheng, Fan Bing, Qiong Liu, Zhengguo Zhang and Xiaoming Fang. (Enero 2012). Novel Z-Scheme Visible-Light-Driven Ag₃PO₄/Ag/SiC photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity. *Materials chemistry* , 00, 1039-1043.
- 19.- A. Khan, M. Qamar , M. Muneer. (Octubre 2011). Synthesis of highly active visible-light-driven colloidal silver orthophosphate. *ELSEVIER*, 519-520, 54-58.
- 20.- Jun Wan, Lin Suna, Jun Fana, Enzhou Liu, Xiaoyun Hu, Chunni Tang, Yunchao Yin. (Julio 2015). Facile synthesis of porous Ag₃PO₄ nanotubes for enhanced photocatalytic activity under visible light. *ELSEVIER*, 335, 615-622.
- 21.- M.A.Morales, I.Fernández-Cervantes, R.Agustín-Serrano, S.Ruiz-Salgado, M.P.Sampedro, J.L.Varela-Caselis, R.Portillo, E.Rubio. (Marzo 2019). Ag₃PO₄ microcrystals with complex polyhedral morphologies diversity obtained by microwave-hydrothermal synthesis for MB degradation under sunlight. *ELSEVIER*, 12, 1344-1356.
- 22.- Morales M.A., Velazquez de la Luz E., Galan Trujillo G.D., Luna-Flores A., Agustin Serrano R., Cervantes Tavera A.M., Hernandez Santiago A.A.. (Junio 2019). MICROWAVES-ASSISTED CHEMICAL SYNTHESIS OF SILVER PHOSPHATE POWDER, ITS MORPHOLOGICAL CHANGE AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY WITH SUNLIGHT. *RUSSIAN JOURNAL of BIOLOGICAL PHYSICS and CHEMISTRY*, 4, 77-80.
- 23.- C. Chen, W. Ma and J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 4206–4219.
- 24.- H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng and G. Q. Lu, *Nature*, 2008, 453, 638–641.
- 25.- I. Fernández-Cervantes, M. A. Morales, E. Rubio, R. Agustín-Serrano. (Octubre 2015). Simulation of mechanisms nucleation and growth for silver phosphate particles using the Allen-Cahn equation.. *WULFENIA* , 10, 1-12.
- 26.- Galan Trujillo G.D., Morales Sanchez M.A., Velazquez de la Luz E., Luna-Flores A., Agustin Serrano R., Cervantes Tavera A.M., Hernández Santiago A.A. (Junio 2019). STUDY OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY WITH SILVER AND COPPER PHOSPHATES OBTAINED BY CHEMICAL SYNTHESIS ASSISTED BY MICROWAVES. *MEDICAL BIOPHYSICS AND BIOPHYSICAL CHEMISTRY*, 1, 81-84.
- 27.-Kristen M. S. Etheredge and Shiou-Jyh Hwu. (Diciembre 1994). A Novel Honeycomb-like Copper(II) Phosphate Framework, [BaCl][CuP₀₄]. *Inorganic chemistry* , 34, 3123-3125.
- 28.- (d) Shoemaker, G. L.; Anderson, J. B.; Kostiner, E. *Am Mineral.* 1981, 66, 169.

- 29.- Haoran Wu, Jinliang Song, Chao Xie, Yue Hu, Shuaishuai Liu, and Buxing Han. (Septiembre 2018). Preparation of Copper Phosphate from Naturally Occurring Phytic Acid as an Advanced Catalyst for Oxidation of Aromatic Benzyl Compounds. *ACS sustainable chemistry & Engineering*, 6, 13670-13675.
- 30.- Haihang Chen and Yiming Xu. (Octubre 2012). Cooperative Effect between Cation and Anion of Copper Phosphate on the Photocatalytic Activity of TiO₂ for Phenol Degradation in Aqueous Suspension. *Physical Chemistry*, 116, 24582-24589.
- 31.- Zhentao Hua, Bing Li, Leilei Li, Xiaoyu Yin, Kezheng Chen,* and Wei Wang. (Diciembre 2016). Designing a Novel Photothermal Material of Hierarchical Microstructured Copper Phosphate for Solar Evaporation Enhancement. *Physical Chemistry*, 121, 60-69.
