



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Estudio de la actividad fotocatalítica de nanopartículas de SnO_2 en la degradación de azul de metileno

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Mariana Romero Juárez 224470097

Dirigida por:

Dr. Héctor Juárez Santiesteban
Director

Dr. Mauricio Pacio Castillo
Codirector

Dr. René Pérez Cuapio
Codirector Externo

©BUAP, 13/02/2026.
Todos los derechos reservados.
Beca SECIHTI #1244189

Glosario de Siglas	4
Agradecimientos	6
Resumen.....	9
Introducción	11
Planteamiento del problema	14
Justificación	17
Hipótesis.....	18
Objetivo General	18
Objetivos Específicos.....	18
Aspectos teóricos	20
1.1 Contaminación del Agua y s1.1 Contaminación del Agua y sus Principales Contaminantes ..	20
1.2 Procesos de tratamiento de aguas residuales.	23
1.3 Procesos de Oxidación Avanzada	25
1.4 Óxidos semiconductores	30
1.4.1 Dióxido de estaño.....	32
1.5 Síntesis de nanopartículas (NP's)	36
1.5.1 Métodos bottom-up.....	37
1.5.2 Métodos top-down	37
1.5.2Métodos top-down	37
1.5.3 Método Sol-Gel	38
1.5.4 Método Coprecipitación.....	42
1.6 Tierras raras.....	44
1.7 Dopaje de materiales	45
2.1 Procedimiento Experimental.....	48
2.1.1 Obtención de nanopartículas de dióxido de estaño mediante sol-gel.	48
2.1.2 Obtención de nanopartículas de dióxido de estaño mediante coprecipitación.	52
2.2.1 Eficiencia fotocatalítica	54
2.2.1.1 Adsorción	55
2.2.1.2 fotocátalisis	55
2.3.Equipos de caracterización empleados.....	58
Análisis y discusión de resultados	60
3.1 Propiedades estructurales de SnO ₂ obtenido por sol gel.....	60
3.1.1 Difracción de rayos x (DRX)	60
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	63
3.1.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.....	67
3.2 Propiedades Ópticas de SnO ₂ obtenido por sol gel.....	69
3.2.1Espectroscopia de UV-Vis.....	69
3.2.2 Fotoluminiscencia	72
3.3 Caracterización de NP's de SnO ₂ y SnO ₂ dopado con tierras raras sintetizadas por coprecipitación.....	77
3.3.1 Espectroscopia Raman	77
3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido	80
Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	80
3.3.4. Espectroscopia UV-VIS	89
3.3.5 Fotoluminiscencia	91
Fotocatalísis.....	97
4.1 Fotocátalisis por irradiación solar de las muestras sintetizadas por sol-gel.	97
4.2 Fotocátalisis por irradiación UV de las muestras sintetizadas por sol-gel.	110

4.3 Fotocatálisis por irradiación Visible de las muestras sintetizadas por sol-gel.	122
4.2 Fotocatálisis por irradiación solar para las muestras sintetizadas por coprecipitación.	134
Conclusiones	140

Glosario de Siglas

AM	-----	Azul de Metileno
BC	-----	Banda de conducción
BV	-----	Banda de valencia
Ce	-----	Cerio
CONAGUA	-----	Comisión Nacional del Agua
DRX	-----	Difracción de rayos X
EDS	-----	Espectroscopía de rayos X por dispersión de Energía
Eg	-----	Energía de banda prohibida
Er	-----	Erbio
FWHM	-----	Full Width at Half Maximum
Gd	-----	Gadolinio
HO/OH	-----	Radical Hidroxilo
JCPDS	-----	Joint Committe on Powder Diffraction Standards
MB	-----	Metilene Blue
MO	-----	Metal Oxide (Óxido metálico)
Nd	-----	Neodimio
NH ₄ OH	-----	Hidróxido de amonio
NOM	-----	Norma Oficial Mexicana
NP's	-----	Nanopartículas
OMS	-----	Organización Mundial de la Salud
O ₂	-----	Ion superóxido
PL	-----	Fotoluminiscencia
POA's	-----	Proceso de Oxidación Avanzada
PVP	-----	Polivinilpirrolidona
ROS	-----	Reactive Oxygen Specie
SEM	-----	Microscopía Electrónica de barrido
SnCl ₂	-----	Cloruro de estaño

SnO₂ ----- Dióxido de estaño
TR ----- Tierras raras
UV----- Ultravioleta
UV-Vis -----Visible
V₀----- Vacancia de oxígeno
XPS -----X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD ----- X-ray Diffraction

Agradecimientos

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Posgrado en Dispositivos Semiconductores por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría y desarrollar esta investigación. Asimismo, agradezco el apoyo otorgado por la SECIHTI mediante la beca número 1244189, que hizo posible la realización de este trabajo.

Deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento al **Dr. Héctor Juárez Santiesteban**, director de esta tesis, por el tiempo, la dedicación y el acompañamiento brindados durante todo el desarrollo de este trabajo. Su orientación constante, la disposición para compartir sus conocimientos y la paciencia mostrada en cada etapa del proceso fueron fundamentales para el crecimiento académico y científico que implicó esta investigación. Sus observaciones, correcciones y consejos contribuyeron de manera decisiva al rigor y la calidad de los resultados presentados en esta tesis.

Agradezco de manera especial al **Dr. Mauricio Pacio Castillo**, codirector de esta tesis, por su valioso apoyo en la obtención de diversas caracterizaciones experimentales, así como por el tiempo dedicado a la revisión y análisis de los resultados.

Asimismo, expreso un agradecimiento muy especial al **Dr. René Pérez Cuapio**, codirector externo, quien fue mi asesor durante la licenciatura y cuya guía académica ha sido fundamental en distintas etapas de mi formación. Su acompañamiento previo sentó las bases de mi interés por la investigación y permitió el desarrollo de habilidades que fueron esenciales para la realización de este trabajo de maestría. Sus aportaciones, recomendaciones y el interés constante mostrado en mi crecimiento académico representaron una influencia significativa en mi trayectoria profesional.

El tiempo compartido, las experiencias académicas y el acompañamiento brindado por mis asesores a lo largo de este proceso constituyen un aprendizaje invaluable, que contribuyó de manera significativa a mi formación como investigadora en el área de los dispositivos semiconductores.

Agradezco también a mis compañeros de laboratorio, **Martin Giel Cruz y Javier Arturo Reyes Azcarate** con quienes, aunque no compartimos clases, sí compartimos el espacio de trabajo, experiencias académicas y un mismo asesor. Las pláticas amenas, el intercambio de ideas y el apoyo mutuo hicieron del laboratorio un espacio de aprendizaje constante.

Agradezco profundamente a mi familia por su amor, apoyo incondicional y acompañamiento constante a lo largo de este camino. De manera muy especial, agradezco a mi mamá, **Luz María García Ávila**, por su fortaleza, comprensión y respaldo inquebrantable. Su confianza en mí y su aliento permanente fueron un pilar fundamental para continuar y concluir esta etapa de mi formación académica.

A mi hermano **Víctor Jesús Romero García**, agradezco sinceramente por su apoyo emocional, sus palabras de ánimo y por impulsarme constantemente a creer en mí y a seguir mis sueños.

A **Farid Bartolo García**, mi hermano menor, cuya corta edad no le permite expresar palabras de aliento, pero cuya sola presencia, alegría e inocencia se convirtieron en una fuente constante de motivación y fortaleza para seguir adelante y no rendirme.

El cariño, la confianza y el apoyo de mi familia han sido un sostén fundamental para alcanzar este logro académico.

Agradezco sinceramente a mis amigos por estar siempre a mi lado, acompañándome en cada etapa de mi crecimiento personal y académico, y por recordarme constantemente que soy capaz de alcanzar todo aquello que me proponga. Su apoyo, confianza y compañía fueron fundamentales para mantener la motivación y la fortaleza a lo largo de este camino.

De manera muy especial, agradezco a mi roomie y amiga, **Jocelyn Itzel Soto González**, quien fue testigo directo de todo el proceso de escritura de esta tesis. Gracias por las desveladas compartidas, por acompañarme en mis días buenos y en los más difíciles, y por sostenerme emocionalmente cuando el cansancio y la presión amenazaban con vencerme. Tu apoyo, comprensión y presencia fueron un pilar esencial para que este trabajo pudiera llegar a su conclusión.

Finalmente, agradezco de manera muy especial a mi pareja, **Carlos Alfredo Vega Aguilar**, quien ha estado a mi lado desde la preparatoria y ha sido testigo de mi crecimiento personal y académico a lo largo de los años. Gracias por acompañarme en cada etapa, por comprender mis cambios, por valorar la pasión que siento por lo que hago y por celebrar conmigo la felicidad que encuentro en este camino.

Tu apoyo constante, tu confianza en mí y el impulso para seguir persiguiendo mis sueños y metas fueron fundamentales para que este proceso pudiera vivirse con fortaleza y motivación. Tu presencia y acompañamiento han sido un pilar importante para alcanzar este logro.

Resumen

El presente trabajo de tesis se enfoca en el área de remediación ambiental mediante fotocátalisis heterogénea, específicamente en la degradación de contaminantes orgánicos como el azul de metileno. Se eligió el dióxido de estaño (SnO_2) como material base debido a su estabilidad química, biocompatibilidad, estructura tipo rutilo, bajo costo y naturaleza semiconductor tipo-n con banda prohibida amplia (3.6 – 4.2 eV), lo que le permite generar pares electrón-hueco bajo irradiación UV. Sin embargo, sus limitaciones asociadas a la rápida recombinación de cargas y su baja absorción en el visible motivaron la optimización de sus propiedades estructurales y electrónicas.

El propósito principal del trabajo fue correlacionar las condiciones de síntesis con la estructura cristalina, la densidad de defectos y el desempeño fotocatalítico, estableciendo una relación directa entre tamaño de cristalito, vacancias de oxígeno y eficiencia bajo distintas fuentes de irradiación.

Se variaron dos parámetros principales, la relación molar entre el agente estabilizante y el precursor (1:0.5, 1:1 y 1:1.5) para modificar la nucleación y el crecimiento de partícula, así como la temperatura de recocido (60, 200, 400 y 600 °C) para controlar la cristalinidad, tamaño de cristalito y densidad de defectos.

El método de síntesis seleccionado fue sol-gel, debido a su capacidad de control molecular, homogeneidad química y ajuste de la microestructura, como se describe en el procedimiento experimental. Este método permitió obtener nanopartículas con tamaños controlados y posteriormente modificar su estructura mediante tratamiento térmico.

La variación de estos parámetros condujo al estudio del desempeño bajo tres fuentes de irradiación: solar, UV y halógeno, con el objetivo de evaluar cómo la estructura electrónica y la densidad de defectos influyen en la respuesta según la energía del fotón incidente. Bajo irradiación UV, donde la energía supera el band gap del SnO_2 , las muestras con mayor cristalinidad (600 °C) mostraron mejor desempeño debido a

menor recombinación y cinética de primer orden. En irradiación solar, donde la contribución visible es significativa, las muestras con un equilibrio intermedio entre tamaño nanométrico y vacancias de oxígeno (400 °C) presentaron mejor eficiencia, evidenciando que una alta densidad de defectos superficiales favorece la generación de especies reactivas.

De manera preliminar, se estudió el dopaje con distintas tierras raras (Ce^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} y Er^{3+}), cuyos radios iónicos difieren respecto al Sn^{4+} , permitiendo su incorporación sustitucional en la red cristalina. El dopaje produjo un corrimiento hacia el rojo en el borde de absorción, asociado a la introducción de niveles electrónicos intermedios dentro de la banda prohibida. Este efecto favorece la absorción en el visible y modifica la dinámica de recombinación electrón-hueco. Sin embargo, el análisis estructural sugiere que es necesario optimizar parámetros como tiempo de reacción y concentración del dopante para reducir aún más el tamaño de partícula y evitar la formación de defectos profundos que actúen como centros recombinantes.

En conjunto, los resultados demuestran que la eficiencia fotocatalítica del SnO_2 no depende exclusivamente del tamaño de cristalito, sino del equilibrio entre cristalinidad, densidad y tipo de defectos, así como de la energía de la fuente de irradiación. Asimismo, el dopaje con tierras raras representa una estrategia prometedora para extender la absorción al visible, siempre que se optimicen cuidadosamente las condiciones de síntesis.

Introducción

La contaminación del agua representa uno de los principales retos ambientales a nivel global, con implicaciones directas en la salud humana, la biodiversidad y el equilibrio de los ecosistemas. En las últimas décadas, este problema se ha intensificado como resultado del acelerado crecimiento industrial y urbano, así como del aumento en la demanda de recursos hídricos. Entre las fuentes más relevantes de contaminación se encuentran los efluentes industriales, los cuales contienen una amplia variedad de compuestos orgánicos persistentes, destacando los colorantes sintéticos empleados en la industria textil. Estos compuestos, como el azul de metileno, presentan una elevada estabilidad química, estructuras moleculares complejas y una baja biodegradabilidad, lo que dificulta su eliminación mediante procesos naturales y favorece su acumulación en cuerpos de agua superficiales y subterráneos [1], [2], [3], [4].

La presencia de colorantes sintéticos en ambientes acuáticos genera efectos adversos significativos, entre los que se incluyen la reducción de la penetración de la luz solar, la inhibición de los procesos fotosintéticos, la disminución del oxígeno disuelto y el aumento de la toxicidad para organismos acuáticos. Además, algunos de estos compuestos y sus subproductos de degradación pueden presentar efectos mutagénicos y carcinogénicos, incrementando el riesgo para la salud humana cuando el agua contaminada es utilizada para consumo, riego o actividades recreativas [3], [4], [5].

La industria textil es reconocida como una de las más contaminantes debido al elevado volumen de agua que emplea y a la complejidad química de sus efluentes. Los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, tales como la coagulación-floculación, la adsorción y los procesos biológicos, han sido ampliamente utilizados para la remoción de contaminantes orgánicos. Sin embargo, estos enfoques presentan limitaciones importantes frente a colorantes sintéticos altamente estables, ya sea por su baja eficiencia de remoción, la generación de lodos

secundarios o los elevados costos operativos asociados, lo que ha impulsado la búsqueda de tecnologías alternativas más eficientes y sostenibles [5], [6], [7]

En este contexto, la fotocatalisis heterogénea ha emergido como una tecnología prometedora dentro de los procesos avanzados de oxidación, debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos complejos mediante la generación de especies reactivas bajo irradiación luminosa. Este proceso se basa en el empleo de materiales semiconductores que, al ser excitados por una fuente de luz con energía suficiente, generan pares electrón-hueco capaces de inducir reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material, conduciendo a la mineralización parcial o total de los contaminantes [6], [7], [8].

Entre los semiconductores más estudiados para aplicaciones fotocatalíticas se encuentran el dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO) y el dióxido de estaño (SnO_2). En particular, las nanopartículas de SnO_2 ha despertado un interés creciente debido a su elevada estabilidad química y térmica, su bajo costo y su naturaleza de semiconductor tipo n con una banda prohibida ancha, del orden de 3.6–4.2 eV [9], [10], [11]. No obstante, su eficiencia fotocatalítica intrínseca se ve limitada por la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y su baja capacidad de absorción en la región visible del espectro solar, lo que restringe el aprovechamiento de fuentes de irradiación más amplias, como la luz solar [11], [12], [13].

Con el objetivo de superar estas limitaciones, el dopaje del SnO_2 con elementos de tierras raras se ha propuesto como una estrategia efectiva para modificar sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas. Debido a su configuración electrónica característica, estos dopantes pueden inducir distorsiones en la red cristalina, favorecer la formación de vacancias de oxígeno y generar niveles energéticos intermedios dentro de la banda prohibida, lo que contribuye a mejorar la separación de cargas, reducir la recombinación electrón-hueco y ampliar la respuesta espectral del material hacia la región visible [13], [14], [15], [16].

A pesar de los avances reportados, persisten discrepancias en la literatura respecto a la influencia del dopaje con tierras raras sobre el desempeño fotocatalítico del SnO_2 .

En particular, la relación entre las condiciones de síntesis, la naturaleza y concentración de defectos estructurales, las propiedades electrónicas y el comportamiento fotocatalítico frente a colorantes específicos como el azul de metileno aún no se encuentra completamente esclarecida. Asimismo, la mayoría de los estudios se enfocan en condiciones de irradiación controladas, dejando menos explorado el papel de los defectos superficiales y los procesos de transferencia de carga bajo irradiación solar [10], [17], [18].

En este trabajo se investiga de manera integral la relación entre las condiciones de síntesis como lo son la relación agente estabilizante–precursor metálico y la temperatura de tratamiento térmico con respecto a sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas empleando el método sol-gel. Además, se estudia la contribución de las transiciones que dan lugar a la formación de excitones necesarios en las reacciones redox utilizadas en la degradación de azul de metileno. Para ello se emplean tres fuentes distintas de luz; Visible, UV y Solar. Finalmente se presenta un estudio del dopado de SnO_2 con tierras raras empleando el método de coprecipitación.

Planteamiento del problema

La contaminación de los recursos hídricos representa uno de los mayores desafíos ambientales a nivel global, afectando la biodiversidad, la salud pública y el equilibrio de los ecosistemas. En México, esta problemática se ve agravada por las actividades industriales que contribuyen significativamente a la degradación de la calidad del agua. Según el Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), las emisiones contaminantes al aire, agua y suelo sumaron 183 millones de toneladas en su último informe, de las cuales 768,773 toneladas fueron vertidas al agua, afectando ríos, lagos y otros cuerpos receptores [19], [20], [21], [22] .

La industria textil es una de las más contaminantes debido a su elevado consumo de agua, energía y productos químicos. Cada año, este sector emplea 54 millones de toneladas de fibras naturales, un millón de toneladas de colorantes y siete millones de toneladas de sustancias químicas [19], [21], [22]. Además, el proceso de tintura de textiles requiere entre 30 y 150 litros de agua por cada kilogramo de material procesado. Como resultado, la industria textil genera grandes volúmenes de efluentes altamente contaminados con compuestos orgánicos persistentes, como los colorantes sintéticos [1], [2], [3], [23] .

Los colorantes sintéticos, ampliamente adoptados por su bajo costo, estabilidad y versatilidad, presentan estructuras químicas complejas que dificultan su biodegradación. Su presencia en los efluentes textiles tiene consecuencias ambientales significativas, como:

- **Reducción de la penetración de luz solar:** Altera los ecosistemas acuáticos y afecta los procesos fotosintéticos.

- **Toxicidad para la vida acuática:** Algunos colorantes y sus subproductos interfieren en la reproducción y supervivencia de los organismos acuáticos.
- **Acumulación de sustancias nocivas:** La persistencia de estos compuestos puede causar bioacumulación en la fauna y flora, afectando incluso la salud humana [4], [18], [24].

En el estado de Puebla, la contaminación de los ríos Atoyac y Alseseca es un caso emblemático. Estas cuencas reciben anualmente 119.4 millones de metros cúbicos (Mm³) de aguas residuales, de las cuales un porcentaje significativo proviene del sector textil. En esta región, se descargan diariamente 6,340 m³ de aguas residuales, de los cuales el 78 % supera los límites establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996, que regula los parámetros máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales [20], [24].

En términos de participación industrial, la industria textil representa el 24 % de las actividades económicas en la cuenca del río Atoyac, seguida por los sectores químico y petroquímico (23 %) y el automotriz y de autopartes (17 %). La Figura 1 muestra la distribución porcentual de las principales industrias de la región, destacando la contribución del sector textil al impacto ambiental [20], [24].

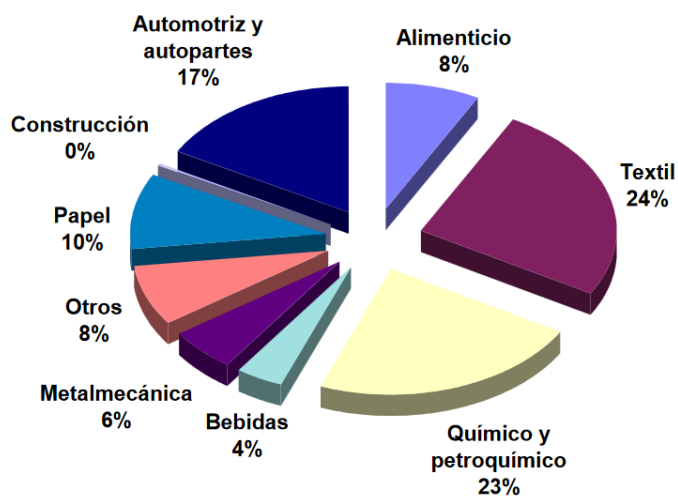


Figura 1. Distribución porcentual de las principales industrias en la cuenca del río Atoyac.

A pesar de los esfuerzos regulatorios, los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son suficientes para abordar los desafíos que presentan los colorantes sintéticos. Esto se debe a la limitada capacidad de las plantas de tratamiento para eliminar compuestos complejos y a la inadecuación de las tecnologías empleadas. La falta de infraestructura adecuada y supervisión efectiva agrava esta situación, permitiendo que muchas descargas industriales no cumplan con los estándares ambientales [22], [24], [25].

Frente a este panorama, la investigación y el desarrollo de métodos innovadores para el tratamiento de aguas residuales se vuelven esenciales. La fotocatalisis heterogénea ha emergido como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes. Este proceso utiliza semiconductores activados por luz para generar especies reactivas capaces de mineralizar compuestos complejos. En particular, el dióxido de estaño (SnO_2) dopado con tierras raras ha mostrado potencial en la mejora de la actividad fotocatalítica, ofreciendo una solución efectiva y sostenible para la remoción de colorantes [22], [23], [24].

Justificación

El aumento de la contaminación del agua por compuestos orgánicos difíciles de degradar representa un desafío ambiental significativo debido a su toxicidad, estabilidad y resistencia a los métodos tradicionales de tratamiento. Estas características exigen el desarrollo de tecnologías más efectivas, sostenibles y económicamente viables para la remediación de cuerpos de agua contaminados [20].

En este contexto, la fotocatálisis heterogénea ha surgido como una solución prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos, al permitir su descomposición mediante procesos avanzados de oxidación impulsados por la luz. El dióxido de estaño (SnO_2) es un material semiconductor atractivo para estas aplicaciones debido a su estabilidad química, disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, su eficiencia fotocatalítica puede verse limitada por factores como la rápida recombinación de pares electrón-hueco y la baja absorción de luz visible.

El dopaje de SnO_2 con tierras raras ofrece una estrategia eficaz para superar estas limitaciones, al introducir niveles de energía intermedios en su estructura electrónica que mejoran la absorción de luz visible y reducen la recombinación de cargas. Aunque se han realizado estudios previos sobre la modificación de SnO_2 , persisten brechas en el conocimiento respecto al impacto preciso del dopaje con diferentes tierras raras y las condiciones de síntesis sobre sus propiedades fotocatalíticas [16], [26].

Esta tesis contribuye al avance del conocimiento en este campo, al sintetizar y caracterizar SnO_2 dopado con una tierra rara bajo condiciones controladas, evaluando su capacidad para degradar contaminantes orgánicos. Los resultados de este estudio no solo permitirán optimizar el diseño de materiales fotocatalíticos, sino que también tendrán aplicaciones potenciales en el tratamiento de aguas residuales.