- 32.- Katharina Mack, Anica Wünsche von Leupoldt, Christoph Förster, Maria Ezhevskaya, Dariush Hinderberger, Karl W. Klinkhammer, and Katja Heinze. (Julio 2012). pubs.acs.org/IC Effect of Chelate Ring Expansion on Jahn–Teller Distortion and Jahn–Teller Dynamics in Copper(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 51, 7851-7858.
- 33.- Horst Köppel David R. Yarkony Heinz Barentzen. (2018). Recent Developments in the Jahn–Teller Effect Theory. En *The Jahn-Teller Effect(3-23)*. Berlin: Springer.
- 34.- Del Amo, B.; Romagnoli, R.; Vetere, V. F.; Hernández, L. S. *Prog. Org. Coat.* 1998, 33, 28–35.
- 35.- Czarnecka, B.; Limanowska-Shaw, H.; Nicholson, J. W. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003, 14, 601–604.
- 36.- Marcus Roming, Claus Feldmann, Yamini S. Avadhut, and Jorn Schmedt auf der Gunne. (Marzo 2008). Characterization of Noncrystalline Nanomaterials: NMR of Zinc Phosphate as a Case Study. *Chemistry Materials*, 20, 5787-5895.
- 37.- Neeraj, S., Natarajan, S.; Rao, C. N. R. *Chem. Mater.* 1999, 11, 1390; Neeraj, S.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R. *Chem. Commun.* 1999, 165 and references therein
- 38.- Seung-Ho Jung, Eugene Oh, Hanna Lim, Dae-Seob Shim, Seung-Ho Cho, Kun-Hong Lee, and Soo-Hwan Jeong. (Abril 2009). Shape-Selective Fabrication of Zinc Phosphate Hexagonal Bipyramids via a Disodium Phosphate-Assisted Sonochemical Route. *Crystal growth & design*, 9, 3544-3547.
- 39.- Jian Fan and Brian E. Hanson. (Marzo 2005). Novel Zinc Phosphate Topologies Defined by Organic Ligands. *Inorganic Chemistry*, 44, 6998-7008.
- 40.- Sven Bach, Vinicius R. Celinski, Michael Dietzsch, Martin Panthöfer, Ralf Bienert, Franziska Emmerling, Jörn Schmedt auf der Gunne, and Wolfgang Tremel. (Enero 2015). Thermally Highly Stable Amorphous Zinc Phosphate Intermediates during the Formation of Zinc Phosphate Hydrate. *Chemistry Society*, 137, 2285-2294.
- 41.- S. Neeraj and Srinivasan Natarajan. (Abril 2001). Open-Framework Zinc Phosphates with Unusual Architectures. *Crystal Growth & design*, 1, 491-499.
- 42.- Mitsunori Yada, Yuko Inoue, Ayako Sakamoto, Toshio Torikai, and Takanori Watari. (Abril 2014). Synthesis and Controllable Wettability of Micro- and Nanostructured Titanium Phosphate Thin Films Formed on Titanium Plates. *Applied materials & interfaces*, 6, 7695-7704.
- 43.- Yanghong Guo, Zhan Shi, Jihong Yu, Jidong Wang, Yunling Liu, Ni Bai, and Wenqin Pang. (Agosto 2000). Solvothermal Synthesis and Characterization of a New Titanium Phosphate with a One-Dimensional Chiral Chain. *Chemistry Materials*, 13, 203-207.
- 44.- Jones, D. J.; Aptel, G.; Brandhorst, M.; Jacquinet, M.; Rozier, J.; Jime nez-Jime nez, J.; Jime nez-Lo pez, A.; Maireles-Torres, P.; Piwonski, I.; Rodríguez-Castellón, E.; Zajac, J.; Rozier, J. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1957-1963.
- 45.- Asim Bhaumik and Shinji Inagaki. (Julio 2000). Mesoporous Titanium Phosphate Molecular Sieves with Ion-Exchange Capacity. *Chemistry Society*, 123, 691-696.
- 46.- Amani A. Al-Sultan, Mahmoud M. Saleh, Ahmed H. Touny. (Mayo 2019). Direct and indirect electrocatalysis on nickel phosphate-based catalysts. *ELSEVIER*, 844, 116-123.
- 47.- Minakshi M, Mitchell D, Jones R, Alenazey F, Watcharatharapong T, Chakraborty S, et al. Synthesis, structural and electrochemical properties of sodium nickel phosphate for energy storage devices. *Nanoscale* 2016;8:11291e305.
- 48.- Omar FS, Numan A, Duraisamy N, Bashir S, Ramesh K, Ramesh S. Ultrahigh capacitance of amorphous nickel phosphate for asymmetric supercapacitor applications. *RSC Adv* 2016;6:76298e306.
- 49.- Tan J, Yang JH, Liu XH, Yang F, Li XY, Ma D. Electrochemical oxidation of methanol on mesoporous nickel phosphates and Si-incorporated mesoporous nickel phosphates. *Electrochem Commun* 2013;27:141e3.
- 50.- A.S. Dania, M.M. Saleh, S.A. Salih, M.I. Awad, J. *Power Sources* 293 (2015) 101–108.
- 51.- Xueying Song, Qian Sun, Li Gao, Wei Chen, Yufeng Wu, Yamin Li, Liqun Mao, Jing-He Yang. (Abril 2018). Nickel phosphate as advanced promising electrochemical catalyst for the electro-oxidation of methanol. *ELSEVIER*, 43, 12091-12102.
- 52.- Li YB, Zhao C. Iron-doped nickel phosphate as synergistic electrocatalyst for water oxidation. *Chem Mater* 2016;28:5659e66.
- 53.- Yang J, Tan J, Yang F, Li X, Liu X, Ma D. Electro-oxidation of methanol on mesoporous nickel phosphate modified GCE. *Electrochem commun* 2012;23:13e6. 2012.
- 54.- Tan J, Yang J-H, Liu X, Yang F, Li X, Ma D. Electrochemical oxidation of methanol on mesoporous nickel phosphates and Si-incorporated mesoporous nickel phosphates. *Electrochem Commun* 2013;27:141e3.
- 55.- Spinner N, Mustain WE. Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electro catalytic oxidation of methanol. *Electrochim Acta* 2011;56(16):5656e66.
- 56.- Yuan J, Zheng X, Yao CD, Jiang L, Li Y, Che J, Chen H. Amorphous mesoporous nickel phosphate/reduced graphene oxide with superior performance for electrochemical capacitors. *Dalton Trans* 2018;47:13052.
- 57.- Dejuan Fa, Bin Yu, Yuqing Miao. (Diciembre 2018). Synthesis of ultra-long nanowires of nickel phosphate by a template-free hydrothermal method for electrocatalytic oxidation of glucose. *ELSEVIER*, 564, 31-38.
- 58.- Na Li, Zijie Xu, Yafei Liu, Zhonghua Hu. (Abril 2019). Hollow amorphous microspheres of nickel phosphate: Synthesis using T adenosine 5'-triphosphate disodium salt as a new organic phosphorus source and their application as electrode materials in supercapacitors. *ELSEVIER*, 426, 1-10.

- 59.- W. Ao, J. Fu, X. Mao, Q. Kang, C. Ran, Y. Liu, H. Zhang, Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 92 (2018) 958e979, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>.
- 60.- Anuj Kumar, Yun Kuang, Zheng Liang, Xiaoming Sun. (Marzo 2020). Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. *ELSEVIER*, 11, 100076.
- 61.- M. Tsuji, Microwave-assisted synthesis of metallic nanomaterials in liquid phase, *Chemistry 2 (2) (2017) 805e819*, <https://doi.org/10.1002/slct.201700011>.
- 62.- X. Xie, Y. Zhou, K. Huang, Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide, *Front. Chem.* 7 (2019), <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00355>.
- 63.- P.T. Anastas, *Green Chemistry as Applied to Solvents*, 2002, <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0819.ch001>
- 64.- M.B. Schütz, L. Xiao, T. Lehnen, T. Fischer, M. Sanjay, Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides, *Int. Mater. Rev.* 63 (6) (2018) 341e374, <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402158>.
- 65.- B.L. Hayes, M.J. Collins, *Reaction and Temperature Control for High Power Microwave-Assisted Chemistry Techniques*, 2004.
- 66.- S. Sengupta, Different synthesis routes of graphene-based metal nano- composites, arXiv (2019), https://doi.org/10.1007/978-3-030-10614-0_30-1, 1911.01720.
- 67.- C.O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry* vol. 52, John Wiley & Sons, 2012.
- 68.- P. Glavic, R. Lukman, Review of sustainability terms and their definitions, *J. Clean. Prod.* 15 (18) (2007) 1875e1885, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.12.006>.