Hipótesis

El desempeño fotocatalítico del SnO₂ nanométrico puede optimizarse mediante el control de los parámetros de síntesis y tratamiento térmico, influyendo directamente en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Objetivo General

Estudiar la actividad fotocatalítica de nanopartículas de dióxido de estaño en la degradación de azul de metileno, analizando la influencia de la concentración del agente estabilizante, la temperatura de recocido y la fuente de irradiación sobre sus propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar nanopartículas de dióxido de estaño mediante el método sol-gel, variando la relación PVP-Precursor, así como la temperatura de recocido para evaluar su efecto en la formación del material.
- Analizar y correlacionar propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanopartículas de SnO₂.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de SnO₂ en la degradación del azul de metileno bajo irradiación ultravioleta, visible y solar.
- Incluir un estudio preliminar del efecto del dopante con tierras raras sobre su desempeño fotocatalítico.



CAPITULO 1:

ASPECTOS TEÓRICOS

Aspectos teóricos

1.1 Contaminación del Agua y sus Principales Contaminantes

El agua es un recurso esencial para la vida, sin embargo, su calidad se ha visto gravemente afectada por la contaminación causada por la actividad humana y el crecimiento poblacional. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), aproximadamente 2 mil millones de personas consumen agua potable contaminada por materia fecal, lo que representa un riesgo para la salud pública al ser una vía de transmisión de enfermedades [27]. Además, la creciente demanda de agua para consumo doméstico, industrial y agrícola ha intensificado la explotación de fuentes hídricas, aumentando su deterioro ambiental.

La contaminación del agua se define como la alteración de su composición natural debido a la presencia de sustancias químicas, biológicas o físicas que afectan su calidad y la hacen inadecuada para su uso. En México, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), ha identificado diversas fuentes de contaminación que impactan negativamente los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, comprometiendo la seguridad hídrica del país [28].

Las fuentes de contaminación se clasifican en dos tipos:

1. **Puntual:** Emisiones directas y localizadas, como vertidos industriales, efluentes de plantas de tratamiento y descargas de aguas residuales urbanas.
2. **Difusa:** Contaminación dispersa, como escurrimientos agrícolas con fertilizantes y pesticidas, o la infiltración de contaminantes en acuíferos [29].

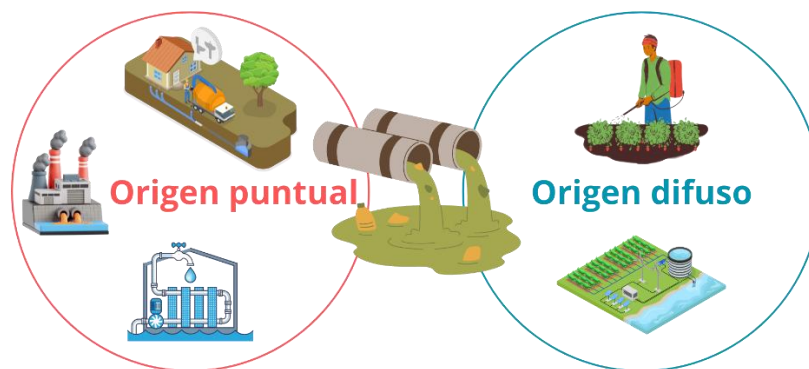


Figura 2. Fuentes de contaminación del agua, fuente: autoría propia.

Entre los principales contaminantes del agua se encuentran:



Figura 3. Principales contaminantes del agua, fuente: autoría propia.

1. Contaminantes orgánicos:

- Sustancias como hidrocarburos, fenoles, detergentes, aceites y grasas.
- Residuos de pesticidas y fertilizantes empleados en la agricultura, que contienen compuestos persistentes y tóxicos.

2. Contaminantes inorgánicos:

- Metales pesados como plomo, mercurio, cadmio y cromo, derivados de actividades mineras e industriales.
- Sales y nutrientes, como nitratos y fosfatos, que contribuyen a fenómenos de eutrofización en cuerpos de agua.

3. Contaminación biológica:

- Presencia de microorganismos patógenos, como bacterias, virus y protozoarios, provenientes de aguas residuales y desechos humanos o animales.

4. Contaminantes emergentes:

- Fármacos, productos de cuidado personal y microplásticos, que representan un nuevo desafío debido a su persistencia y efectos acumulativos.

La contaminación del agua tiene graves repercusiones en los ecosistemas y en la salud humana:

1. Impacto en los Ecosistemas Acuáticos

- Pérdida de biodiversidad debido a la toxicidad de los contaminantes.
- Disminución de oxígeno en el agua (hipoxia), lo que provoca la muerte de peces y otros organismos.
- Acumulación de metales pesados en la cadena alimenticia, afectando a especies en la cima de la cadena trófica [30].

2. Impacto en la Salud Humana

- Enfermedades gastrointestinales, cólera, hepatitis y otras infecciones debido al consumo de agua contaminada.
- Efectos neurotóxicos y renales causados por la exposición a metales pesados.
- Problemas hormonales y reproductivos asociados a la presencia de contaminantes emergentes como disruptores endocrinos [27].

Como ya vimos, esta contaminación tiene consecuencias significativas en los ecosistemas acuáticos, reduciendo la biodiversidad y alterando las cadenas alimenticias. En el ámbito humano, dificulta el acceso a agua potable y genera

problemas de salud por la exposición a contaminantes tóxicos y patógenos [31], lo que hace urgente la búsqueda de soluciones efectivas para su remediación

1.2 Procesos de tratamiento de aguas residuales.

Actualmente existen diversos procesos a gran escala para la eliminación de impurezas y contaminantes dañinos para la salud. Estos procesos están basados en las propiedades físicas y químicas de los diversos contaminantes, por lo que se pueden clasificar en [31]: Procesos físicos, Procesos químicos y Procesos biológicos.

Los procesos físicos pueden basarse en el tamaño de las partículas y su peso, principalmente, por ello, a partir de estas propiedades, se encuentran los diversos métodos de filtración y ósmosis inversa, los cuales retienen las partículas contaminantes sólidas hasta de tamaños del orden de nanómetros mediante barreras porosas y cambios de presión [31].

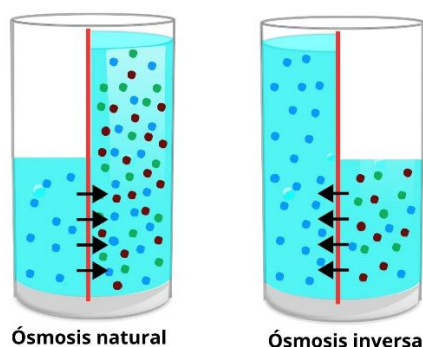


Figura 4. Ilustración de ósmosis inversa para el tratamiento de aguas residuales, fuente: <https://aquaquimica.net/diferencias-entre-la-osmosis-y-la-osmosis-inversa/>.

Los procesos químicos se basan en la reactividad del contaminante con un medio agregado que puede removerse de manera física y con menor gasto energético. Entre estos métodos se destacan la floculación y la microflotación. Una desventaja crucial de este proceso es la fuerte dependencia de los valores de pH del medio, pudiendo ser

ineficiente en su totalidad, al cambiar de un medio ácido a uno alcalino o viceversa [31].

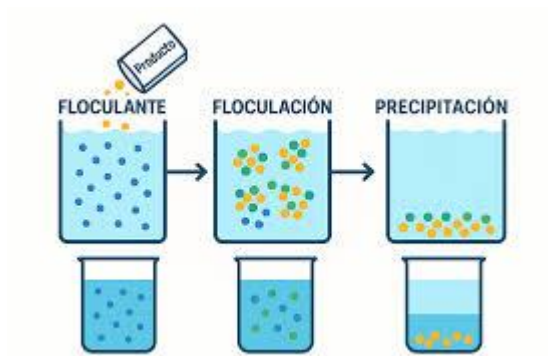


Figura 5. Ilustración sobre floculación para el tratamiento de aguas residuales, fuente: <https://flowen.com.pe/coagulacion-y-floculacion-tratamiento-aguas/>.

Los procesos biológicos contemplan el uso apropiado de bacterias y medios de cultivos de estos, adaptados para reducir o descomponer específicamente un contaminante en particular, por lo que su desventaja, claramente radica en la selectividad del contaminante a tratar [31].



Figura 6. Fotografía de lodos activados para el tratamiento de aguas residuales, fuente: <https://gruporivend.com/lodos-activados-floculacion-y-oxidacion-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales/>.

1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) son técnicas eficaces para eliminar contaminantes orgánicos y metales pesados, especialmente aquellos resistentes a los tratamientos convencionales. Estos procesos se caracterizan por la generación de especies transitorias de gran reactividad, como el radical hidroxilo ($HO^\bullet$), cuya elevada capacidad oxidante permite la degradación de compuestos complejos hasta su mineralización [32], [33].

Los POA's se dividen en dos categorías:

1. Procesos no fotoquímicos:

Reacción química inducida por fuentes de energía no lumínicas. Ocurre cuando una molécula se ve sometida a perturbaciones de energía que cambian su estado físico, lo que genera estados de energía que promueven la generación de radicales libres, permitiendo que se produzcan transformaciones químicas [33].

- Ozonización en medio alcalino.
- Ozonización con peróxido de hidrógeno.
- Procesos Fenton (Fe^{+}/H_2O_2).
- Oxidación electroquímica.
- Radiación gamma.
- Tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido.

2. Procesos fotoquímicos:

Son aquellos procesos que requieren excitación a partir de fuentes luminosas en rangos de longitudes de onda que abarcan el ultravioleta y la luz visible, principalmente. En estos procesos, se promueven electrones a niveles de energía superiores mediante la interacción con los fotones incidentes, lo que favorece la formación de especies reactivas. Cuando los procesos se asisten

mediante materiales semiconductores, se crean pares de electrones-huecos, los cuales se separan para generar reacciones oxido-reductoras [33].

- Fotólisis de agua con luz ultravioleta al vacío (UVV).
- Combinación de UV con peróxido de hidrógeno o con ozono.
- Procesos foto-Fenton.
- Fotocatálisis heterogénea, un método ampliamente utilizado y que será detallado en el apartado correspondiente.

Estos procesos tienen un gran listado de ventajas, entre las que destacan que:

- Transforman químicamente los contaminantes en lugar de solo separarlos o cambiar su fase.
- Logran la mineralización de los compuestos, eliminando completamente su toxicidad.
- Funcionan a concentraciones muy bajas de contaminantes, incluso en el rango de partes por billón (ppb).
- No generan subproductos secundarios significativos.
- Consumen menos energía en comparación con métodos alternativos como la incineración.

Con las ventajas que exhiben, los POA's son eficaces en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, metales pesados, desechos tóxicos no biodegradables, e incluso en la desinfección de bacterias y virus. Su uso se ha extendido a la remediación de aguas residuales industriales, la descontaminación de suelos y la purificación de aire [33]. En los últimos años, la que más ha resaltado es la fotocatálisis.

La fotocátalisis es un proceso de oxidación avanzada ampliamente estudiado por su efectividad en la degradación de contaminantes resistentes a los métodos convencionales. Este proceso se basa en la transferencia de carga que ocurre en la interfaz entre un semiconductor y una solución acuosa contaminada [33].

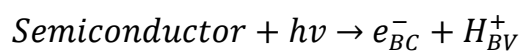
La fotocátalisis ocurre cuando un semiconductor absorbe radiación ultravioleta (UV) o visible, generando pares electrón-hueco. Estos reaccionan con el agua y el oxígeno presentes, produciendo especies altamente reactivas como el radical hidroxilo (OH) y el ion superóxido (O_2^-), capaces de degradar contaminantes orgánicos, metales pesados y colorantes hasta su mineralización o conversión en compuestos menos dañinos [31], [32], [33].

1.3.1 Procesos Fundamentales en Fotocatálisis

1. Absorción de Luz y Generación de Carga

El primer paso en la fotocátalisis es la absorción de fotones por el semiconductor. La cantidad de luz absorbida depende de la banda prohibida (E_g) del material. En el caso del SnO_2 , su banda prohibida es de aproximadamente 3.6 eV, lo que significa que solo puede activarse con luz UV ($\lambda < 345$ nm).

Cuando la luz incide en el semiconductor con suficiente energía, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), dejando un hueco en la BV:



Este par electrón-hueco es responsable de las reacciones redox en la superficie del semiconductor [6], [7].

2. Adsorción de Contaminantes

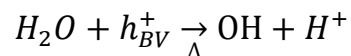
Antes de que ocurra la degradación, las moléculas del contaminante deben adsorberse en la superficie del semiconductor. La adsorción es el proceso en el que los contaminantes se adhieren a la superficie del fotocatalizador, a causa de la energía superficial del fotocatalizador, permitiendo una interacción más efectiva con las especies reactivas generadas.

El SnO₂ tiene una gran superficie específica y grupos hidroxilo en su superficie, lo que favorece la adsorción de contaminantes polares como el azul de metileno y el Congo Red [18], [34].

3. Formación de Especies Reactivas que favorecen los procesos de óxido-reducción

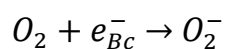
Los electrones y huecos generados pueden reaccionar con las moléculas presentes en la solución, produciendo especies altamente reactivas:

- Generación de radicales hidroxilos ($\cdot OH$)



Los $\cdot OH$ son potentes agentes oxidantes capaces de degradar contaminantes orgánicos hasta CO₂ y H₂O.

- Generación de iones superóxido (O_2^-)

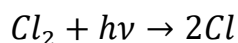


El $O_2^{\cdot -}$ puede reaccionar con H_2O formando peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que también participa en la oxidación de contaminantes [6], [7].

4. Fotólisis y Fotocatálisis

Es importante diferenciar entre fotólisis y fotocatalisis:

- Fotólisis: Es la degradación de compuestos inducida directamente por la luz sin la presencia de un catalizador. Se basa en la ruptura de enlaces químicos debido a la absorción de fotones.
 - Ejemplo: Descomposición de cloro en presencia de luz solar:



- Fotocatálisis: Involucra un semiconductor que actúa como catalizador para generar especies reactivas que degradan contaminantes. La presencia del semiconductor mejora significativamente la eficiencia del proceso en comparación con la fotólisis [6], [7], [35].

Algunas de sus ventajas son:

- Alta eficiencia para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes y metales pesados.
- Capacidad para operar a bajas concentraciones de contaminantes, incluso a niveles de partes por billón (ppb).
- Proceso amigable con el medio ambiente, ya que no genera subproductos secundarios dañinos en cantidades significativas.
- Consumo energético reducido en comparación con otros métodos como la incineración.

1.4 Óxidos semiconductores

Los semiconductores más utilizados en fotocátalisis incluyen el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y Dióxido de Estaño (SnO_2), debido a su estabilidad, bajo costo y alta actividad fotocatalítica. La Tabla 1 muestra algunos ejemplos semiconductores, así como sus anchos de banda prohibida y las longitudes de onda absorción óptica, las cuales pueden calcularse mediante la relación $E = hc/\lambda$, E es la energía, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda [35][36][37][38].

1.1. Tabla de energías de banda prohibida para algunos materiales semiconductores.

Materiales	Band Gap (eV)	Longitud de absorción (nm)
BaTiO₃	3.3	375
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe₂O₃	2.2	565
GaP	2.3	540
TiO₂	3.0	390
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336
SnO₂	3.6	344

Los óxidos semiconductores han adquirido un papel crucial en diversas aplicaciones tecnológicas debido a su capacidad para generar pares de carga (electrón-hueco) bajo la estimulación de luz. Esta característica los posiciona como materiales ideales para procesos fotocatalíticos, particularmente en la remediación ambiental y la conversión de energía [38][6][35].

Un fotocatalizador es un material semiconductor que, al absorber luz, genera pares electrón-hueco capaces de inducir reacciones químicas en su superficie. Los óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 y CeO_2 , destacan debido a su estructura electrónica favorable, propiedades de absorción de luz y características de transporte de carga. Estas propiedades les permiten llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción que descomponen contaminantes orgánicos en productos menos dañinos como CO_2 y H_2O [6][35].

Para que un óxido semiconductor sea eficaz como fotocatalizador, debe cumplir con varios requisitos, entre los que se encuentran:

1. **Ancho de banda prohibida (band gap):** Es crucial que absorban luz en la región UV o visible.
2. **Morfología y área superficial:** Una alta área superficial facilita la adsorción de reactantes.
3. **Estabilidad y reusabilidad:** Deben ser resistentes en diferentes condiciones operativas.

Los óxidos semiconductores tienen diversas aplicaciones:

- **Tratamiento de aguas residuales:** Eliminación de contaminantes orgánicos persistentes.
- **Autolimpieza y desodorización:** Aplicaciones en superficies autolimpiantes.
- **Generación de energía limpia:** Producción de hidrógeno a partir de agua.

En este trabajo, nos centraremos en NP's de un óxido semiconductor específico, que es el Dióxido de estaño.

1.4.1 Dióxido de estaño

El SnO_2 es un semiconductor tipo-n con una banda prohibida de 3.6 eV y alta transparencia en el visible, lo que lo hace ideal para aplicaciones ópticas. Su banda prohibida fundamental es de aproximadamente 3.6 eV, lo que significa que no permite la excitación térmica de electrones a temperaturas normales. El SnO_2 cristaliza en una estructura tipo rutilo (grupo espacial $P42/mnm$), donde los cationes Sn^{4+} están coordinados octaédricamente por oxígeno [9], [11], [18], [39], [40].

Los cationes de Sn (Sn^{4+}) están ubicados en dos posiciones equivalentes $(0, 0, 0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ mientras que los aniones de oxígeno (O^{2-}) se sitúan en posiciones equivalentes, descritas por el parámetro u , $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2})$. En esta estructura, cada ion de Sn (IV) está rodeado por un octaedro distorsionado de 6 iones de oxígeno [16], [41], [13], [42], [43]. Esta disposición da lugar a una coordinación octaédrica, aunque la relación entre los parámetros de la celda, como la relación c/a , y el parámetro interno u , influye en la distorsión del octaedro.

En cuanto a la estructura electrónica, el SnO_2 presenta una banda de valencia que tiene una anchura aproximada de 8 eV.

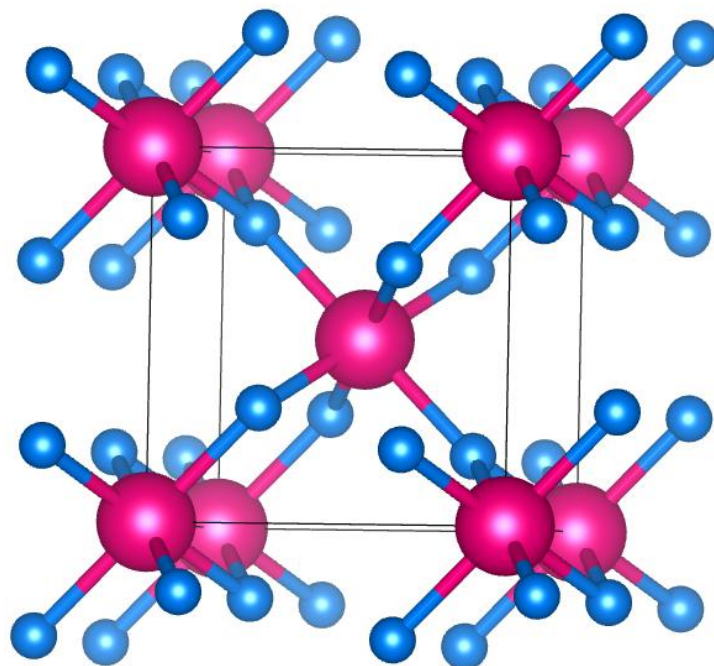


Figura 7. Estructura cristalina de SnO₂ simulada en el software Vesta, fuente: autoría propia.

La estructura cristalina del SnO₂ también juega un papel importante en sus propiedades electrónicas. En el centro de la zona de Brillouin, la banda de conducción se divide en dos estados, Γ_1^+ y Γ_4^+ , con el primero siendo simétrico y de menor energía. Por su parte, la banda de valencia se divide en nueve estados con simetrías variadas, incluidos los estados degenerados Γ_5^+ y Γ_5^- . Estas características indican una estructura electrónica compleja que afecta las propiedades ópticas y electrónicas del material. De manera general, SnO₂ exhibe una brecha de energía prohibida de alrededor de 3.6 eV, muestra una conductividad tipo n, con movilidades, para los electrones de 100 cm²/Vs mientras que los huecos el valor promedio es de 25 cm²/Vs. Por otra parte, la constante de absorción promedio es de $1.0 \times 10^5 \text{ 1/(cm} \cdot \text{eV}^{(1/2)})$, lo cual limita la absorción óptica de la luz en el rango ultravioleta [44], [43]. A diferencia del material en bulto o películas de SnO₂, las NP's de SnO₂, tienen ciertas ventajas en cuanto a sus propiedades morfológicas ópticas, y eléctricas, mecánicas y magnéticas como los son; variación en tamaños y forma, alta relación de superficie relativa, variación del ancho de banda relacionado con el tamaño de NP's y densidad de

defectos, alta movilidad electrónica, etc. Estas características las hacen especialmente adecuadas para aplicaciones en sensores, fotocátalisis, almacenamiento de energía, dispositivos optoelectrónicos y biomedicina.

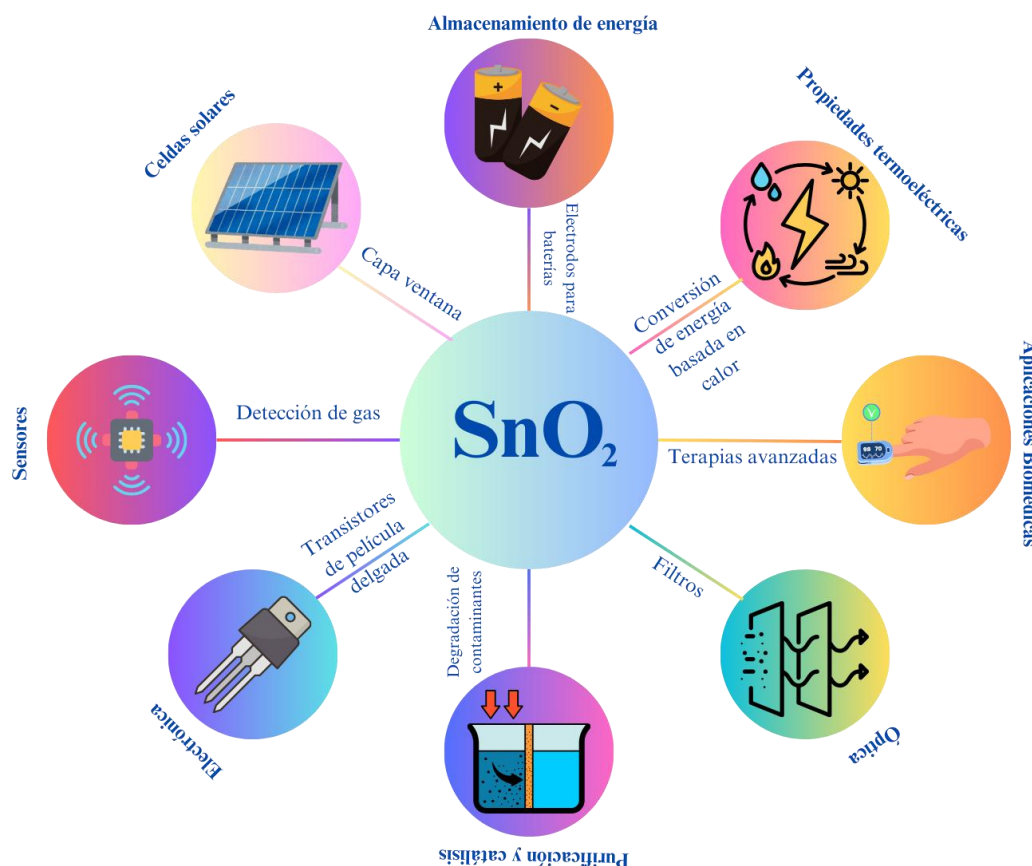


Figura 8. Principales aplicaciones del SnO_2 , fuente: autoría propia.

1.3.1.1 Sensores de gases basados en nanopartículas de SnO_2

Una de las aplicaciones más consolidadas de las nanopartículas de SnO_2 es en sensores resistivos de gases, donde actúan como semiconductores tipo n . A escala nanométrica, el tamaño de partícula puede ser comparable con la longitud de Debye, provocando que la adsorción de moléculas gaseosas modifique significativamente la conductividad eléctrica del material [11], [15], [45].

Las nanopartículas de SnO_2 han demostrado alta sensibilidad hacia gases reductores y oxidantes como CO , H_2 , NH_3 , NO_2 y etanol, operando incluso a temperaturas

relativamente bajas [46]. El dopaje con metales o tierras raras incrementa la densidad de vacancias de oxígeno y mejora la selectividad y estabilidad del sensor [45].

1.3.1.2. Fotocatálisis heterogénea y tratamiento de aguas

En aplicaciones ambientales, las nanopartículas de SnO_2 se utilizan como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos persistentes, incluyendo colorantes como azul de metileno, rodamina B y naranja de metilo [12], [13], [47].

La elevada área superficial y la abundancia de vacancias de oxígeno favorecen la adsorción del contaminante y la generación de especies reactivas de oxígeno ($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$) bajo irradiación UV o solar [48]. Aunque SnO_2 posee una banda prohibida ancha (~ 3.6 eV), el control del tamaño de partícula, la temperatura de recocido y el dopaje permiten reducir la recombinación electrón–hueco y mejorar la eficiencia fotocatalítica [18].

1.3.1.3. Almacenamiento de energía: baterías de ion-litio

Las nanopartículas de SnO_2 han sido ampliamente investigadas como material de ánodo en baterías de ion-litio, debido a su elevada capacidad teórica (~ 782 mAh g^{-1}), superior a la del grafito convencional [49].

A escala nanométrica, el SnO_2 puede acomodar mejor los cambios volumétricos asociados a los procesos de aleación/desaleación con litio, reduciendo la pulverización del material y mejorando la estabilidad ciclable [49]. Además, la combinación de SnO_2 nanoparticulado con matrices conductoras (carbono, grafeno) incrementa la conductividad eléctrica y la vida útil del electrodo [49].

1.3.1.4. Dispositivos optoelectrónicos y óxidos conductores transparentes

Las nanopartículas de SnO₂ son empleadas en la fabricación de óxidos conductores transparentes (TCOs), gracias a su alta transparencia en el visible y buena conductividad eléctrica [50].

Estas nanopartículas se utilizan en pantallas planas, sensores ópticos, dispositivos fotovoltaicos y transistores de película delgada, donde el control del tamaño y la morfología influye directamente en la transmitancia óptica y el transporte de carga [42], [44], [51]. En comparación con SnO₂ masivo, la versión nanométrica permite temperaturas de procesamiento más bajas y mayor flexibilidad de integración [52].

1.3.1.5. Aplicaciones biomédicas y antimicrobianas

Recientemente, las nanopartículas de SnO₂ han mostrado potencial en aplicaciones biomédicas, particularmente como agentes antimicrobianos y en recubrimientos para dispositivos médicos [53], [54].

La generación de especies reactivas de oxígeno en la superficie de las nanopartículas puede dañar membranas celulares bacterianas, inhibiendo el crecimiento de microorganismos patógenos [53]. Además, su relativa estabilidad química y baja toxicidad las hacen candidatas para aplicaciones controladas en biomedicina, siempre que se evalúe cuidadosamente su biocompatibilidad [53].

1.5 Síntesis de nanopartículas (NP's)

La síntesis de nanopartículas puede realizarse mediante diversos métodos químicos y físicos, que se clasifican generalmente en dos enfoques: bottom-up y top-down. Los métodos *bottom-up* se centran en la formación de estructuras a partir de átomos o moléculas, mientras que los *top-down* parten de materiales masivos que se fragmentan hasta alcanzar dimensiones nanométricas [55]. Entre los procedimientos más empleados se encuentran la precipitación, coprecipitación, microemulsión, sol-gel,

hidrotermal y reducción térmica, cada uno con condiciones específicas que permiten obtener nanopartículas con propiedades controladas [36], [37], [56].

1.5.1 Métodos bottom-up

El enfoque *top-down* consiste en la **fragmentación de materiales macroscópicos o microestructurados** hasta alcanzar dimensiones nanométricas mediante procesos físicos o mecánicos. En este método, el material inicial ya presenta la composición química deseada, y el objetivo principal es reducir su tamaño [36].

Entre las técnicas más representativas del enfoque *top-down* se encuentran:

- Molienda mecánica de alta energía (*high-energy ball milling*).
- Litografía.
- Ablación láser.
- Ataque químico o físico selectivo.

Aunque este enfoque permite la producción de grandes cantidades de material, presenta **limitaciones importantes** para aplicaciones avanzadas. La reducción mecánica suele generar **defectos cristalinos no controlados**, distribución amplia de tamaños de partícula y contaminación por desgaste del equipo [36][56]. En el caso de óxidos semiconductores como el SnO_2 , estos defectos pueden afectar negativamente la reproducibilidad de sus propiedades ópticas y electrónicas.

Por estas razones, el enfoque *top-down* es menos empleado cuando se requiere un control fino del tamaño de partícula, la morfología o la densidad de defectos superficiales, aspectos críticos en aplicaciones fotocatalíticas y sensoras [57][36], [51][57].

1.5.2 Métodos top-down

El enfoque *bottom-up* se basa en la **construcción de nanopartículas a partir de átomos, iones o moléculas**, mediante reacciones químicas controladas. En este caso, el material se forma progresivamente a través de procesos de **nucleación y crecimiento**, lo que permite un control preciso de las propiedades estructurales y morfológicas [57].

Los métodos *bottom-up* más utilizados para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos incluyen:

- Método sol-gel.
- Coprecipitación.
- Hidrotermal y solvotermal.
- Microemulsión.
- Síntesis asistida por microondas.

En particular, para el dióxido de estaño (SnO_2), los métodos *bottom-up* permiten obtener **nanopartículas con tamaño uniforme**, alta pureza y **distribución homogénea de dopantes**, características fundamentales para mejorar la actividad fotocatalítica y la respuesta sensor [57].

El control de parámetros como el pH, la temperatura, la concentración de precursores y el agente estabilizante influye directamente en el tamaño de partícula, la porosidad y la densidad de vacancias de oxígeno, aspectos clave en la generación y separación de pares electrón-hueco [36], [37], [56].

1.5.3 Método Sol-Gel

En el contexto de la síntesis de nanopartículas, un coloide es una suspensión en la que las partículas dispersas tienen tamaños de entre 1 y 1000 nm, lo que minimiza los efectos gravitacionales y permite que las interacciones como las fuerzas de Van der Waals y las cargas superficiales dominen. Estas partículas, debido a su baja inercia,

exhiben movimiento browniano, el cual resulta de las colisiones con las moléculas del medio dispersante. Dentro de las suspensiones coloidales, un **sol** se refiere a partículas sólidas dispersas en un líquido, mientras que un **aerosol** implica partículas dispersas en un gas (niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas) y una **emulsión** es una mezcla de gotas líquidas en otro líquido [58], [59]. Estas características permiten el desarrollo de materiales cerámicos a partir de polímeros o partículas generadas en este proceso (Figura 9).

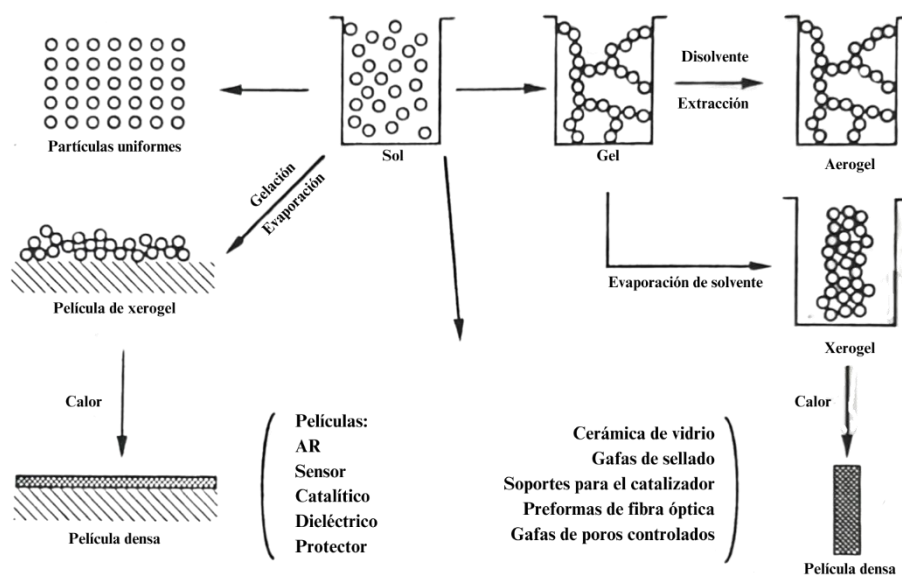


Figura 9. Proceso y etapas del método sol-gel, fuente: Colonia, Roberto. (2013). Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO₂ y su actividad antimicrobiana. 10.13140/2.1.2582.7201.

El proceso sol-gel es un método ampliamente utilizado para la síntesis de materiales cerámicos y nanoestructurados. Se basa en la transformación de un sol (dispersión de partículas coloidales en un solvente) en un gel tridimensional, que posteriormente se seca y se calienta para obtener un material final con propiedades deseadas [36].

El proceso sol-gel permite controlar la estructura y composición del material, siendo ideal para fabricar catalizadores, adsorbentes y sensores fotocatalíticos.

Las etapas clave del proceso sol-gel son:

1. **Formación del Sol:** Se disuelve un precursor metálico (como un alcóxido o una sal metálica) en un solvente, seguido de reacciones de hidrólisis y condensación, que generan nanopartículas dispersas.
2. **Gelación:** Las partículas comienzan a enlazarse y formar una red tridimensional que atrapa el solvente.
3. **Envejecimiento:** El gel se densifica por procesos de condensación adicionales, aumentando su resistencia mecánica.
4. **Secado:** Se elimina el solvente, obteniendo un xerogel (secado convencional) o un aerogel (secado supercrítico, que conserva mayor porosidad).
5. **Calcinación y Sinterización:** Se aplica calor para eliminar residuos orgánicos y obtener la fase cristalina deseada. Si se busca un material denso, se sinteriza a temperaturas más altas ($>800^{\circ}\text{C}$), mientras que, si se desea conservar alta porosidad, se calienta a temperaturas moderadas ($\sim 300\text{-}600^{\circ}\text{C}$).

Como ya se mencionó el SnO_2 (dióxido de estaño) se puede sintetizar por el método sol-gel utilizando precursores como $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de estaño IV) o $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (tetraetoxiestanato)[55]. La síntesis sigue las mismas etapas generales del sol-gel, con algunas particularidades:

1. **Formación del Sol:** El precursor se disuelve en un solvente como agua o alcohol, a menudo con un estabilizante como ácido acético o NH_4OH , para controlar la hidrólisis y evitar la precipitación rápida del SnO_2 .
2. **Gelación y Envejecimiento:** La solución se mantiene bajo agitación hasta formar un gel estable. En esta fase, el ajuste del pH y la temperatura es crucial para definir la estructura final del material.
3. **Secado:** Dependiendo del método de secado, se pueden obtener:

- **Xerogeles:** Se secan a temperatura ambiente o con calentamiento suave, obteniendo materiales porosos, pero con estructura parcialmente colapsada.
 - **Aerogeles:** Se secan en condiciones supercríticas, lo que conserva mejor la porosidad.
4. **Calcinación:** Se calienta a 300-600°C para eliminar residuos y cristalizar el SnO₂.
 5. **Sinterización (opcional):** Si se desea un material denso, se eleva la temperatura por encima de 800°C, reduciendo la porosidad.

El proceso sol-gel permite la síntesis de SnO₂ con estructuras controladas, desde materiales porosos hasta cerámicas densas. Para aplicaciones fotocatalíticas, lo mejor es mantener una alta porosidad con calcinación a temperaturas moderadas, evitando la sinterización que colapsa la estructura. Esta metodología ofrece ventajas significativas en la fabricación de nanomateriales avanzados para diversas aplicaciones tecnológicas y ambientales [41], [61].

Los nanocompuestos basados en óxido de estaño (SnO₂) son materiales que combinan las propiedades del óxido de estaño con otras sustancias, como polímeros, metales u otros materiales nanoestructurados. Estos nanocompuestos presentan propiedades únicas y mejoradas en comparación con los materiales individuales [9][41], [47], [62].

Una de las áreas de aplicación más comunes para los nanocompuestos basados en SnO₂ es la electrónica y los dispositivos semiconductores. La alta conductividad y la buena estabilidad química del SnO₂ hacen que sea un candidato prometedor para su uso en dispositivos electrónicos, como transistores de película delgada, diodos emisores de luz (LED) y pantallas táctiles [51], [64], [65]Haz clic o pulse aquí para escribir texto..

Otra área de interés es la catálisis y la purificación de gases. Los nanocompuestos que combinan SnO_2 con materiales pueden exhibir una mayor actividad catalítica y selectividad en otras reacciones químicas, como la reducción de contaminantes en gases de escape de vehículos o el hidrógeno de compuestos orgánicos en procesos de purificación de aire [67].

Los nanocompuestos basados en SnO_2 también se encuentran aplicaciones en sensores y dispositivos de detección. La alta sensibilidad del SnO_2 a ciertos gases y sustancias tóxicas permite su uso en sensores de gas y detectores de humo. La incorporación de SnO_2 en una matriz polimérica o la modificación de su superficie con moléculas sensibles puede mejorar aún más la capacidad de detección y selectividad de estos dispositivos [15], [27], [45], [63], [67].

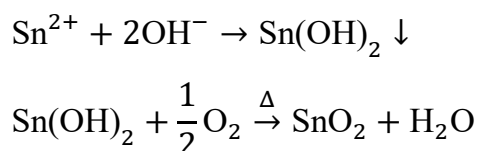
Los nanocompuestos basados en SnO_2 se pueden obtener mediante diferentes métodos de síntesis, como la incorporación de nanopartículas de SnO_2 en una matriz polimérica o el depósito de SnO_2 sobre una superficie de otro material nanoestructurado. Estos métodos pueden combinar las propiedades del óxido de estaño con las del otro compuesto para así mejorar sus características.

1.5.4 Método Coprecipitación

El método de coprecipitación es una técnica de síntesis bottom-up ampliamente utilizada para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos, debido a su simplicidad experimental, bajo costo, facilidad de escalamiento y capacidad para producir partículas con composición homogénea. Este método se basa en la precipitación simultánea de iones metálicos a partir de una solución acuosa, mediante la adición controlada de un agente precipitante, generalmente una base [36], [37], [56], [68].

En la coprecipitación, los iones metálicos disueltos (por ejemplo, Sn^{2+} o Sn^{4+} en el caso del SnO_2) reaccionan con iones hidroxilo (OH^-) generados por un agente precipitante como NH_4OH , NaOH o KOH , formando hidróxidos u oxihidróxidos metálicos insolubles. Posteriormente, un tratamiento térmico induce la deshidratación y oxidación del precipitado, dando lugar al óxido metálico cristalino [53].

Para el dióxido de estaño, el proceso puede representarse de forma simplificada como:



La cinética de nucleación y crecimiento está fuertemente influenciada por el pH, la temperatura, la concentración del precursor y la velocidad de adición del agente precipitante [36], [37], [56], [68].

Una de las principales ventajas del método de coprecipitación es la posibilidad de controlar el tamaño de partícula mediante el ajuste de parámetros de síntesis. A valores elevados de pH se favorece una nucleación rápida, dando lugar a nanopartículas pequeñas, mientras que a pH moderados predomina el crecimiento cristalino [37].

Asimismo, la temperatura de reacción y el envejecimiento del precipitado influyen en la morfología y cristalinidad final del SnO_2 . Temperaturas moderadas favorecen partículas finas y altamente defectuosas, mientras que temperaturas más altas promueven la coalescencia y el crecimiento de cristalito [56].

El método de coprecipitación resulta especialmente adecuado para la síntesis de SnO_2 dopado, ya que permite la incorporación simultánea de iones dopantes (por ejemplo, Ce^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} o Er^{3+}) durante la etapa de precipitación. Esta característica favorece

una distribución homogénea del dopante en la red cristalina, evitando la segregación de fases secundarias [53], [69].

En sistemas dopados con tierras raras, la diferencia de valencia y radio iónico entre Sn^{4+} y los iones dopantes induce la formación de vacancias de oxígeno, las cuales desempeñan un papel clave en la actividad fotocatalítica y en las propiedades sensoras del material [15], [26].

1.6 Tierras raras

Las tierras raras son un grupo de 17 elementos químicos, incluidos los lantánidos, el escandio y el itrio, que poseen propiedades únicas que las hacen esenciales para el desarrollo tecnológico actual. Aunque su nombre sugiere escasez, en realidad son relativamente abundantes en la corteza terrestre, superando incluso a elementos como el oro o el platino. Sin embargo, su dispersión en minerales y la complejidad de su extracción han contribuido a la percepción de rareza [26].

Estos elementos son fundamentales en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas. Se utilizan en sectores como la electrónica, la óptica, el magnetismo y la energía. Por ejemplo, el neodimio y el disprosio son componentes esenciales de los imanes permanentes utilizados en turbinas eólicas y motores eléctricos. Otros elementos, como el europio e itrio, son clave en la fabricación de pantallas de dispositivos electrónicos y sistemas de iluminación LED, mientras que el lantano y el cerio desempeñan un papel importante como catalizadores en la industria automotriz y en baterías recargables [26][13], [16].

Desde una perspectiva histórica, el estudio de las tierras raras comenzó en el siglo XVIII, con el descubrimiento de minerales como la iterbita y la cerita en Suecia. A lo largo del siglo XX, el desarrollo de métodos más avanzados de separación y purificación permitió explorar sus propiedades únicas y desarrollar aplicaciones

innovadoras. Esto llevó a que las tierras raras se convirtieran en la base de tecnologías modernas como los microprocesadores, láseres y dispositivos de comunicación [26], [71].

El impacto de las tierras raras también se extiende al ámbito energético. Son componentes esenciales en tecnologías limpias como paneles fotovoltaicos, turbinas eólicas y vehículos eléctricos, lo que las posiciona como piezas clave en la transición hacia un futuro energético sostenible. Sin embargo, la explotación minera y el procesamiento de estos elementos presentan desafíos ambientales, lo que subraya la necesidad de considerar el ciclo completo de extracción y uso [26], [71].

En el ámbito internacional, China lidera la producción de tierras raras, controlando una gran parte del mercado global. Este dominio plantea retos para otras naciones, que han comenzado a diversificar sus fuentes de suministro y a fomentar el reciclaje para garantizar la disponibilidad de estos elementos estratégicos en el futuro [26], [71].

Las tierras raras no solo son esenciales para la tecnología actual, sino que también representan una oportunidad para avanzar hacia soluciones más sostenibles, siempre que su explotación y uso se gestionen de manera responsable [26], [71].

1.7 Dopaje de materiales

El dopaje de materiales es una técnica ampliamente utilizada en la ciencia de materiales para modificar y mejorar propiedades específicas de compuestos. Este proceso implica la incorporación de elementos adicionales, denominados dopantes, en la estructura cristalina de un material base, alterando así sus características morfológicas, estructurales y funcionales [37] [10], [13], [70], [71].

1.6.1 Dopaje en el caso de SnO₂

El óxido de estaño (SnO₂) es un material semiconductor tipo n con una amplia brecha de banda ($E_g = 3.6$ eV), conocido por su alta estabilidad térmica y química. El dopaje de SnO₂ con tierras raras u otros metales es una estrategia clave para mejorar sus propiedades y adaptarlas a aplicaciones específicas, como la detección de gases [15], [27], [45], [63], [67].

1.6.2 Efectos del Dopaje en SnO₂

El dopaje de SnO₂ puede inducir cambios significativos en sus propiedades:

- **Tamaño de partícula reducido:** La introducción de dopantes como Ce, Gd, Nd o Er disminuye el tamaño de las nanopartículas, aumentando el área superficial específica y proporcionando más sitios activos para la adsorción de gases [13], [16], [27], [45].
- **Vacancias de oxígeno:** Los dopantes pueden aumentar el número de vacancias de oxígeno en la red cristalina, lo que mejora la capacidad de adsorción de oxígeno y promueve reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material [10].
- **Estabilidad térmica y química:** Elementos como Ce, Gd, Nd y Er contribuyen a estabilizar la estructura cristalina de SnO₂ incluso a altas temperaturas, aumentando su durabilidad en aplicaciones exigentes [27], [45].



CAPITULO 2:

PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL Y
TÉCNICAS DE
CARACTERIZACIÓN

2.1 Procedimiento Experimental

2.1.1 Obtención de nanopartículas de dióxido de estaño mediante sol-gel.

El proceso de síntesis es fundamental para la fabricación de materiales con propiedades controladas y específicas. En particular, la síntesis de nanopartículas de SnO_2 se lleva a cabo mediante métodos como el sol-gel, que permite la formación de materiales a escala nanométrica con alta precisión [36], [55], [56], [58]. Este proceso se realiza mediante la combinación de -precursores químicos en un medio controlado, lo que favorece la formación de partículas de tamaño controlado y características físicas adecuadas para aplicaciones específicas, como la catalización, sensores o dispositivos ópticos [51], [72]. A continuación, se describen los pasos detallados para la síntesis de nanopartículas de SnO_2 mediante el proceso sol-gel, un enfoque ampliamente utilizado por su simplicidad y eficiencia [55], [79]. A continuación, se presenta un diagrama que muestra cómo se llevará a cabo el proceso.

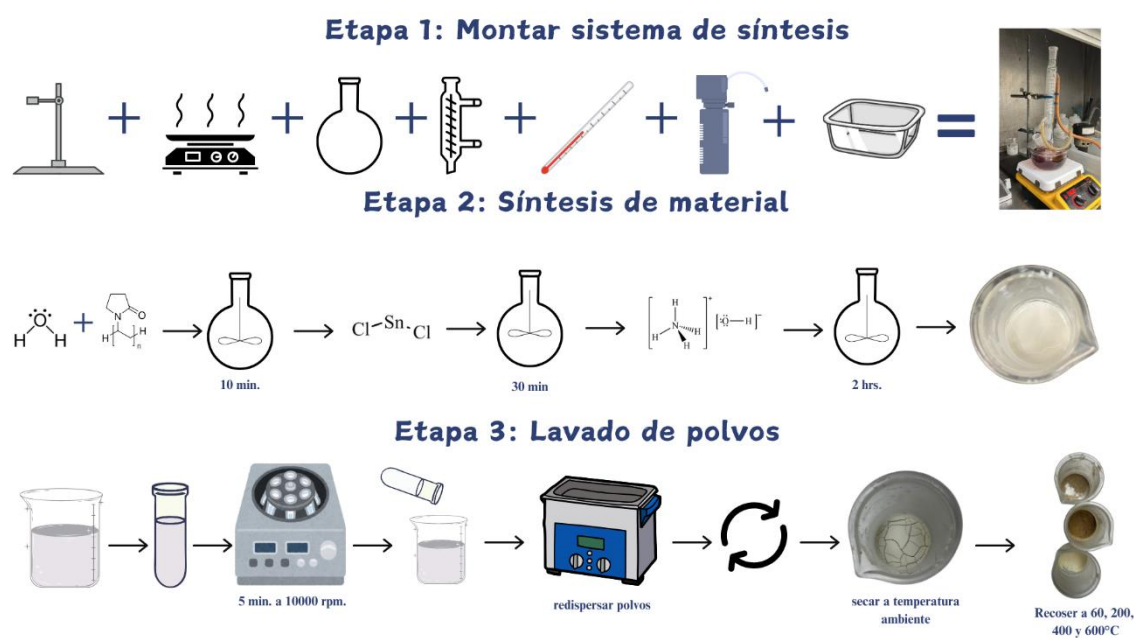


Figura 10. Diagrama del proceso de síntesis por sol-gel.