- 69.- Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, M.A. Vian, F.J. Chemat, Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry, *Trac. Trends Anal. Chem.* 47 (2013) 1e11, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.02.007>.
- 70.- T.E. Muñoz, R.T. Giberson, R. Demaree, J.R. Day, Microwave-assisted immuno-staining: a new approach yields fast and consistent results, *J. Neurosci. Methods* 137 (2) (2004) 133e139, <https://doi.org/10.1016/j.jneumeth.2004.02.020>.
- 71.- V.L. Budarin, P.S. Shuttleworth, T.J. Farmer, M.J. Gronnow, L. Pfaltzgraff, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes, *Catal. Today* 239 (2015) 80e89, .
- 72.- A.K. Rathi, M.B. Gawande, R. Zboril, R.S. Varma, Microwave-assisted synthesis of catalytic applications in aqueous media, *Coord. Chem. Rev.* 291 (2015) 68e94, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.011>.
- 73.- Rojas I., Mora C., Herrera H., 2007, "Bandas de energía y consecuencias", *Latin-American Journal of Physics Education*, 1, 89-94.
- 74.- N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing, 1976, pag 566
- 75.- Rosana Holguin Ruiz. (2016). Espectroscopia de Reflectancia Difusa. Julio 2020, de Steemit Sitio web: <https://steemit.com/stem-espanol/@rossyholg/espectroscopia-de-reflectancia-difusa>
- 76.- Cirpan, A., Ding, L., & Karasz, F. E. (2005). Optical and electroluminescent properties of polyfluorene copolymers and their blends. *Polymer*, 46(3), 811-817.
- 77.- M. Iqbal, et al., Influence of Mn-doping on the photocatalytic and solar cell efficiency of CuO nanowires, *Inorg. Chem. Commun.* 76 (2017) 71e76.
- 78.- Y. Yang, et al., Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgBr-RGO composite, *Separ. Purif. Technol.* 190 (2018) 278e287.
- 79.- Islam, A., Teo, S.H., Awual, M.R., Taufiq-Yap, Y.H., 2019. Improving the hydrogen production from water over MgO promoted NiSi/CNTs photocatalyst. *J. Clean. Prod.* 238, 117887.
- 80.- Zeng, Y., Li, H., Luo, J., Yuan, J., Wang, L., Liu, C., Xia, Y., Liu, M., Luo, S., Cai, T., 2019. Sea-urchin-structure g-C₃N₄ with narrow bandgap (e2.0 eV) for efficient overall water splitting under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* 249, 275e281.
- 81.- Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nat. Mater.* 9 (7), 559.
- 82.- Huang, G.-F., Ma, Z.-L., Huang, W.-Q., Tian, Y., Jiao, C., Yang, Z.-M., Wan, Z., Pan, A., 2013. Ag₃PO₄ semiconductor photocatalyst: possibilities and challenges. *J. Nanomater.* 2013, 1.
- 83.- Sharma, M., Ojha, K., Ganguly, A., Ganguli, A.K., 2015. Ag₃PO₄ nanoparticle decorated on SiO₂ spheres for efficient visible light photocatalysis. *New J. Chem.* 39 (12), 9242e9248.
- 84.- Yang, J., Zhang, J., Zhu, L., Chen, S., Zhang, Y., Tang, Y., Zhu, Y., Li, Y., 2006. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity. *J. Hazard Mater.* 137 (2), 952e958.
- 85.- Pang, F., Liu, X., He, M., Ge, J., 2015. Ag₃PO₄ colloidal nanocrystal clusters with controllable shape and superior photocatalytic activity. *Nano Research* 8 (1), 106e116.
- 86.- Y. Zhang, C. Liu, B. Xu, F. Qi, W. Chu, Degradation of benzotriazole by a novel Fenton-like reaction with mesoporous Cu/MnO₂: Combination of adsorption and catalysis oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 199 (2016) 447-457
- 87.- Hasija, V., Raizada, P., Sudhaik, A., Sharma, K., Kumar, A., Singh, P., Jonnalagadda, S.B., Thakur, V.K., 2019. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review. *Applied Materials Today* 15, 494e524.
- 88.- Huang, G.-F., Ma, Z.-L., Huang, W.-Q., Tian, Y., Jiao, C., Yang, Z.-M., Wan, Z., Pan, A., 2013. Ag₃PO₄ semiconductor photocatalyst: possibilities and challenges. *J. Nanomater.* 2013, 1.