Etapla 1: Montar sistema de síntesis

El sistema de síntesis se ensambló en una campana de gases, siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se colocó un soporte universal detrás de una parrilla de agitación.
2. Sobre la parrilla, se posicionó un tazón con aceite.
3. Dentro del aceite, se introdujo un matraz de bola que contenía un agitador magnético.
4. Encima del matraz, se instaló un condensador conectado a una bomba de agua, asegurando un flujo adecuado, como se ilustra en la Figura 11.



Figura 11. Ensamble del sistema de síntesis.

Paso 2: Síntesis de nanopartículas de SnO₂ (razón molar 1:1)

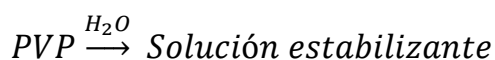
Con el sistema montado, se realizó la síntesis de nanopartículas bajo las siguientes condiciones:

1. Se calentó el aceite hasta alcanzar una temperatura de **60 °C**, como se muestra en la Figura 12.

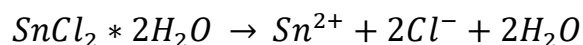


Figura 12. Sistema de síntesis estabilizado a 60 °C.

2. Se añadieron 0.455 g de polivinilpirrolidona (PVP) y 30 mL de agua desionizada (H₂O) al matraz, en este paso, se forma una solución homogénea, su función principal es la de actuar como un agente estabilizante y controlar el crecimiento de partículas [56], [58], [69], [73].



3. Se agitó la mezcla durante 10 minutos para garantizar la disolución uniforme del PVP. Luego, se añadieron 1.051 g de cloruro de estaño dihidratado (SnCl₂) y se continuó la agitación por 30 minutos, cuando se agrega el cloruro de estaño dihidratado, se disuelve y libera iones Sn²⁺, el PVP ayuda a estabilizar estos iones y evita la oxidación prematura [81].



4. Se añadieron **20 gotas** de hidróxido de amonio (NH₄OH) y se continuó la agitación durante **2 horas**, al agregar hidróxido de amonio, los iones OH⁻

reaccionan con el Sn^{2+} formando hidróxido de estaño ($\text{Sn}(\text{OH})_2$), como un precipitado blanco como se ve en la figura 13 [56][60][36].

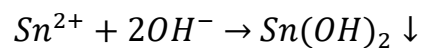


Figura 13. Precitado blanco que se obtiene de la síntesis.

Estas reacciones concuerdan con los mecanismos descritos para la formación de SnO_2 por hidrólisis y condensación reportados por Mosquera et al. (2007) y Zhang & Gao (2003) [20][41].

Paso 3: Lavado de polvos

1. La solución resultante se transfirió a viales de centrifuga y los sólidos se lavaron mediante centrifugación a **10,000 rpm** durante **5 minutos**, repitiendo el proceso **tres veces** como en la figura 14 [74].



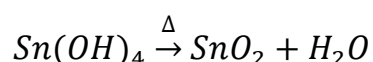
Figura 14. Viales dispuestos en la centrifuga.

Finalmente, los polvos lavados se colocaron en un vaso de precipitados y se dejaron secar a temperatura ambiente, el $\text{Sn}(\text{OH})_2$ es inestable y se oxida en presencia de oxígeno, formando $\text{Sn}(\text{OH})_4$ [74], [75] [19], [20], [76] [77].

Se repitió el procedimiento descrito en el paso 2 y 3, ajustando únicamente la cantidad de precursor utilizada en razones 1:0.5 y 1:1.5.

Tratamiento térmico

Para obtener SnO_2 es necesario aplicar un tratamiento térmico provocando así una deshidratación y una conversión a SnO_2



El tratamiento térmico se realizó con la ayuda de una mufla a 60, 200, 400 y 600°C por 2 horas, obteniendo así las muestras listas para su caracterización [20], [78]

2.1.2 Obtención de nanopartículas de dióxido de estaño mediante coprecipitación.

La síntesis de nanopartículas de SnO_2 puede realizarse mediante el método de coprecipitación, una técnica ampliamente empleada por su sencillez, bajo costo y capacidad para producir partículas homogéneas [36], [37] Este método consiste en la formación simultánea de un precipitado a partir de una solución que contiene los iones metálicos precursores, bajo condiciones controladas de pH, temperatura y concentración.

Durante el proceso, la adición de un agente precipitante promueve la nucleación y el crecimiento de las partículas, permitiendo controlar su tamaño, morfología y pureza [89]Haz clic o pulse aquí para escribir texto..

A continuación, se describen los pasos detallados para la síntesis de nanopartículas de SnO_2 mediante el método de coprecipitación. Asimismo, se presenta un diagrama que ilustra el procedimiento general seguido durante el proceso [19], [20], [75], [78].

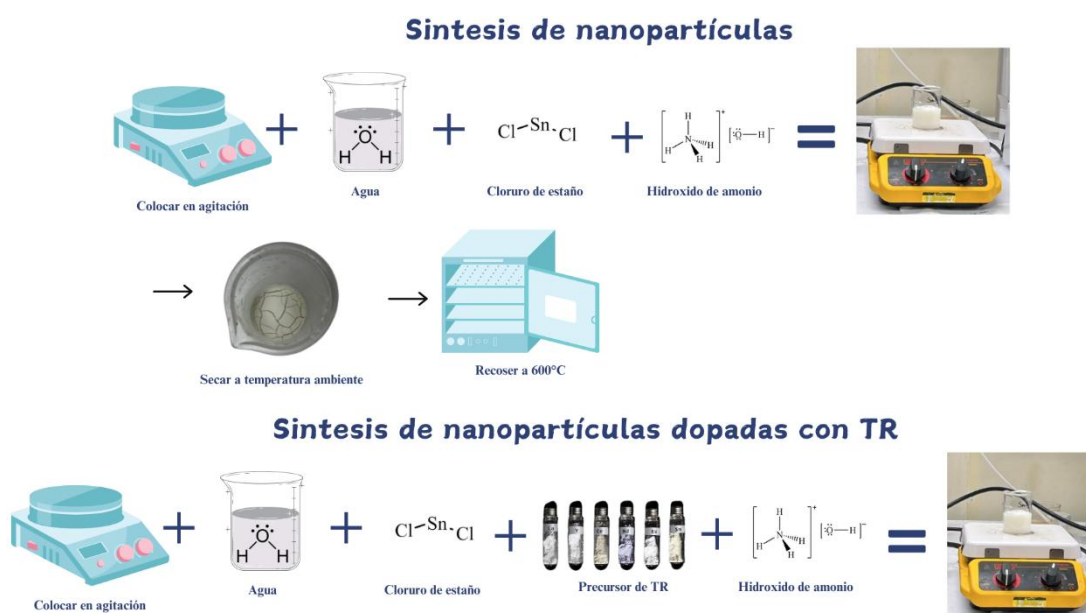


Figura 15. Diagrama de síntesis que se llevó a cabo para obtener NP's de SnO_2 y SnO_2 dopado con TR.

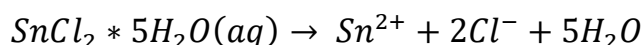
En un vaso de precipitados de 100 mL se colocaron 30 mL de agua desionizada y se calentaron a 60°C bajo agitación magnética. Se adicionaron 3 gr de cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hasta su disolución completa.

Una vez obtenida la solución de Sn^{2+} , se agregó hidróxido de amonio (NH_4OH) gota a gota (un total de 18 gotas), manteniendo la agitación y la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$ [82,88]. La adición se realizó lentamente para favorecer una precipitación homogénea y evitar la formación de agregados, empleando una relación molar $\text{Sn}:\text{OH}^- \approx 1:2$. La aparición de un precipitado blanquecino indicó la formación de hidróxido/oxihidróxido de estaño.

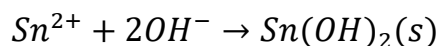
Tras la adición del NH_4OH , el sólido se secó a temperatura ambiente hasta que estuvo completamente seco y se destinó a tratamiento térmico de 600°C para obtener SnO_2 con la fase y microestructura deseadas [19], [20], [74], [79].

Reacciones representativas:

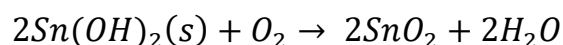
Disolución del precursor:



Generación de OH^- y precipitación:



Conversión durante el tratamiento térmico/oxidación:



Estas ecuaciones han sido reportadas en estudios de síntesis de SnO_2 por coprecipitación y tratamiento térmico, destacando la oxidación progresiva de $\text{Sn}(\text{OH})_2$ a SnO_2 [53], [57], [63].

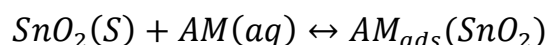
2.2.1 Eficiencia fotocatalítica

Para evaluar la respuesta fotocatalítica de las nanopartículas de Dióxido de estaño se realizaron pruebas de fotodegradación de Azul de metileno (AM).

2.2.1.1 Adsorción

1. Adsorción del colorante sobre la superficie del SnO₂

Antes de la irradiación, las moléculas de azul de metileno (AM) se adsorben física o químicamente sobre la superficie del fotocatalizador, lo cual constituye un paso esencial para la posterior degradación:



Donde AM_{ads} representa las moléculas de azul de metileno adsorbidas sobre los sitios activos superficiales del óxido de estaño.

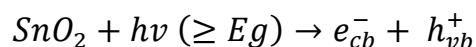
Este equilibrio depende del pH, de la carga superficial del SnO₂ y de la concentración inicial del colorante.

Las pruebas de adsorción se realizaron en oscuridad durante 30 min. A temperatura ambiente. Esto para determinar si este fenómeno afecta en el proceso de degradación, esta prueba nos permite evaluar si se crea sobre la superficie de los polvos una capa de adsorbatos que provoca una reducción de la concentración del contaminante AM. Para establecer las condiciones de equilibrio de adsorción, se suspendieron 35 mg de polvo de SnO₂ como fotocatalizador, en 70 ml de una disolución acuosa estándar de AM, con una concentración de 10 ppm, en un tubo de vidrio cilíndrico.

2.2.1.2 fotocátalisis

El SnO₂ actúa como semiconductor fotocatalítico: al absorber un fotón con energía igual o superior a su banda prohibida, se generan pares electrón-hueco (e⁻/h⁺).

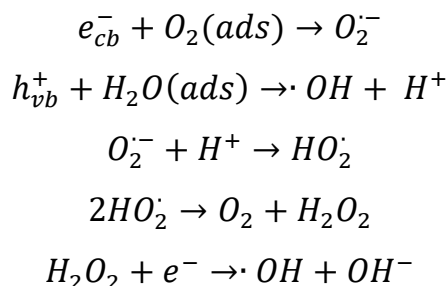
Excitación del fotocatalizador



- e_{cb}^- : electrones en la banda de conducción
- h_{vb}^+ : huecos en la banda de valencia

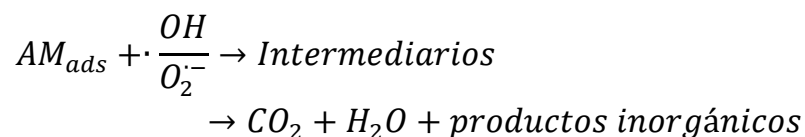
Formación de especies reactivas de oxígeno (ROS)

Los electrones y huecos migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas:



Las especies $O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$ y $\cdot OH$ son altamente oxidantes y responsables de la degradación del azul de metileno.

Degradación oxidativa del colorante



Una vez concluido el periodo de adsorción, se inició la reacción fotocatalítica bajo irradiación solar, asegurando un burbujeo constante en la disolución durante un tiempo total de 150 minutos.

La fotocatalisis se llevó a cabo utilizando nanopartículas de SnO_2 sometidas a diferentes temperaturas de recocido, específicamente a 60, 200, 400 y 600 °C, con el fin de evaluar el efecto de este parámetro en la eficiencia de degradación. La caracterización del proceso se realizó mediante la medición de los espectros de absorción de cada una de las alícuotas extraídas, utilizando un espectrofotómetro UV-visible. A partir de los datos obtenidos, fue posible determinar la variación en la concentración del contaminante a lo largo del tiempo, permitiendo así un análisis detallado del desempeño del fotocatalizador bajo diferentes condiciones térmicas. La Figura 16 presenta el sistema experimental empleado en esta etapa del estudio.



Figura 16. Colector solar con los reactores colocados en orientación norte sur.

2.3. Equipos de caracterización empleados

La estructura cristalina de las nanopartículas se analizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un rango 2θ de 20–80°, realizada en un difractómetro Panalytical Empyrean con radiación Cu K α monocromatizada ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

La morfología de las muestras se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un instrumento FEI Scios.

Las mediciones de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 600 equipado con una esfera integradora. El rango de análisis fue de 200–800 nm, y se utilizó agua desionizada como estándar de referencia.

Para examinar los defectos relacionados con las emisiones radiativas, se realizó espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) con un espectrómetro Horiba Jobin Yvon NanoLog.

La caracterización vibracional de las muestras se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman, empleando un microscopio Raman Horiba LabRAM HR, los espectros se adquirieron utilizando un láser de $\lambda = 532 \text{ nm}$, con una potencia ajustada para evitar daño térmico en las muestras, en un rango espectral de 100–800 cm^{-1} , con una resolución espectral de aproximadamente 1 cm^{-1} .



CAPITULO 3:

ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, morfológica y óptica de las nanopartículas de dióxido de estaño (SnO_2) sintetizadas mediante los métodos sol-gel y coprecipitación.

En la primera parte se analizan las muestras de SnO_2 obtenidas por el método sol-gel y tratadas térmicamente a distintas temperaturas (60, 200, 400 y 600 °C). Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) y fotoluminiscencia (PL) permiten evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas.

Posteriormente, se presenta un estudio correspondiente a las Np's SnO_2 y con adición de átomos de lantánidos, específicamente de Ce, Gd, Nd y Er, usando el método de coprecipitación. El análisis comparativo permite identificar las diferencias estructurales, ópticas y morfológicas inducidas por el dopante en la red del SnO_2 .

3.1 Propiedades estructurales de SnO_2 obtenido por sol gel

3.1.1 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se empleó para analizar la estructura cristalina de las nanopartículas de dióxido de estaño (SnO_2) sintetizadas mediante el método sol-gel, variando la relación molar entre polivinilpirrolidona (PVP) y precursor de estaño (1:0.5, 1:1 y 1:1.5). Cada una de las formulaciones fue sometida a tratamientos térmicos a 60, 200, 400 y 600 °C con el fin de estudiar la influencia de la temperatura y de la concentración del precursor sobre la cristalización del material.

En la Figura 17 a) se muestran los patrones de difracción correspondientes a la muestra con relación 1:0.5. Todos los difractogramas presentan picos característicos de la fase tetragonal rutilo del SnO_2 , con reflexiones principales en los planos (110), (101), (200), (211), (220) y (310), de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS N°

41-1445. La ausencia de picos secundarios confirma la obtención de un material monofásico. A bajas temperaturas (60 °C y 200 °C) los picos se observan ensanchados, indicando menor cristalinidad relativa y un tamaño de cristalito reducido. A medida que aumenta la temperatura de recocido (400 °C y 600 °C), los picos se estrechan y aumentan su intensidad, reflejando una mejor ordenación cristalina y el crecimiento progresivo de los cristalitos.

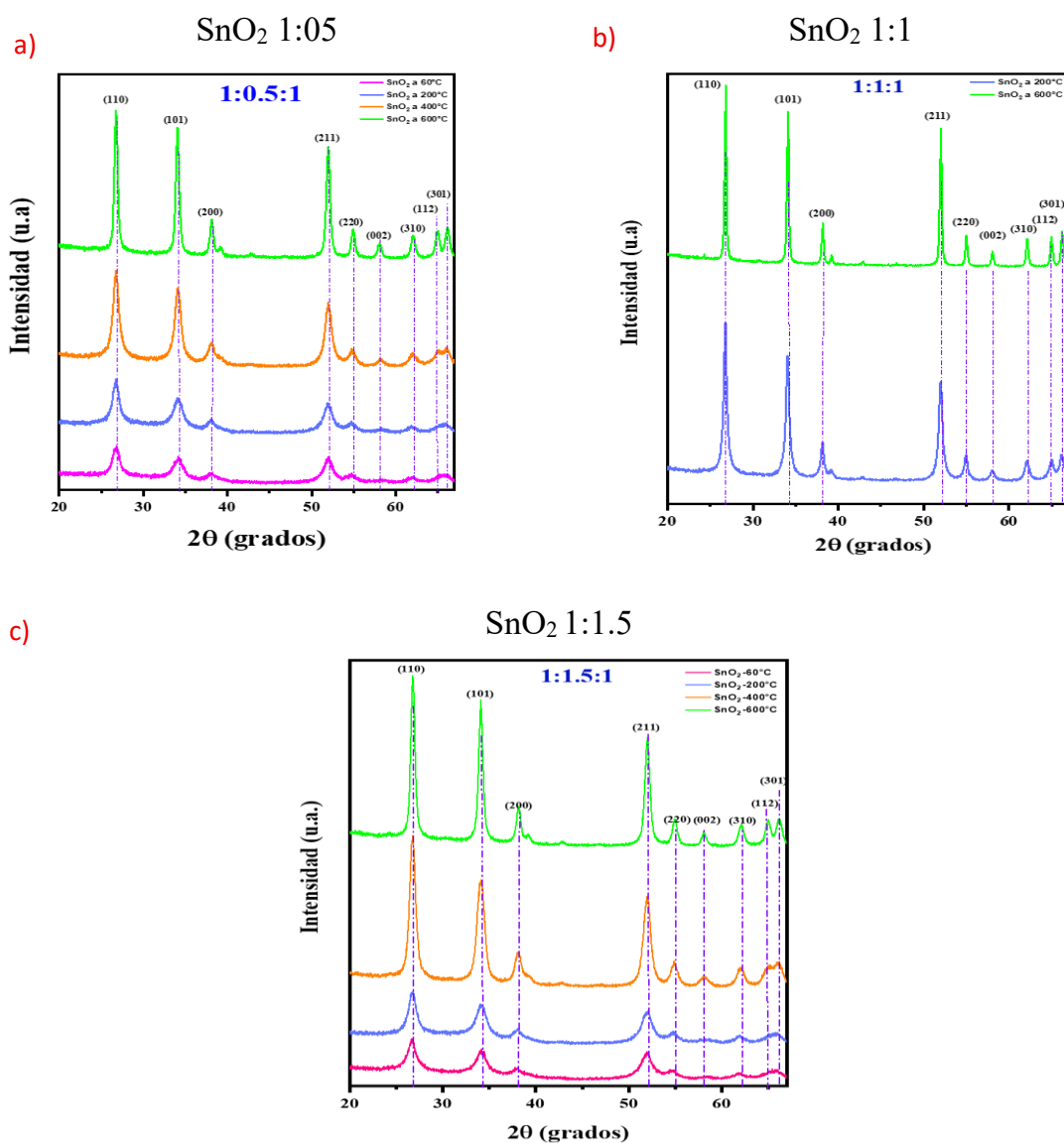


Figura 17. Patrones de difracción de rayos x para SnO_2 recocidos a 60, 200, 400 y 600°C a diferentes concentraciones.

El tamaño promedio de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer mostró un incremento de 5.74 nm a 16.17 nm para el intervalo de 60 °C a 600 °C. Este comportamiento es característico de materiales nanocristalinos donde el tratamiento térmico reduce tensiones internas y defectos estructurales sin alterar la fase principal [16], [42], [43], [53], [69].

Las Figuras 17 b) y 17 c) muestran los patrones de difracción correspondientes a las relaciones 1:1 y 1:1.5, respectivamente. En ambos casos, se identifican los mismos planos característicos de la estructura tetragonal de SnO₂, aunque se observan diferencias notables en la anchura y la intensidad de los picos. Para la muestra 1:1 (Figura 17 b)), se aprecia un cambio marcado en la cristalinidad: a 600 °C los picos son más intensos y estrechos, lo que indica un mayor orden estructural y un crecimiento de dominios cristalinos como resultado del tratamiento térmico [16], [42] [80], [81]

En la muestra 1:1.5 (Figura 17 c)), los picos de DRX resultan aún más anchos y difusos, lo que sugiere un menor ordenamiento y dominio cristalinos más reducido. Estudios anteriores han demostrado que un aumento de la concentración de precursor en sistemas con estabilizante como PVP conduce a un crecimiento más rápido de núcleos, mayor aglomeración y menor control del tamaño de cristalito — lo que puede traducirse en una menor cristalinidad [42], [74], [80].

Comparativamente, la muestra 1:0.5 mostró picos más definidos, mayor intensidad y un patrón de difracción más limpio, lo que sugiere una estructura más ordenada y estable. En consecuencia, esta relación se seleccionó como la más adecuada para los estudios posteriores, al presentar una combinación favorable entre pureza de fase, cristalinidad y tamaño de cristalito en el rango nanométrico ideal para aplicaciones fotocatalíticas.

En la Tabla 2 se resumen los valores promedio del tamaño de cristalito obtenidos mediante la ecuación de Scherrer para las distintas concentraciones y temperaturas de

recocido, confirmando la tendencia de crecimiento con la temperatura y la superioridad estructural de la relación 1:0.5.

Tabla 2. Promedio del tamaño de cristalito de SnO₂ con una concentración de 1:0.5.

Muestra	Plano	FWHM (°)	D(nm) Scherrer
SnO ₂ 1:0.5:1 60°C	110	1.4216	5.74
SnO ₂ 1:0.5:1 200°C	110	1.2769	6.39
SnO ₂ 1:0.5:1 400°C	110	0.9464	8.62
SnO ₂ 1:0.5:1 600°C	110	0.5047	16.17
SnO ₂ 1:1:1 200°C	110	0.4495	18.16
SnO ₂ 1:1:1 600°C	110	0.2506	32.59
SnO ₂ 1:1.5:1 60°C	110	1.8062	4.51
SnO ₂ 1:1.5:1 200°C	110	1.4648	5.57
SnO ₂ 1:1.5:1 400°C	110	0.8103	10.07
SnO ₂ 1:1.5:1 600°C	110	0.5816	14.03

3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permiten analizar la morfología superficial y la evolución del tamaño de partícula de las nanopartículas de SnO₂ sintetizadas por el método sol-gel a distintas temperaturas de recocido (60, 200, 400 y 600 °C) para la relación molar 1:0.5, así como las muestras obtenidas a 600 °C con relaciones molares 1:1 y 1:1.5. En las imágenes se observa que todas las muestras presentan agregados formados por nanopartículas finas de contornos suaves, lo cual es característico de materiales obtenidos por procesos coloidales controlados como el sol-gel, en los que la polivinilpirrolidona actúa como agente estabilizante durante la nucleación inicial [82].

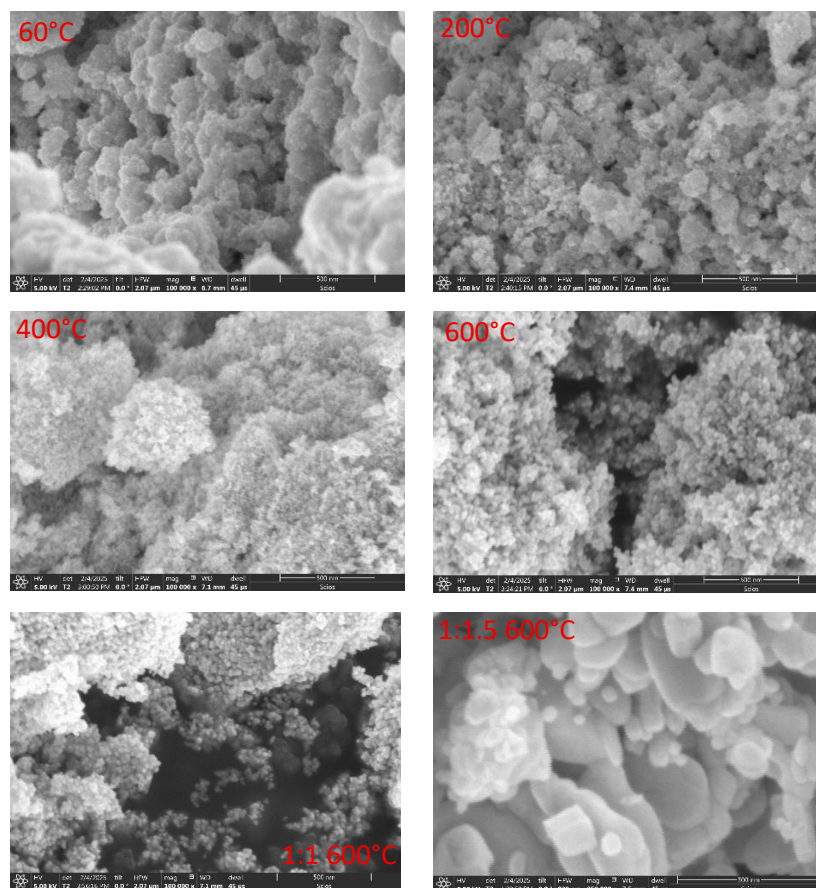


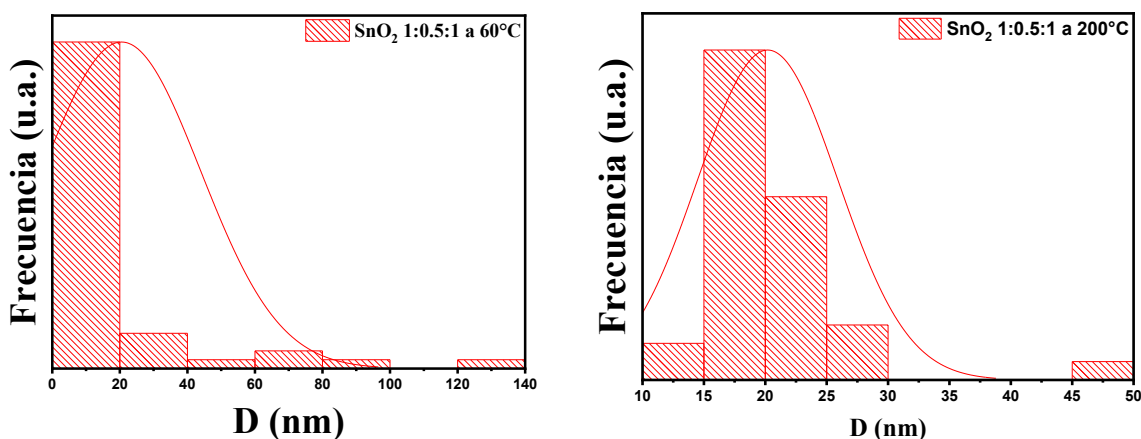
Figura 18. Micrografías SEM de SnO₂ sintetizado por sol-gel con una concentración 1:0.5 a diferentes temperaturas de recocido y a 600°C con concentración 1:1 y 1:1.5.

A 60 °C, las partículas exhiben una morfología irregular, evidenciando un crecimiento incompleto de los dominios cristalinos. En esta etapa inicial, las condiciones de baja temperatura favorecen la formación de núcleos primarios de Sn(OH)₂ y su oxidación parcial a SnO₂, lo que resulta en partículas muy pequeñas y altamente unidas entre sí. A medida que la temperatura de recocido se incrementa a 200 °C, las micrografías muestran una ligera reducción en la aglomeración y un contorno más definido de las nanopartículas, indicando el inicio de la reorganización atómica y la conversión completa a la fase cristalina rutilo.

En la muestra tratada a 400 °C, se distingue una mayor coalescencia entre los granos y un crecimiento más evidente de las partículas. Este comportamiento concuerda con los resultados de difracción de rayos X, donde se observa un incremento progresivo

en el tamaño de cristalito con la temperatura. La difusión superficial y la movilidad de los átomos de estaño y oxígeno promueven la unión entre nanopartículas vecinas, lo que conduce a la formación de dominios más grandes y compactos. Finalmente, a 600 °C, el material presenta un crecimiento significativo de los granos, con partículas de forma más regular y superficies continuas, indicando un proceso de sinterización avanzada típico de óxidos metálicos tratados térmicamente en este rango de temperatura.[19], [74], [75], [76], [83]

Las conversiones se realizaron con el programa ImageJ utilizando una base en la barra de escala de 500 nm para todas las imágenes, excepto para la muestra 1:1.5 a 600 °C, en la que se empleó una barra de 300 nm. Los tamaños medianos obtenidos se situaron en el rango de 3 a 6 nm, con una tendencia general de aumento con la temperatura de recocido. Específicamente, las muestras de la serie 1:0.5 mostraron valores de 5.1, 3.2, 4.7 y 3.6 nm para 60, 200, 400 y 600 °C respectivamente, mientras que las muestras 1:1 y 1:1.5 a 600 °C alcanzaron tamaños medianos de 3.4 y 5.5 nm, respectivamente.



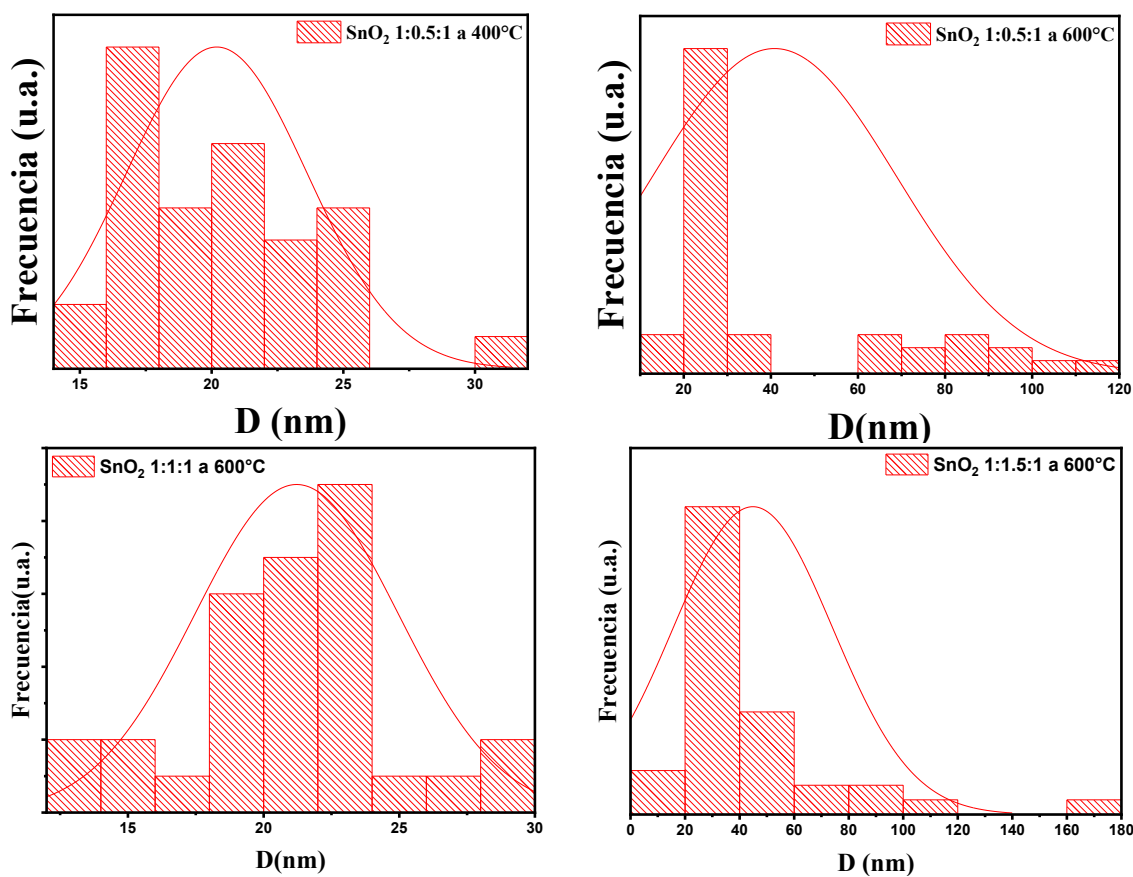


Figura 19. Histogramas de distribución promedio de tamaño de partícula, obtenido con ImageJ.

El ligero incremento en tamaño para la muestra 1:1.5 puede atribuirse al exceso de precursor metálico, que favorece la aglomeración durante el secado y el tratamiento térmico. En contraste, las muestras 1:0.5 y 1:1 presentan tamaños similares, lo que indica que, bajo las mismas condiciones de calcinación, la temperatura tiene un efecto más determinante que la relación molar del precursor en el crecimiento de los dominios cristalinos [36][19], [20], [75] [82], [84], [85] [86].

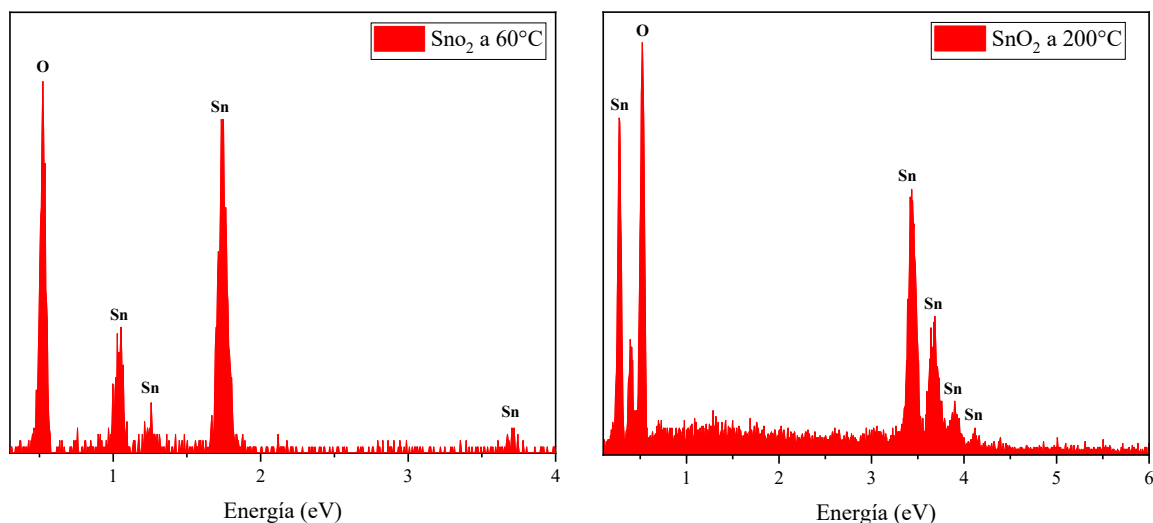
Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura para nanopartículas de SnO₂ obtenidas por métodos húmedos, donde el incremento de temperatura induce la coalescencia progresiva de los granos debido a la sinterización superficial [87][86]. Además, las dimensiones observadas mediante SEM se encuentran en el mismo orden de magnitud que los tamaños de cristalito calculados a partir del análisis de DRX, lo

cual sugiere que cada grano visible en las micrografías está constituido por uno o pocos cristalitos coherentes de difracción [40].

La morfología final observada es indicativa de un equilibrio entre la nucleación homogénea, el crecimiento limitado por difusión y la coalescencia térmica. Este equilibrio es fundamental para el desempeño fotocatalítico del SnO_2 , ya que el tamaño y la homogeneidad de las partículas influyen directamente en la movilidad de carga y en la eficiencia de generación de pares electrón-hueco [67], [73], [88].

3.1.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

Los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) obtenidos para las muestras de SnO_2 tratadas térmicamente a 60, 200, 400 y 600 °C muestran exclusivamente señales correspondientes a Sn y O, confirmando la pureza química del material y la ausencia de impurezas residuales provenientes de los precursores de síntesis [86], [87], [89]. Este resultado coincide con la caracterización estructural obtenida mediante DRX, donde únicamente se observa la fase tetragonal rutilo sin evidencia de fases secundarias.



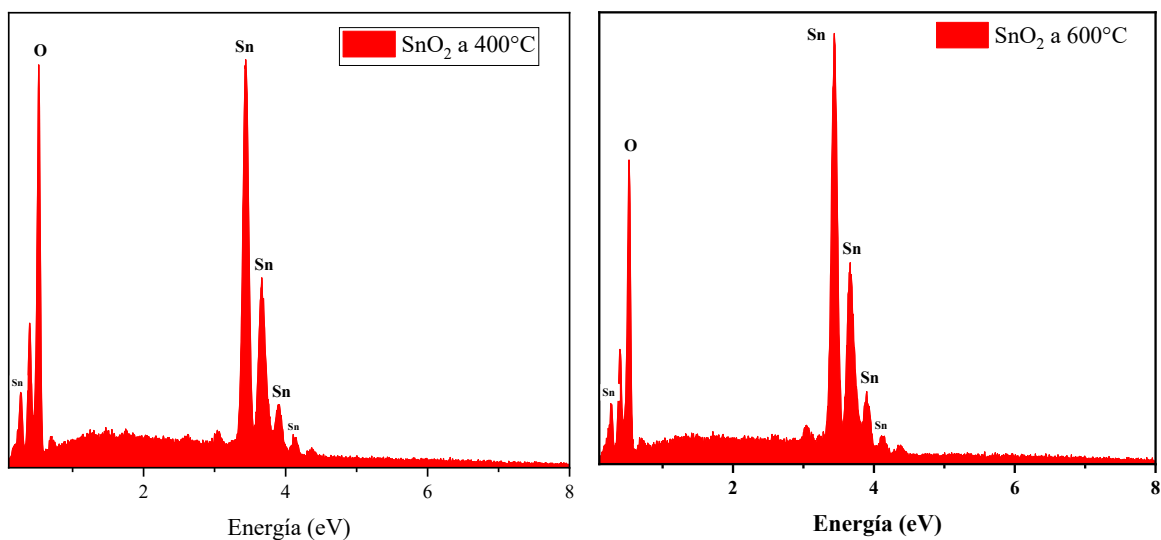


Figura 20. Espectros de energía dispersiva de rayos X.

Los picos característicos del estaño (Sn $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ y $K\alpha$) y oxígeno (O $K\alpha$) aparecen en todas las muestras, permitiendo estimar la proporción atómica O/Sn. Las relaciones obtenidas presentan ligeras variaciones con la temperatura, lo cual indica cambios en la química superficial del material:

Tabla 3. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS para SnO₂ a distintas temperaturas

Muestra	O (at. %)	Sn (at.%)
60°C	80.27	19.73
200°C	83.64	16.36
400°C	80.27	19.73
600°C	77.70	22.30

El incremento del oxígeno a 200 °C puede atribuirse a la oxidación completa de especies intermedias como $\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{Sn}(\text{OH})_4$ durante el proceso sol-gel, mientras que la disminución observada a 600 °C está relacionada con la pérdida de oxígeno superficial inducida por el tratamiento térmico, fenómeno ampliamente documentado en óxidos semiconductores [36], [83], [87]. Esta desoxigenación térmica se asocia con la formación de vacancias de oxígeno, las cuales desempeñan un papel fundamental en el transporte electrónico y la fotocatalisis.

Estos resultados concuerdan con los espectros de PL, donde se observa un aumento en las emisiones asociadas a defectos en muestras tratadas a altas temperaturas, evidenciando la presencia de vacancias de oxígeno poco profundas y profundas [40], [54], [61], [90], [91], [92]. Asimismo, estudios previos reportan que a temperaturas superiores a 500–600 °C se produce una reducción gradual de oxígeno superficial y un incremento del contenido relativo de Sn, tal como se observa en esta investigación [93], [94].

Es importante señalar que el EDS es una técnica semicuantitativa cuya sensibilidad depende de la interacción superficial del haz electrónico; sin embargo, al comparar las muestras bajo condiciones idénticas, la tendencia observada en la relación O/Sn permite establecer correlaciones directas entre el tratamiento térmico, los defectos estructurales y la química superficial del material [95].

3.2 Propiedades Ópticas de SnO₂ obtenido por sol gel

3.2.1 Espectroscopia de UV-Vis

La Figura 20 muestra los espectros de absorbancia UV–Vis de las nanopartículas de SnO₂ obtenidas a diferentes condiciones de síntesis, registrados en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm. En todos los casos se observa una intensa absorción en la región ultravioleta, característica de los semiconductores de banda ancha como el SnO₂, lo cual está asociado a transiciones electrónicas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción [39], [79], [96].

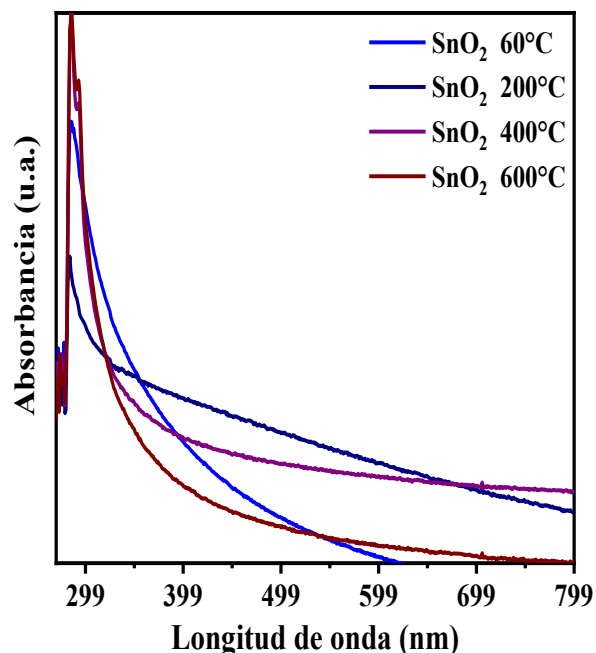


Figura 21. Espectros de Absorbancia de SnO₂ a distintas temperaturas.

La presencia de una fuerte absorción en el rango UV confirma la formación del SnO₂ con estructura tipo rutilo y su naturaleza de semiconductor tipo n. No se observa absorción significativa en la región visible, lo que es consistente con el amplio valor de la energía de banda prohibida reportado para este material. Sin embargo, se aprecian ligeras variaciones en la pendiente y posición del borde de absorción entre las muestras, lo que sugiere cambios sutiles en la estructura electrónica inducidos por las condiciones de síntesis y el tratamiento térmico.

Estas variaciones pueden atribuirse principalmente a diferencias en el tamaño de cristalito y densidad de defectos. En muestras recocidas a temperaturas más bajas, la mayor presencia de defectos genera estados energéticos dentro de la banda prohibida, lo que puede provocar un ensanchamiento del borde de absorción y una absorción ligeramente mayor en longitudes de onda cercanas al visible. Conforme aumenta la temperatura de recocido, la mejora en el orden cristalino y la reducción de defectos conducen a un borde de absorción más definido, reflejando una estructura electrónica más estable.

Para estimar la energía de la banda prohibida óptica (E_g), se utilizaron los espectros de absorción y la ecuación de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente, A es una constante de proporcionalidad y E_g es la energía de la banda prohibida óptica. Para el SnO_2 se considera una transición directa permitida, por lo que se empleó $n = 1/2$.

Los valores de E_g se determinaron extrapolando la región lineal de las gráficas de Tauc hacia el eje de energía, como se muestra en la Figura 1c. Los resultados obtenidos indican valores de E_g cercanos a 3.6 eV para todas las muestras, lo cual concuerda con los valores reportados en la literatura para SnO_2 nanométrico sintetizado por métodos químicos [39], [44], [96].

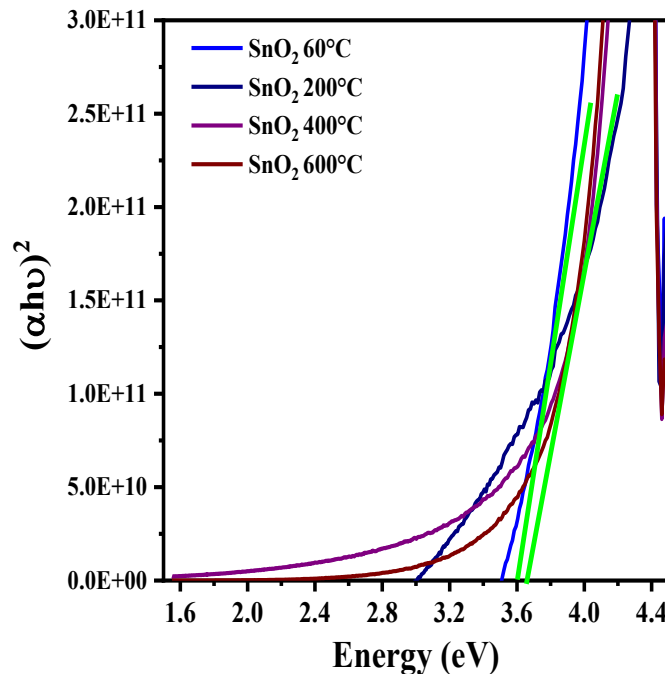


Figura 22. Band gap.

La similitud en los valores de E_g sugiere que, a pesar de las variaciones microestructurales inducidas por las condiciones de síntesis, la estructura electrónica fundamental del SnO_2 se mantiene prácticamente inalterada. No obstante, pequeñas diferencias en la pendiente de las curvas de Tauc pueden estar relacionadas con la presencia de estados defectivos, los cuales no modifican significativamente la banda prohibida, pero sí influyen en los procesos de absorción y recombinación de cargas.

Desde el punto de vista fotocatalítico, estos resultados son particularmente relevantes, ya que confirman que el SnO_2 requiere radiación UV para su activación electrónica directa. Sin embargo, los defectos estructurales asociados a vacancias de oxígeno pueden actuar como centros de captura de carga o estados intermedios, favoreciendo la separación electrón-hueco y la generación de especies reactivas de oxígeno durante la irradiación. Esto explica por qué muestras con valores similares de E_g pueden presentar diferencias importantes en su desempeño fotocatalítico [7], [8], [26].