- 89.- Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 534-545.
- 90.- Y. Zhan, H. Li, Y. Chen, Copper hydroxyphosphate as catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of azo dyes, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 481-485
- 91.- Y. Zhan, X. Zhou, B. Fu, Y. Chen, Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Direct Blue 15) using solvothermally synthesized copper hydroxide nitrate as catalyst, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 348-354.

- 92.- Y. Naciri, H. Ait Ahsaine, A. Chennah, A. Amedlous, A. Taoufyq, B. Bakiz, M. Ezahri, S. Villain, A. Benlhachemi. (8 de Febrero de 2018). Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn₃(PO₄)₂ platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 1840-1847. 5 de Julio de 2020, De ScienceDirect Base de datos.
- 93.- M. Al-Harashsheh, R. Shawabkeh, A. Al-Harashsheh, K. Tarawneh, M.M. Batiha, Surface modification and characterization of Jordanian kaolinite: application for lead removal from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 8098–8103.
- 94.- M. Zbair, Z. Anfar, H. Ait Ahsaine, N. El Alem, M. Ezahri, Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modeling, *J. Environ. Manage.* 206 (2018) 383–397.
- 95.- S. Bruque, M.A.G. Aranda, E.R. Losilla, P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, Synthesis optimization and crystal structures of layered metal(IV) hydrogen phosphates, a-M(HPO₄)₂H₂O (M=Ti, Sn, Pb), *Inorg. Chem.* 34 (1995) 893– 899.
- 96.- M.A. Salvado, S. Garcia-Granda, J. Rodriguez, Investigation on the structure of gamma titanium phosphates from X-ray conventional powder diffraction data, *Mater. Sci. Forum* 166–169 (1994) 619–624.
- 97.- A.I. Bortun, L. Bortun, A. Clearfield, M.A. Villa-García, J.R. García, J. Rodríguez, Synthesis and characterization of a novel layered titanium phosphate, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 2490–2498.
- 98.- T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, A. Azioune, J.J. Pireaux, B.L. Su, Tailoring the porous hierarchy of titanium phosphates, *Langmuir* 22 (2006) 3886–3894.
- 99.- K.M. Parida, B.B. Sahu, D.P. Das, A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline a-zirconium(IV), tin(IV), and titanium(IV) phosphates, *J. Colloid Interface Sci.* 270 (2004) 436–445.
- 100.- Youngyong Kim, Hee-Chan Kim, Jaesang Lee, Sang-Hyup Lee, Ki-Young Kwon. (Febrero 2017). Morphological change and photocatalytic activity of titanium phosphates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338, 146-151. Julio 2020, De Elsevier Base de datos.
- 101.- X. Zhao, B.M. Sánchez, P.J. Dobson, P.S. Grant, *Nanoscale* 3 (2011) 839–855.
- 102.- J. Zhao, S. Wang, Z. Run, G. Zhang, W. Du, H. Pang, *Part. Part. Syst. Charact.* 32 (2015) 880–885.
- 103.- P. Mei, J. Kim, N.A. Kumar, M. Pramanik, N. Kobayashi, Y. Sugahara, Y. Yamauchi, *Joule* 2 (2018) 2289–2306.
- 104.- A.H. Touny, R.H. Tammam, M.M. Saleh, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 1017–1026.
- 105.- S. Qiao, N. Huang, Y. Sun, J. Zhang, Y. Zhang, Z. Gao, *J. Alloys Compd.* 775(2018) 1109–1116.
- 106.- P. Naderi Asrami, M. Saber Tehrani, P. Aberoomand Azar, S.A. Mozaffari, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 258–266.
- 107.- A. Roychoudhury, S. Basu, S.K. Jha, *Biosens. Bioelectron.* 84 (2016) 72–81.
- 108.- Echeverría Yoshito. (2012). Diseño de un concentrador solar de geometría paraboidal portátil. 20 de Mayo de 2018, de Universidad Tecnológica de la Mixteca Sitio web: http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/11610.pdf
- 109.- Nathaly Daza Ramírez y Ángela M. Jaramillo Granada. (04 de Diciembre de 2015). CÁLCULO Y DISEÑO DE UNA ESTUFA SOLAR PARABÓLICA PARA LA COCCIÓN DE ALIMENTOS. *Researchgate*, 39, 163-169.