3.2.2 Fotoluminiscencia

En la figura 22 se observan diferencias significativas de intensidad y distribución de las emisiones para las distintas muestras de SnO_2 . Los espectros obtenidos de la medición de fotoluminiscencia realizada con una excitación inicial de 355 nm con un filtro pasan largo de 370 nm muestran que la intensidad de emisión es más alta en las muestras que conforme la temperatura aumenta, la intensidad disminuye. Este comportamiento sugiere que el número de los defectos como vacancias de oxígeno, es mayor en las muestras con menor temperatura de recocido y favorece una mayor recombinación radiativa, tal como ha sido reportado en estudios previos donde la PL es altamente sensible a la concentración y naturaleza de los defectos superficiales en SnO_2 [40], [44], [61], [90], [92], [94].

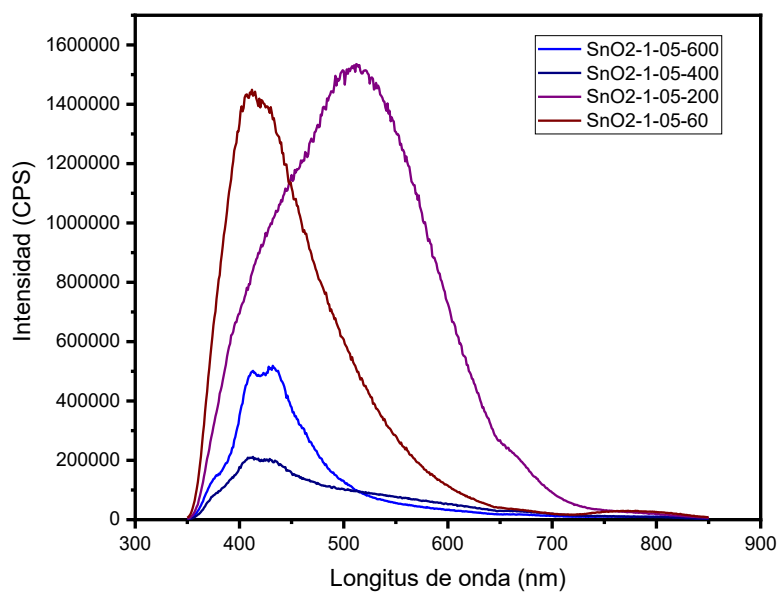
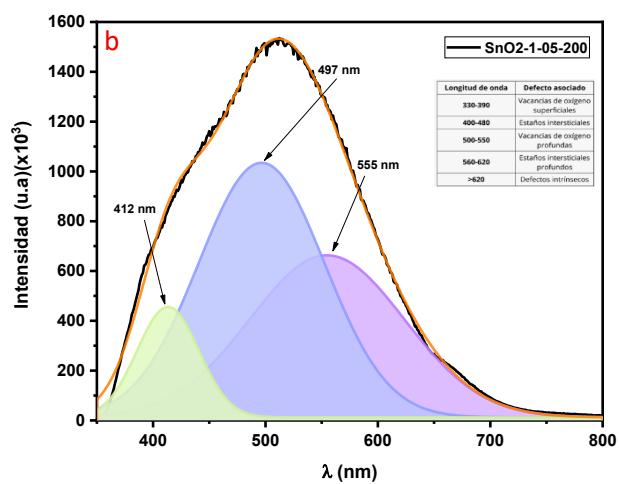
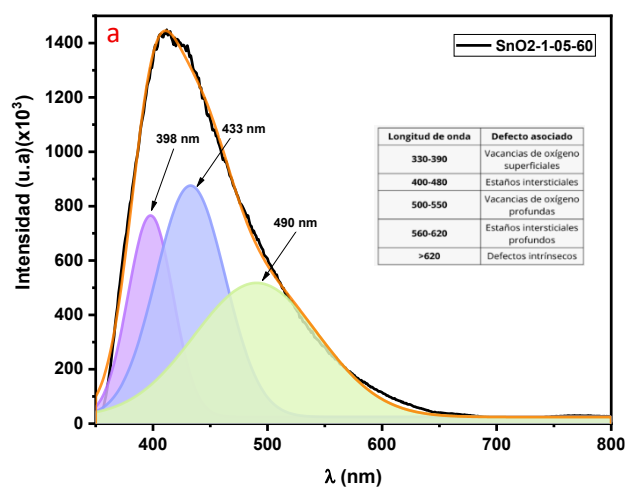


Figura 23. Espectros de fotoluminiscencia.



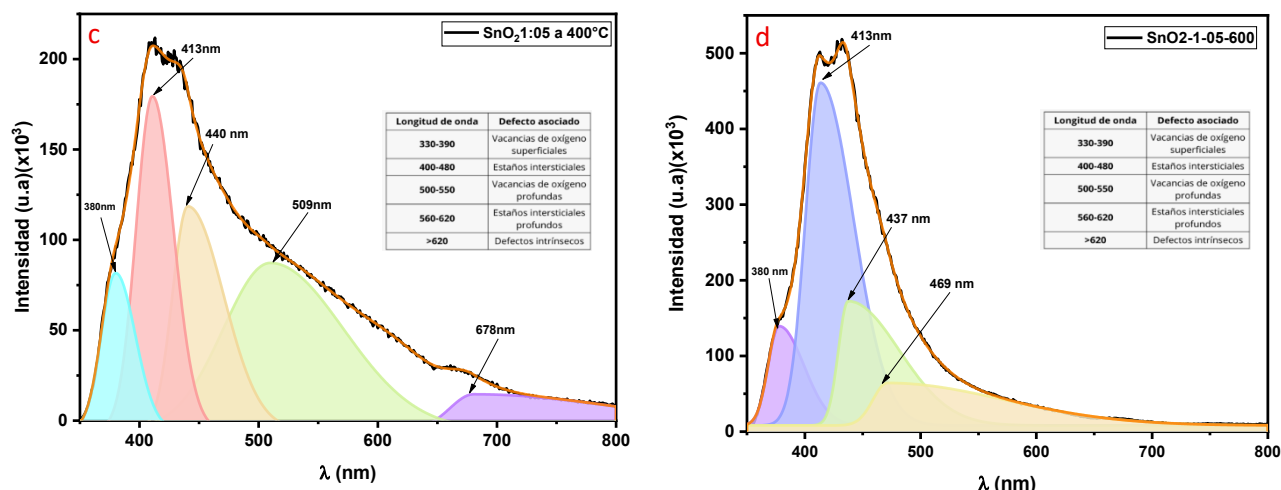


Figura 24. Deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de SnO_2 a diferentes temperaturas.

Además, los picos de emisión abarcan una región espectral desde 350 nm hasta 800 nm, lo que indica la presencia de múltiples estados electrónicos dentro de la banda prohibida del material a diferentes temperaturas, atribuibles a transiciones excitónicas, defectos superficiales y estados intermedios en la red cristalina [44], [88], [97].

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) obtenidos para las diferentes muestras de SnO_2 fueron deconvolucionados y se encontró que presentan emisiones asociadas a vacancias de oxígeno, con diferencias en intensidad y distribución en función de la temperatura de recocido (Figura 23 a-d). Se observa que la intensidad de la emisión disminuye conforme la temperatura de recocido disminuye, lo que sugiere que la cantidad de defectos se ve influenciada por el tratamiento térmico. Este comportamiento ha sido ampliamente documentado: el recocido provoca la eliminación parcial de vacancias de oxígeno y defectos intersticiales, reduciendo la recombinación radiativa asociada a estos centros [88], [93], [94], [97], [98].

Los picos de emisión observados se encuentran en el rango de 1.76 eV a 3.28 eV, lo que corresponde a transiciones relacionadas con diferentes tipos de vacancias de oxígeno[118]. Las emisiones en el rango de 3.28 eV a 3.00 eV están asociadas a defectos poco profundos, posiblemente vacancias de oxígeno neutras (V_o°)[93],

[94][119]. Las emisiones entre 2.87 eV a 2.38 eV están relacionadas con vacancias de oxígeno cargadas (V_o^- y V_o^+), mientras que las emisiones por debajo de 2.00 eV se asocian a defectos profundos y a recombinación de cargas atrapadas en estados intermedios [43], [44], [93], [97], [99].

Las observaciones coinciden con modelos propuestos para SnO_2 nanocrystalino, donde la distribución de vacancias depende fuertemente del tamaño de partícula y del ambiente térmico durante la síntesis [93], [94], [98], [99], [100].

El análisis revela que el aumento en la temperatura de recocido reduce la densidad de defectos, lo que se refleja en una disminución de la intensidad de las emisiones a bajas energías. En la muestra recocida a 600°C (Figura 23a), se observan múltiples contribuciones en la región UV-Visible, indicando una alta densidad de vacancias de oxígeno en distintos estados de ionización. Por otro lado, la muestra recocida a 60°C (Figura 23d) presenta menor intensidad de emisión y una reducción en el número de componentes espectrales, lo que sugiere una menor concentración de defectos.

La correlación entre la temperatura de recocido, el tamaño de partícula y la cantidad de vacancias ha sido ampliamente discutida en la literatura, mostrando que temperaturas intermedias favorecen una estructura con defectos superficiales activos, pero sin excesiva recombinación [101], [102].

La presencia de vacancias de oxígeno juega un papel crucial en la actividad fotocatalítica del SnO_2 , ya que estos defectos pueden actuar como sitios activos para la adsorción de moléculas y la generación de especies reactivas [102], [103]. Sin embargo, una alta concentración de defectos profundos podría favorecer la recombinación de pares electrón-hueco, reduciendo la eficiencia del material en la degradación de contaminantes.

Los resultados sugieren que una temperatura de recocido intermedia (200°C–400°C) podría ofrecer un balance óptimo entre la generación de vacantes de oxígeno y la minimización de defectos profundos, lo que podría traducirse en una mayor eficiencia

fotocatalítica. Este equilibrio ha sido identificado en otros estudios donde el desempeño catalítico máximo se obtiene para estructuras parcialmente defectuosas, pero con buena movilidad de carga [48], [98], [100], [102].

El estudio de los espectros de fotoluminiscencia revela que la temperatura de recocido influye significativamente en la densidad y naturaleza de las vacantes de oxígeno en SnO_2 . Estos resultados proporcionan información valiosa para optimizar las condiciones de síntesis y mejorar la actividad fotocatalítica del material.

Después de analizar las propiedades estructurales y ópticas de las nanopartículas de SnO_2 obtenidas mediante el método sol-gel, es necesario estudiar cómo la ruta de síntesis influye en la generación de defectos y en la estructura vibracional del material cuando se emplea un método alternativo. En este caso, las muestras sintetizadas por coprecipitación presentan una cinética de nucleación distinta, basada en la precipitación simultánea de los hidróxidos metálicos, lo que modifica la densidad de defectos, la distribución de vacancias de oxígeno y la incorporación del dopante en la red cristalina.

A diferencia del sol-gel que tiende a producir redes más homogéneas y densidades controladas de centros defectuosos la coprecipitación puede favorecer la formación de estructuras menos ordenadas y con una mayor concentración de defectos superficiales, especialmente en presencia de tierras raras. Estos dopantes (Ce, Gd, Nd, Er), debido a sus radios iónicos y configuraciones electrónicas características, pueden inducir distorsiones locales en la red de SnO_2 , incrementar las vacancias de oxígeno y alterar las vibraciones reticulares detectables mediante espectroscopía Raman.

Por esta razón, en esta sección se presentan y discuten exclusivamente las propiedades ópticas y vibracionales de las muestras obtenidas por coprecipitación tanto SnO_2 puro como dopado con tierras raras con el fin de comprender cómo la ruta de síntesis y la incorporación del dopante influyen en la formación de defectos, estados electrónicos intermedios y distorsiones estructurales. Estos resultados permitirán establecer una

comparación directa con las muestras obtenidas por sol-gel y aportar elementos clave para interpretar su desempeño fotocatalítico en capítulos posteriores.

3.3 Caracterización de NP's de SnO_2 y SnO_2 dopado con tierras raras sintetizadas por coprecipitación

3.3.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre su composición química y estructura molecular detallada a través de las vibraciones de sus enlaces, identificando materiales, fases cristalinas, polimorfos y hasta interacciones moleculares específicas.

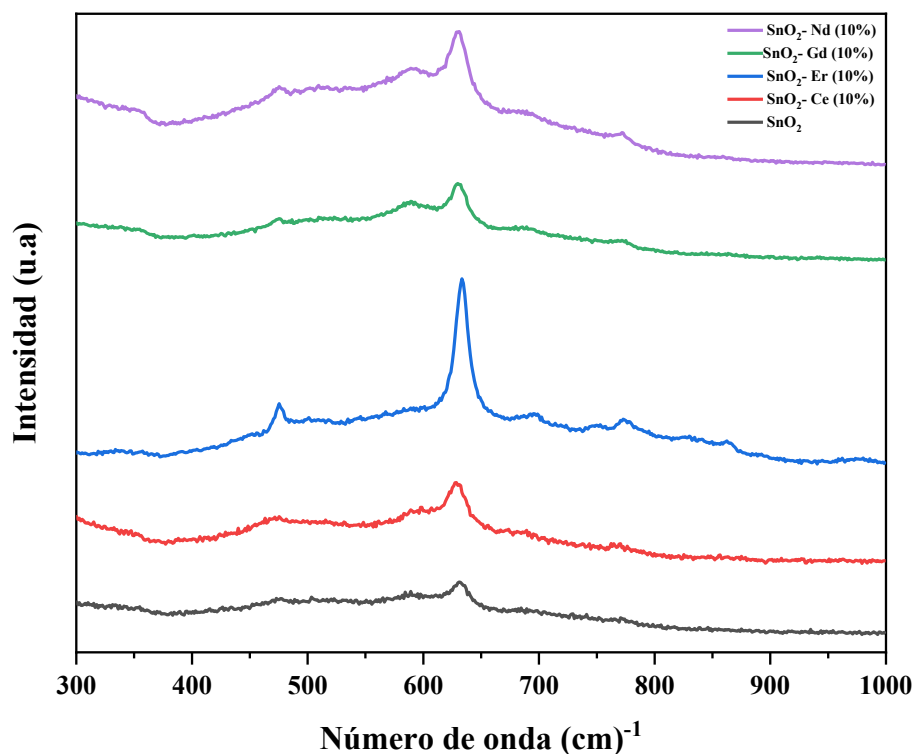


Figura 25. Espectros raman de SnO_2 y dopado con tierras raras.

En la Figura 24 se presentan los espectros raman obtenidos para las NP's dopadas y sin dopar, los modos activos Raman observados a 476 cm^{-1} (B_{2g}), 480 cm^{-1} (E_g), 633 cm^{-1} (A_{1g}) y 775 cm^{-1} (B_{1g}) son característicos de la estructura tetragonal tipo rutilo del SnO_2 . El modo A_{1g} está asociado a la vibración de estiramiento simétrico de los enlaces Sn–O, lo que indica una buena cristalinidad del material. Los modos B_{2g} y E_g corresponden a vibraciones de flexión y transversales de los átomos de oxígeno dentro de los octaedros SnO_2 , siendo sensibles a distorsiones de la red cristalina y a efectos de tamaño nanométrico. El modo B_{1g} , de baja intensidad, suele activarse por la presencia de defectos estructurales como vacancias de oxígeno, lo que sugiere la existencia de estados asociados a defectos dentro de la red cristalina.

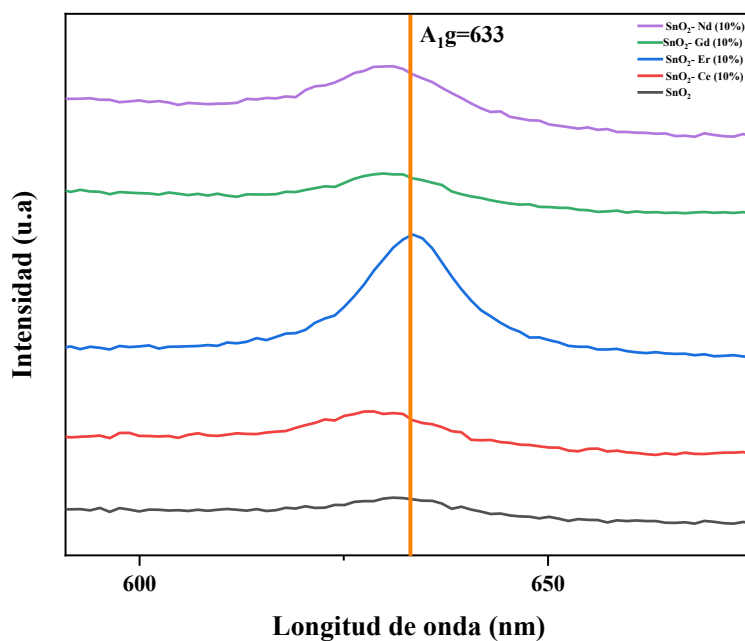


Figura 26. Corrimiento del pico correspondiente al modo E_g ubicado en 633 cm^{-1} .

La variación en la intensidad y la posición del modo A_{1g} ($630\text{--}635\text{ cm}^{-1}$) entre SnO_2 y las muestras dopadas con Nd, Gd, Er y Ce se atribuye principalmente a la distorsión de la red y a cambios en la densidad de defectos inducidos por el dopaje. La incorporación de iones de tierras raras puede generar microtensión (strain) debido a diferencias de radio iónico y estado de carga respecto a Sn^{4+} , lo que modifica la

constante de fuerza de los enlaces Sn-O y produce ligeros desplazamientos del pico. Adicionalmente, la compensación de carga asociada al dopaje favorece la formación de vacancias de oxígeno, incrementando el desorden local y dando lugar a cambios en la intensidad y al ensanchamiento de las bandas Raman.

En nanopartículas sintetizadas a baja temperatura, estos modos suelen aparecer ensanchados o debilitados debido al confinamiento de fonones y al desorden superficial [94]. En la muestra sin dopar, el modo A_{1g} aparece bien definido alrededor de $630\text{--}635\text{ cm}^{-1}$, consistente con la fase rutilo reportada para SnO_2 nanocristalino [94], [104]. El ancho de banda relativamente grande (FWHM) indica: presencia de confinamiento de fonones, alto número de vacancias de oxígeno, mayor contribución de desorden superficial.

Este comportamiento es típico de SnO_2 sintetizado por rutas húmedas como coprecipitación, donde la oxidación incompleta de $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ genera defectos residuales que afectan la intensidad Raman [44], [94], [104].

El dopaje con Ce provoca un ensanchamiento significativo del modo A_{1g} y una ligera disminución en su intensidad. Esto es coherente con la sustitución de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ($r = 0.97\text{ \AA} / 0.87\text{ \AA}$) por Sn^{4+} ($r = 0.69\text{ \AA}$), generando strain y distorsión de octaedros SnO_6 , incremento de vacancias de oxígeno por el equilibrio $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{V}_\text{o}$ [13], [27], [94], [104].

Varios estudios reportan exactamente este comportamiento; dopaje con Ce lleva a picos Raman más anchos y con menor definición debido a la fuerte perturbación del retículo rutilo [13], [27]. Además, la ligera cola hacia bajas frecuencias indica presencia de modos desordenados asociados a defectos superficiales.

El espectro del $\text{SnO}_2\text{--Gd}$ muestra una reducción más marcada de la intensidad del A_{1g} . Esto sugiere: distorsión local más fuerte debido al radio iónico aún mayor de Gd^{3+} ($0.94\text{ \AA}$), mayor concentración de vacancias de oxígeno de compensación, aumento del desorden estructural [16], [45].

Este comportamiento coincide con lo reportado en materiales Gd–SnO₂ donde se observa una reducción del A_{1g} y aparición de modos débiles asociados a desorden y fonones fuera del centro de Brillouin [16], [45]. El dopaje con Gd induce tensiones internas que rompen la periodicidad de la red, lo cual explica la pérdida de definición de los modos Raman.

En la muestra dopada con Nd, el modo A_{1g} se observa aún más ensanchado, mientras que la línea base aumenta, indicando: incremento de defectos profundos, redistribución de modos vibracionales, posible activación de modos Raman prohibidos por ruptura de simetría.

El Nd³⁺ (0.98 Å) es uno de los dopantes que más distorsionan el retículo del SnO₂, lo que concuerda con los reportes donde se describe un debilitamiento significativo del A_{1g} y la aparición de modos desordenados entre 500–650 cm⁻¹ [15].

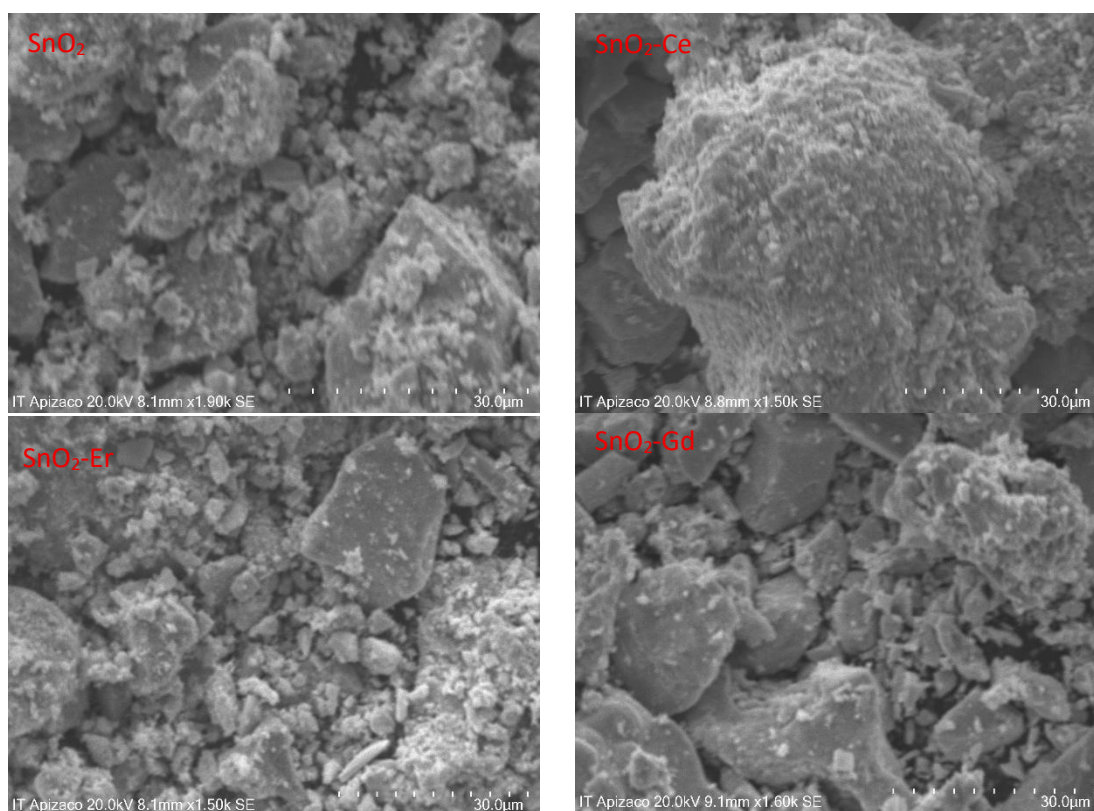
La muestra dopada con Er muestra el espectro Raman más débil, con un A_{1g} apenas perceptible y una señal general amplia. Esto indica: máxima distorsión entre todas las tierras raras usadas, presencia de regiones cuasi-amorfas o nanocristalinas muy pequeñas (<5–7 nm), mayor densidad de defectos aniónicos y catiónicos.

El Er³⁺ (0.89 Å) se reporta como uno de los dopantes que más induce distorsión en SnO₂, generando ruptura de la simetría tetragonal y activación de modos inactivos [105], [106], [107], [108]. Esta pérdida de definición es un indicador claro de: mayor número de vacancias de oxígeno, fuerte disminución de la longitud de correlación de fonones, reordenamiento del retículo SnO₂ hacia dominios altamente defectuosos.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permiten analizar la morfología superficial y la evolución del tamaño de partícula de las nanopartículas de SnO₂ y SnO₂ dopado con tierras raras sintetizadas por el método de coprecipitación.

La Figura 26 muestra las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) a una escala de 30 μm para SnO_2 y SnO_2 dopado con Ce, Er, Gd y Nd. En todas las muestras se observa una morfología dominada por aglomerados micrométricos formados por la unión de partículas más pequeñas, lo cual es característico de óxidos nanoestructurados sintetizados por métodos en solución, donde las interacciones interparticulares durante el secado y el tratamiento térmico favorecen la agregación. En el SnO_2 se distinguen agregados irregulares con superficies rugosas y bordes poco definidos, evidenciando una microestructura heterogénea [53][53], [85].



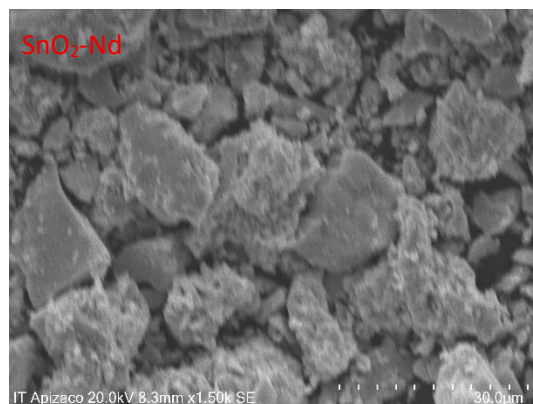


Figura 27. Micrografías de SnO_2 y dopado con tierras raras.

El dopaje con tierras raras modifica notablemente la textura y el empaquetamiento de los aglomerados. En la muestra $\text{SnO}_2\text{--Ce}$ se aprecian agregados más masivos y compactos, con superficies relativamente continuas, lo que sugiere una mayor tendencia a la coalescencia durante el tratamiento térmico. En $\text{SnO}_2\text{--Er}$ se observan fragmentos con mayor irregularidad superficial y una apariencia más desordenada, lo que puede asociarse a que el dopante altera el crecimiento y la unión entre partículas, generando aglomerados menos homogéneos. Por su parte, $\text{SnO}_2\text{--Gd}$ presenta una distribución de aglomerados más fragmentada, con una microestructura aparentemente más fina y menos compactada, lo que sugiere una menor sinterización local y una mayor discontinuidad superficial. Finalmente, en $\text{SnO}_2\text{--Nd}$ se identifican agregados de tamaño intermedio con superficies rugosas y bordes angulares, mostrando una morfología relativamente más uniforme respecto a otras muestras dopadas.

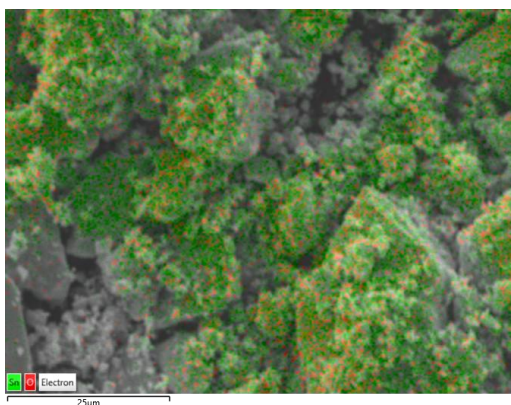
En conjunto, las micrografías SEM a 30 μm confirman que el dopaje con Ce, Er, Gd y Nd influye en la microestructura superficial y el grado de compactación de los aglomerados. Estas variaciones morfológicas son relevantes para el desempeño fotocatalítico, ya que cambios en la rugosidad, la fragmentación y la homogeneidad de los agregados pueden modificar la disponibilidad de sitios superficiales y la interacción del material con las moléculas del contaminante [8], [53], [85].

3.3.3. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de dispersión de energía (EDS), acoplada a la microscopía electrónica de barrido, se empleó para evaluar la composición elemental y la distribución espacial de los elementos presentes en las muestras de SnO₂ puro y dopado con Ce, Er, Gd y Nd. Esta técnica permite confirmar la presencia de los dopantes y analizar su homogeneidad dentro de la matriz del óxido semiconductor.

El mapeo elemental del SnO₂ sin dopar revela una distribución homogénea de estaño (Sn) y oxígeno (O) en toda la región analizada. La composición atómica reportada (Sn $\approx$ 85 % y O $\approx$ 15 %) se desvía del valor estequiométrico ideal (Sn:O = 33:67 at.%), lo cual es un comportamiento común en análisis EDS de óxidos metálicos. Esta discrepancia se atribuye principalmente a la baja eficiencia del EDS para detectar elementos ligeros, como el oxígeno, así como a efectos de absorción y geometría de la muestra [95].

La distribución uniforme de Sn y O indica la formación de una fase continua de SnO₂, sin evidencias de segregación elemental o fases secundarias, en concordancia con lo observado en DRX.



Elemento	% Atómico
Sn	85
O	15

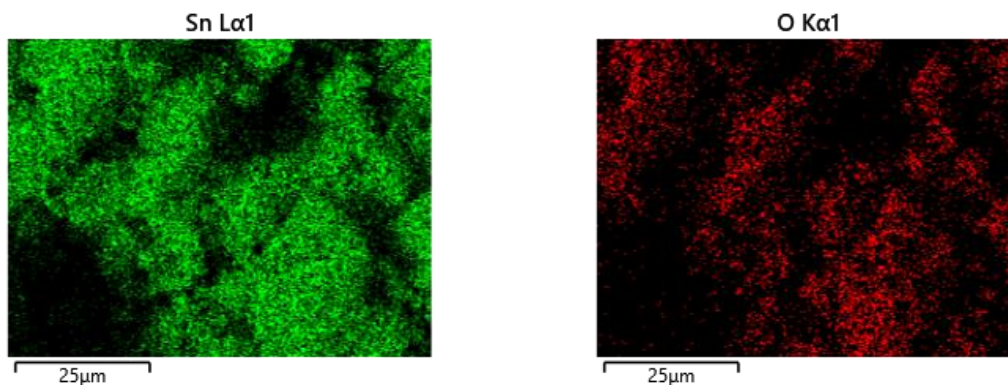
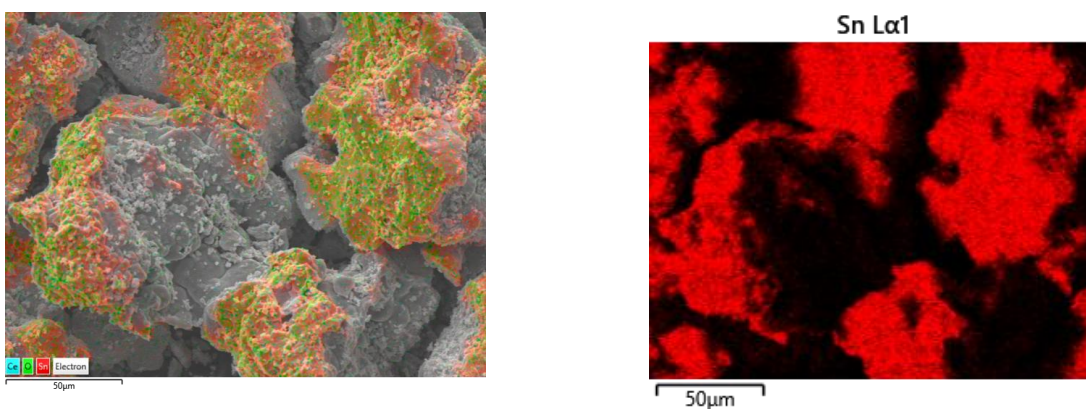


Figura 28. Mapeo elemental de SnO₂ obtenido por EDS.

En la muestra dopada con cerio se detectan señales correspondientes a Sn, O y Ce, con contenidos atómicos aproximados de 64.3 %, 34.8 % y 0.9 %, respectivamente. El bajo contenido de Ce confirma que el dopaje se realizó a concentraciones traza, como es habitual en sistemas dopados con tierras raras.

Los mapas elementales muestran que el Ce se distribuye de manera relativamente homogénea sobre la superficie del material, sin acumulaciones localizadas o regiones enriquecidas, lo que sugiere una incorporación efectiva del cerio en la matriz del SnO₂. Este comportamiento es consistente con reportes donde los iones Ce³⁺/Ce⁴⁺ se incorporan preferentemente de forma sustitucional o en regiones superficiales, favoreciendo la generación de vacancias de oxígeno para compensar la diferencia de carga con Sn⁴⁺ [67], [73], [88], [93], [99], [100].



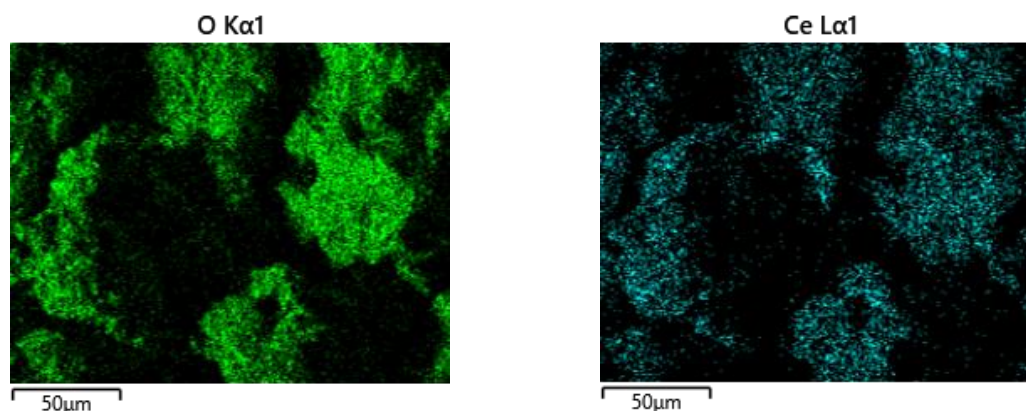


Figura 29. Mapeo elemental de SnO_2 dopado con Cerio obtenido por EDS.

Elemento	% Atómico
Sn	64.3
O	34.8
Ce	0.9

La muestra dopada con erbio presenta porcentajes atómicos de $\text{Sn} \approx 66.1 \%$, $\text{O} \approx 33.1 \%$ y $\text{Er} \approx 0.8 \%$. El mapeo elemental evidencia una distribución uniforme del Er, sin formación de aglomerados ricos en dopante ni indicios de fases secundarias como Er_2O_3 .

La incorporación homogénea del Er^{3+} en la red de SnO_2 puede inducir distorsiones locales del retículo debido a la diferencia en radio iónico respecto al Sn^{4+} , lo que favorece la formación de defectos estructurales, particularmente vacancias de oxígeno. Estos defectos juegan un papel clave en la modificación de las propiedades electrónicas y fotocatalíticas del material [105], [106], [107], [108].

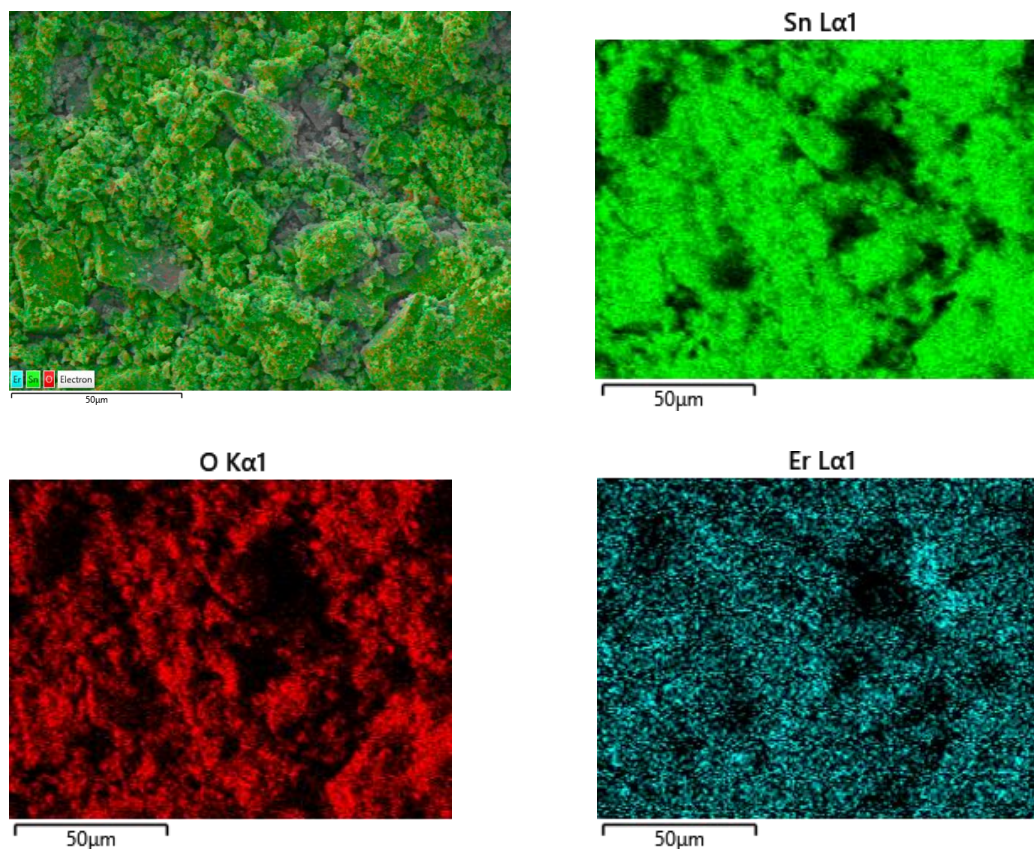


Figura 30. Mapeo elemental de SnO_2 dopado con Erblio obtenido por EDS.

Elemento	% Atómico
Sn	66.1
O	33.1
Er	0.8

Para el SnO_2 dopado con gadolinio se obtuvo una composición de $\text{Sn} \approx 63.2 \%$, $\text{O} \approx 34.2 \%$ y $\text{Gd} \approx 0.6 \%$. A pesar del bajo contenido de Gd, los mapas elementales confirman su presencia y muestran una dispersión homogénea en la superficie analizada.

Diversos estudios han reportado que el Gd^{3+} , al incorporarse en la red del SnO_2 , promueve la generación de vacancias de oxígeno y defectos superficiales, mejorando la adsorción de especies reactivas y la separación de cargas fotoinducidas [16], [26],

[45]. La ausencia de segregación de Gd en los mapas EDS indica que el método de síntesis favorece una adecuada integración del dopante.

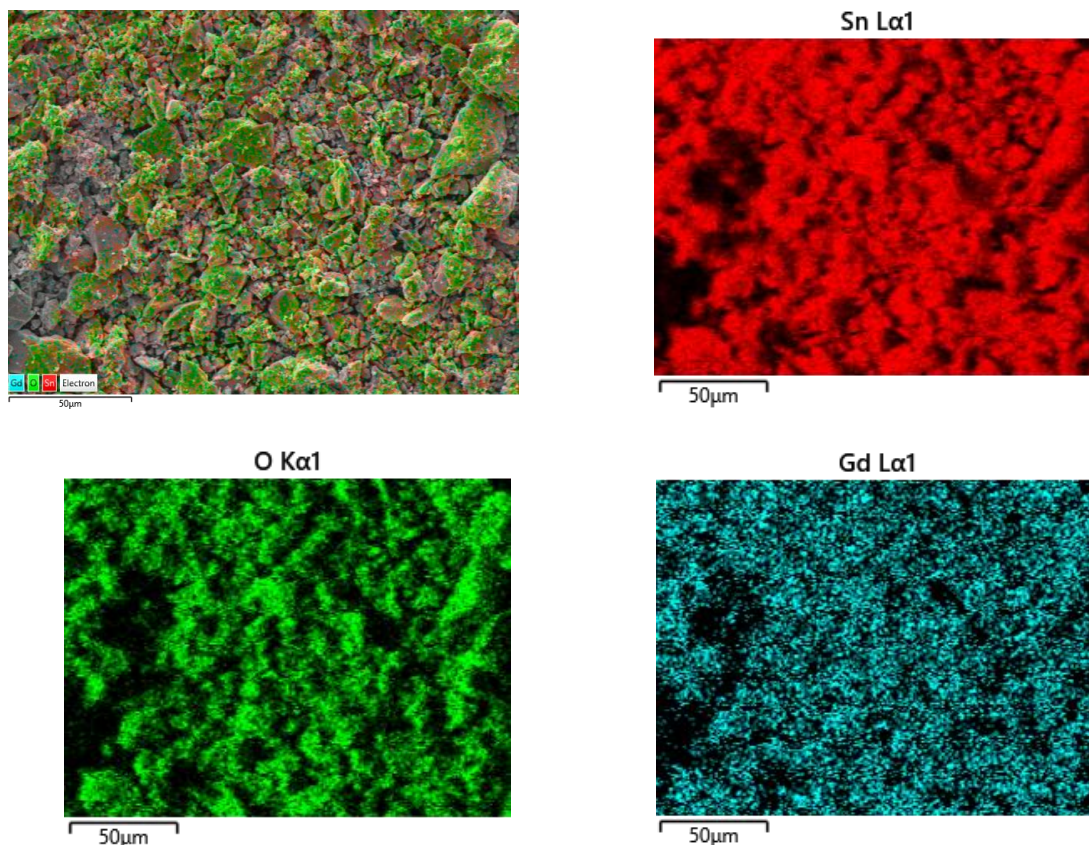


Figura 31. Mapeo elemental de SnO_2 dopado con Gadolinio obtenido por EDS.

Elemento	% Atómico
Sn	63.2
O	34.2
Gd	0.6

La muestra dopada con neodimio presenta contenidos atómicos de $\text{Sn} \approx 65.6 \%$, $\text{O} \approx 33.9 \%$ y $\text{Nd} \approx 0.5 \%$. El mapeo elemental muestra que el Nd se encuentra finamente distribuido a lo largo del material, sin regiones localizadas de alta concentración.

El Nd^{3+} posee un radio iónico mayor que Sn^{4+} , por lo que su incorporación genera tensiones locales en la red cristalina del SnO_2 . Estas distorsiones suelen asociarse con la formación de defectos electrónicos y vacancias de oxígeno, que pueden actuar como centros activos en procesos fotocatalíticos [8], [15], [18], [98], [100].

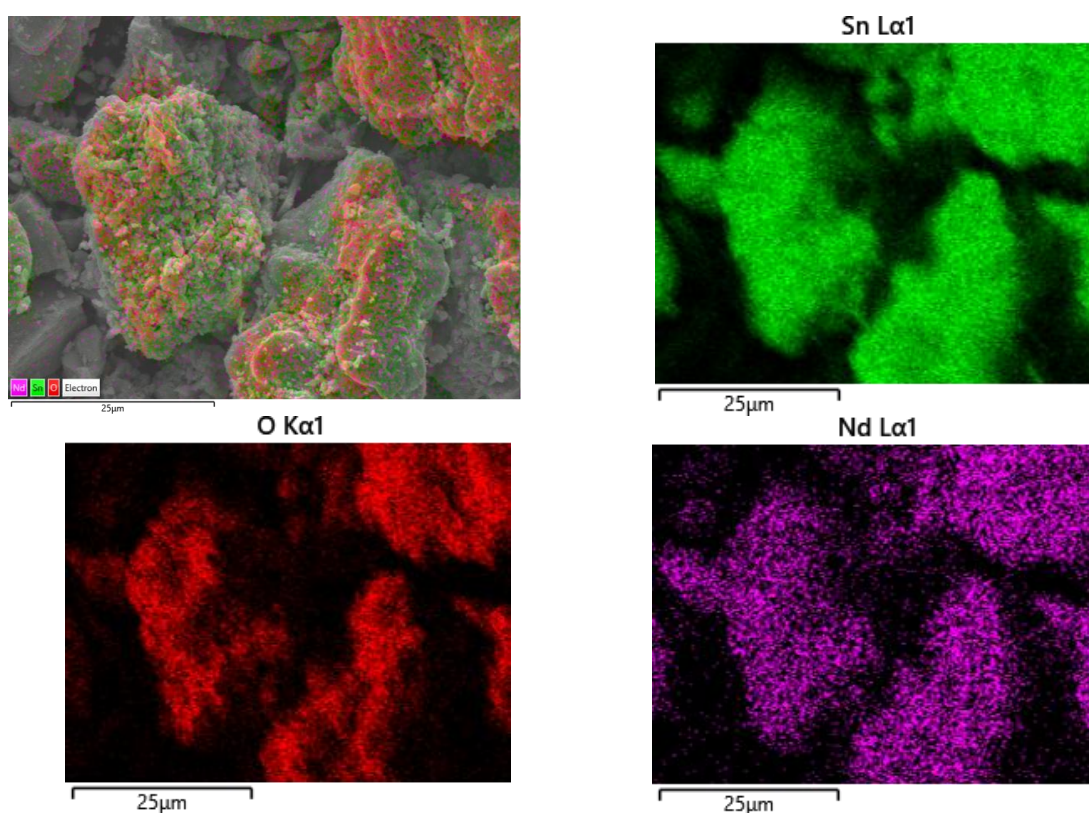


Figura 32. Mapeo elemental de SnO_2 dopado con Neodimio obtenido por EDS.

Elemento	% Atómico
Sn	65.6
O	33.9
Nd	0.5

En todas las muestras dopadas, el contenido atómico de tierras raras es inferior al 1 %, lo cual es consistente con un dopaje efectivo a baja concentración, sin formación de fases secundarias detectables por EDS. La distribución homogénea de Ce, Er, Gd

y Nd sugiere que los métodos de síntesis empleados permiten una incorporación adecuada de los dopantes en la matriz del SnO_2 .

La desviación observada en la relación Sn/O respecto a la estequiometría ideal es atribuible a las limitaciones inherentes del EDS para cuantificar oxígeno y no debe interpretarse como una deficiencia real de este elemento. No obstante, estas variaciones pueden estar relacionadas con la presencia de vacancias de oxígeno, defectos ampliamente reportados en SnO_2 dopado con tierras raras y estrechamente vinculados con la mejora de la actividad fotocatalítica y las propiedades ópticas del material [5], [26], [79].

3.3.4. Espectroscopia UV-VIS

La Figura 32. muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) correspondientes a las muestras de SnO_2 puro y SnO_2 dopado con Ce, Er, Gd y Nd, registrados en el intervalo de 200 a 800 nm. Todas las muestras presentan un comportamiento característico de semiconductores de banda ancha, con una respuesta óptica dominante en la región ultravioleta y una contribución mínima en el visible, lo cual concuerda con las propiedades ópticas ampliamente reportadas para el SnO_2 [39], [44], [53], [96], [105].

Se observan ligeras variaciones en la intensidad y en la pendiente del borde óptico entre las muestras, particularmente en las dopadas. En materiales en forma de polvo, estos cambios pueden atribuirse tanto a efectos electrónicos como a diferencias microestructurales inducidas por el dopaje, tales como distorsiones locales de la red cristalina y la generación de defectos[53], [85] [88], [98], [99], [102]. La incorporación de iones trivalentes de tierras raras (RE^{3+}) en una matriz dominada por Sn^{4+} favorece mecanismos de compensación de carga, principalmente mediante la formación de vacancias de oxígeno, las cuales generan estados electrónicos localizados cercanos al borde de absorción y pueden modificar la forma del borde óptico [44], [93], [94].

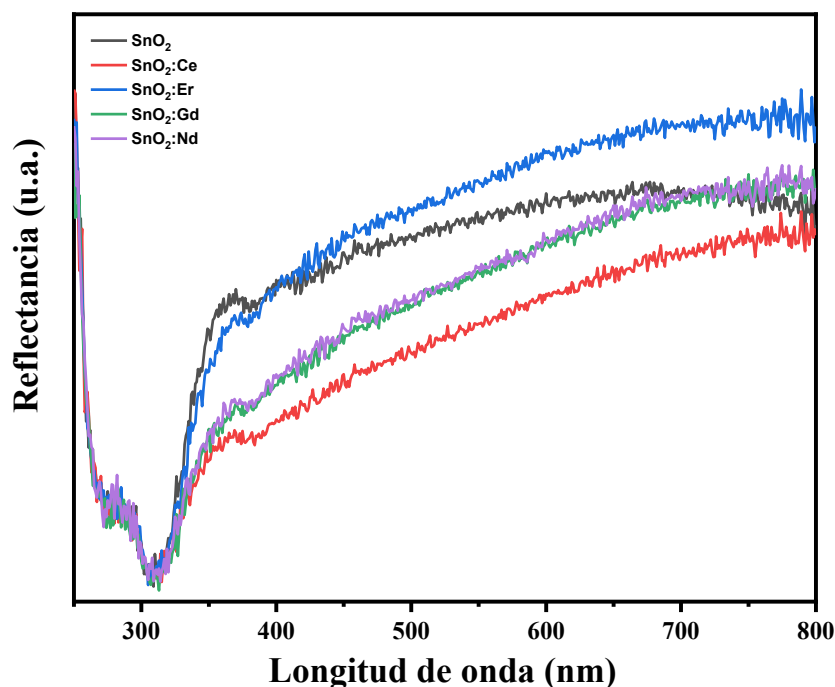


Figura 33. Espectros de reflectancia de SnO_2 y SnO_2 dopado con tierras raras.

Dado que los datos experimentales corresponden a reflectancia, los espectros se transformaron mediante la función de Kubelka–Munk, ampliamente utilizada en espectroscopía de reflectancia difusa para materiales pulverulentos [92] [55], [57], [88], [96]:

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

donde R es la reflectancia difusa y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de absorción efectivo del material.

La Figura 33. muestra la estimación de la energía de banda prohibida (E_g) a partir de los espectros transformados. Para cada muestra se identificó el inicio del aumento abrupto del borde óptico, y se trazó una línea tangente en la región de crecimiento más lineal del borde, extrapolándola hasta el eje de energía. El punto de intersección se tomó como el valor de E_g , procedimiento comúnmente empleado para la estimación

del borde óptico a partir de datos de Kubelka–Munk en semiconductores en polvo [13], [17], [47], [78].

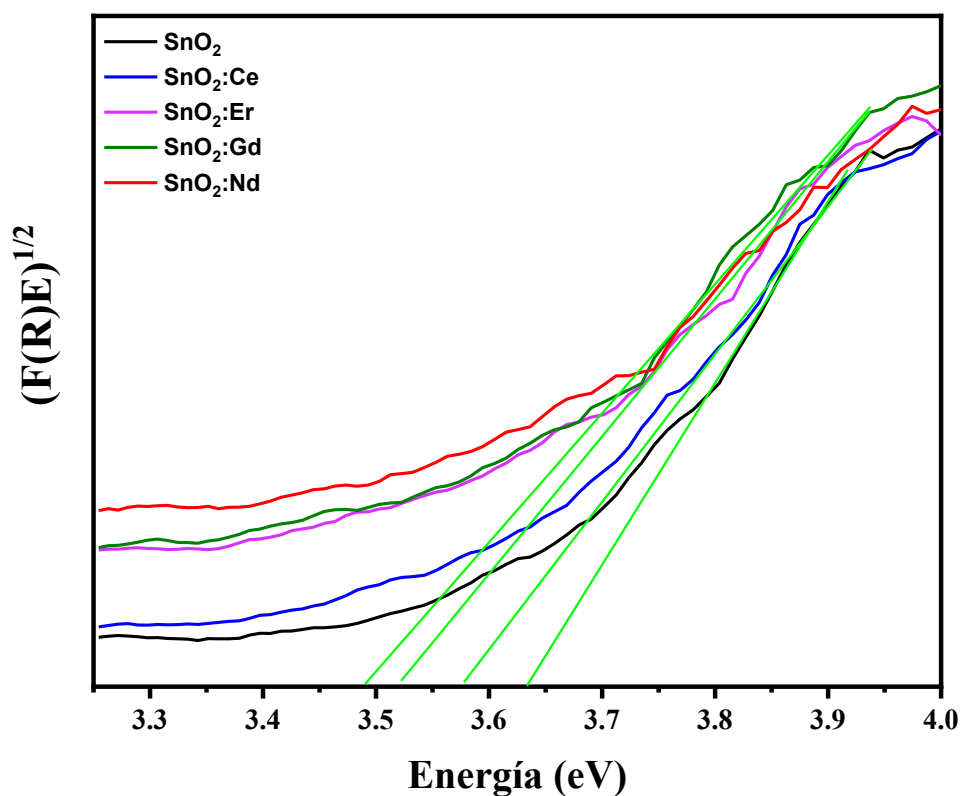


Figura 34. Espectro de absorción tipo Tauc para obtener anchos de banda utilizando el método de Kubelka Munk.

Los valores de energía de banda prohibida obtenidos oscilan en el intervalo de 3.5 a 3.6 eV, siendo el valor de 3.6 eV correspondiente al SnO₂ puro, en excelente concordancia con los valores reportados en la literatura para SnO₂ nanométrico sintetizado por métodos químicos [36], [98] [55], [62], [89], [96]. Las muestras dopadas presentan valores ligeramente menores, lo que indica que el dopaje con tierras raras puede alterar la brecha electrónica fundamental del SnO₂ [26], [27], [106].

3.3.5 Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) obtenidos para el SnO₂ puro y para las muestras dopadas con Ce³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺ y Er³⁺ muestran variaciones notables en intensidad y distribución espectral (Figura 3.8). Este comportamiento se atribuye

directamente a la densidad y tipo de defectos generados en la estructura del SnO_2 , los cuales se ven modificados por la incorporación de tierras raras [26] [99], [101], [102], [103].

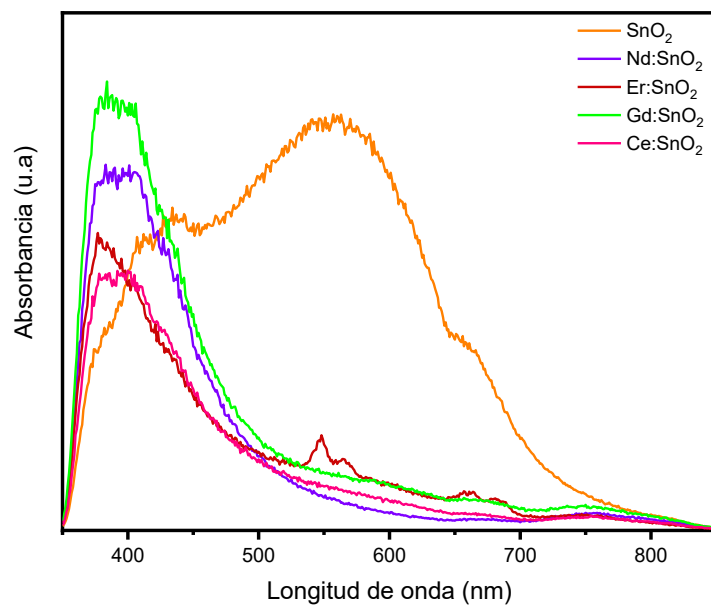


Figura 35. Espectros de Fotoluminiscencia de SnO_2 puro y dopado con tierras raras.

El SnO_2 sin dopar exhibe la mayor intensidad de emisión, con un espectro ancho desde 350 hasta 800 nm, característico de materiales nanocristalinos ricos en defectos [40], [90], [91], [99], [103].

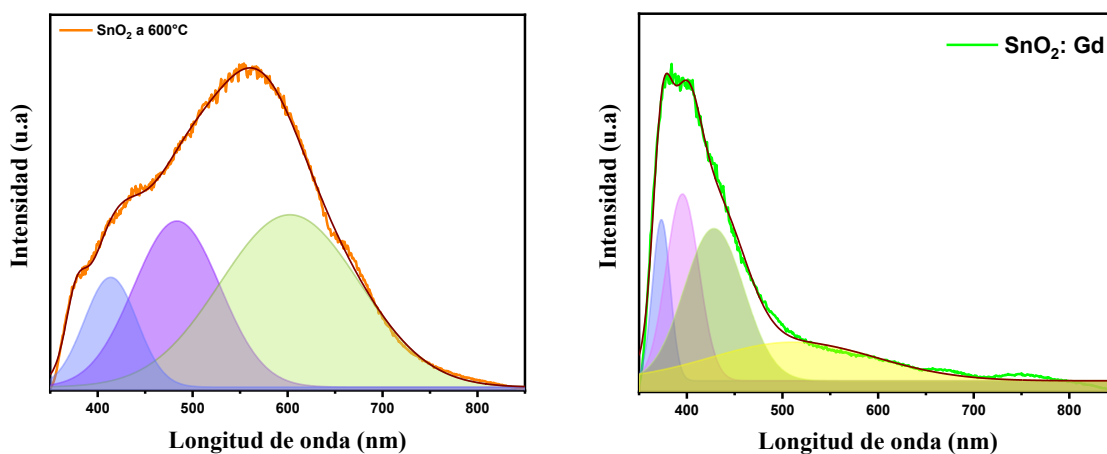


Figura 36. Espectros de Fotoluminiscencia deconvolucionados de SnO_2 puro y dopado con Gd.

Las principales contribuciones observadas después de la deconvolución pueden asignarse a:

Defecto	Longitud de onda
Vacancias de oxígeno superficiales (V_o)	340-400 nm
Estaños intersticiales (Sin)	400-500 nm
Vacancias de oxígeno profundas	500-650 nm
Defectos intrínsecos profundos	>650 nm

La alta intensidad del SnO₂ puro también indica una mayor recombinación radiativa de electrones y huecos, lo que típicamente se asocia con una menor eficiencia fotocatalítica [10], [12], [48], [90]. Todas las muestras dopadas presentan una disminución significativa en la intensidad de fotoluminiscencia comparada con el SnO₂ puro, principalmente en la región visible del espectro (500–600 nm), asociada a emisiones defectivas relacionadas con vacancias de oxígeno y estaños intersticiales [93], [94]. Este comportamiento es típico de semiconductores dopados con tierras raras y se atribuye a:

- Trampas electrónicas inducidas por el dopante,
- Niveles 4f que capturan portadores,
- Generación de vacancias de oxígeno compensatorias,
- Aumento de procesos no radiativos.

Esto coincide con lo reportado en revisiones recientes sobre SnO₂ dopado con TR³⁺ [26], [106], [108]. Una menor intensidad de PL implica menor recombinación e⁻/h⁺, lo cual generalmente se traduce en mejor actividad fotocatalítica [12], [17], [26], [54].

La muestra dopada con Ce presenta una de las intensidades más bajas del conjunto, lo que indica fuerte supresión de recombinación radiativa. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Lian et al., quienes mostraron que el par Ce³⁺/Ce⁴⁺ genera trampas superficiales estabilizadas por vacancias de oxígeno [27].

Asimismo, estudios previos atribuyen a los estados 4f del Ce la capacidad de capturar electrones y retrasar la recombinación [13], lo cual concuerda con la disminución de PL observada. El Gd:SnO₂ muestra un pico máximo más intenso dentro de las muestras dopadas, generalmente alrededor de 430–450 nm. Esta región está asociada a vacancias superficiales y estaños intersticiales poco profundos [44], [88], [98], [99], [102].

La distorsión reticular inducida por el radio iónico de Gd³⁺ genera un aumento de vacancias superficiales V_o, incremento del desorden superficial y creación de defectos poco profundos activos [16], [45].

Su intensidad PL mayor que la de Ce o Er indica recombinación moderada, lo que suele corresponder a una combinación útil de defectos para fotocátalisis bajo UV o visible.

El espectro del Nd:SnO₂ presenta intensidad intermedia y una banda ancha hacia >600 nm, señal de la coexistencia de defectos superficiales y profundos. Estudios previos muestran que Nd³⁺ induce distorsiones estructurales significativas y múltiples sitios defectivos debido al tamaño de su ion [15].

Este comportamiento sugiere mayor heterogeneidad de defectos y mayor número de niveles intermedios en el band gap.

La mezcla de vacancias profundas y superficiales concuerda con el ensanchamiento espectral reportado para SnO₂ dopado con Nd [15].

La muestra dopada con Er muestra una señal PL claramente disminuida y un espectro más definido entre 350 y 450 nm. Este comportamiento ha sido ampliamente reportado y se atribuye a la formación controlada de vacancias superficiales, menor densidad de defectos profundos e incorporación homogénea del dopante [94], [104], [109].

Er^{3+} suprime de manera eficiente la recombinación radiativa al introducir trampas de baja energía y mejorar el transporte de carga superficial [105], [106], [107], [109] .



CAPITULO 4:

FOTOCATÁLISIS

Fotocatalísis

Tras la caracterización estructural, morfológica y óptica de las muestras de SnO₂ sintetizadas, se evaluó su actividad fotocatalítica mediante la degradación de azul de metileno. Este análisis permite establecer la influencia de parámetros como la concentración del precursor y la temperatura de recocido sobre el desempeño fotocatalítico del dióxido de estaño.

La degradación del colorante se llevó a cabo bajo irradiación solar/luz UV/lámpara halógena, monitoreando la disminución de la absorbancia en 664 nm mediante espectroscop   UV-Vis. A partir de estos datos, se calcularon las eficiencias de degradación y las constantes de velocidad de reacción, con el fin de identificar las condiciones óptimas de síntesis para maximizar la actividad fotocatalítica del material, el primer experimento se realizó bajo irradiación solar.

4.1 Fotocatálisis por irradiación solar de las muestras sintetizadas por sol-gel.

4.1.1 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 60   C bajo irradiación solar

La evaluación fotocatalítica del SnO₂ sintetizado por sol-gel y tratado térmicamente a 60   C permitió analizar el comportamiento del material en condiciones donde la cristalinidad es baja y la densidad de defectos es elevada, tal como se evidenció en los resultados estructurales y ópticos del Capítulo 3 . Esta muestra sirve como referencia para comprender cómo influye una estructura poco ordenada en la eficiencia de degradación del azul de metileno (AM) bajo irradiación solar

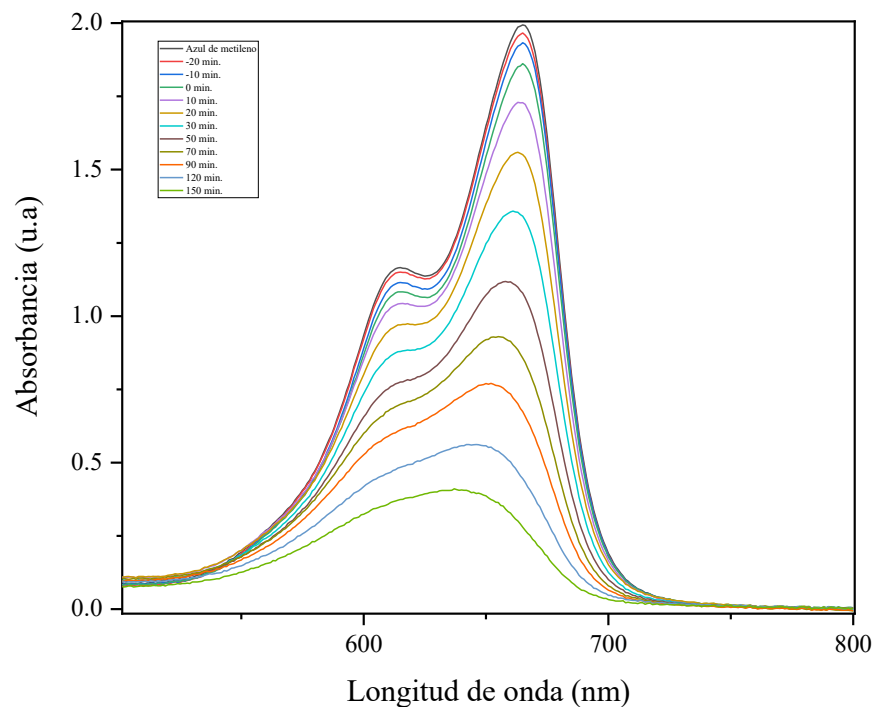


Figura 36. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-60°C.

La Figura (4.1) muestra los espectros UV-Vis obtenidos cada cierto minuto durante los 150 minutos de reacción. El pico principal del azul de metileno ≈ 664 nm disminuye de manera gradual, indicando la degradación progresiva del colorante. Sin embargo, la reducción de absorbancia es menos pronunciada en comparación con las muestras recocidas a mayores temperaturas, lo que evidencia una fotocátalisis menos eficiente.

Este comportamiento es consistente con reportes previos donde materiales de SnO₂ obtenidos a bajas temperaturas presentan alta recombinación de cargas, debido a la presencia abundante de vacancias de oxígeno profundas y estados intersticiales de Sn, que actúan como centros de recombinación no radiativa [88], [93], [94], [98], [99].

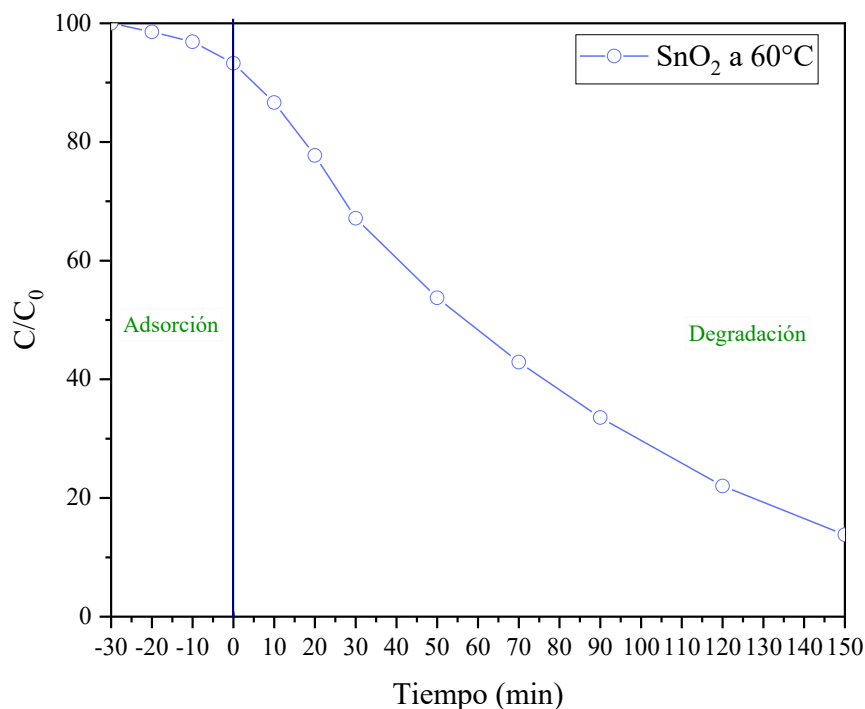


Figura 37. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 60°C .

Previo a la irradiación solar, la suspensión con el catalizador se mantuvo en oscuridad durante 30 minutos para evaluar la adsorción física del AM sobre la superficie del SnO_2 , siguiendo el procedimiento del Capítulo 2 .

En la muestra de 60°C se observa una disminución moderada de absorbancia, lo que indica que la superficie altamente defectuosa favorece la adsorción inicial del colorante.

Sin embargo, como se ha descrito para materiales poco cristalinos, una mayor adsorción inicial no se traduce necesariamente en una mejor fotoactividad, ya que la abundancia de defectos profundos acelera la recombinación e^-/h^+ y limita la generación de especies oxidantes [6], [7], [8].

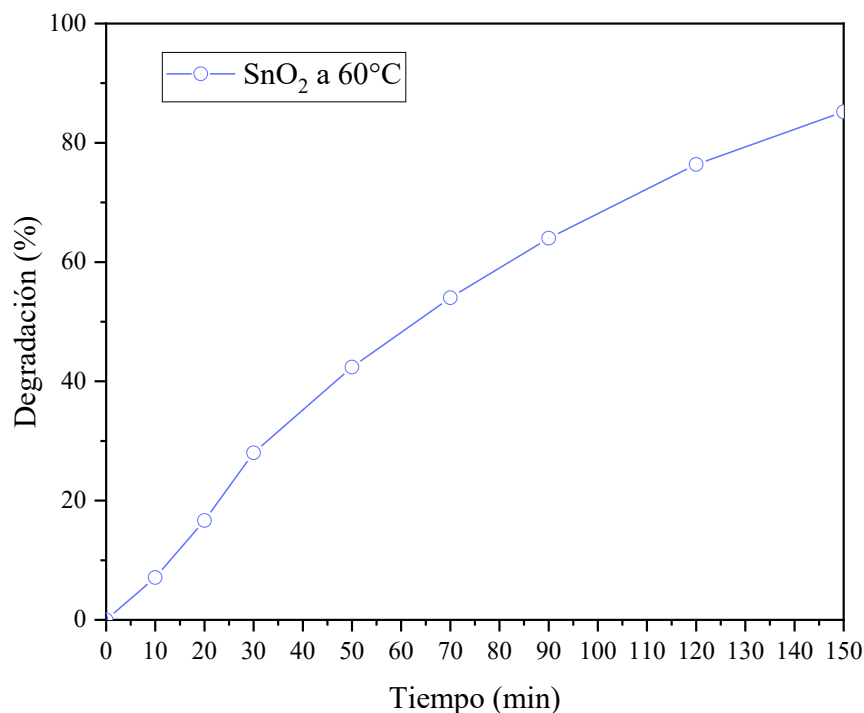


Figura 38. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-60°C.

Los valores experimentales obtenidos para el SnO₂ a 60 °C muestran una degradación progresiva del AM, alcanzando 85 % después de 150 min, con una cinética característica de orden cero, típica de materiales cuyo desempeño está limitado por la baja disponibilidad efectiva de pares e^-/h^+ . La cinética de orden cero sugiere que la velocidad de reacción depende más de la generación limitada de especies reactivas de oxígeno (OH, O₂⁻) que de la concentración del colorante. Esto coincide con lo observado para fotocatalizadores basados en SnO₂ con alta densidad de defectos y pobre movilidad de carga [98], [99], [100], [101], [102], [106].

4.1.2 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 200 °C bajo irradiación solar

La muestra de SnO₂ tratada térmicamente a 200 °C representa una etapa intermedia entre el material altamente defectuoso (60 °C) y las estructuras más cristalinas obtenidas a temperaturas elevadas. Como se analizó en el Capítulo 3, esta muestra presenta un aumento moderado en la cristalinidad, reducción parcial de defectos y un tamaño de cristalito ligeramente mayor en comparación con los materiales a 60 °C .

Estas características influyen directamente en su comportamiento fotocatalítico bajo irradiación solar.

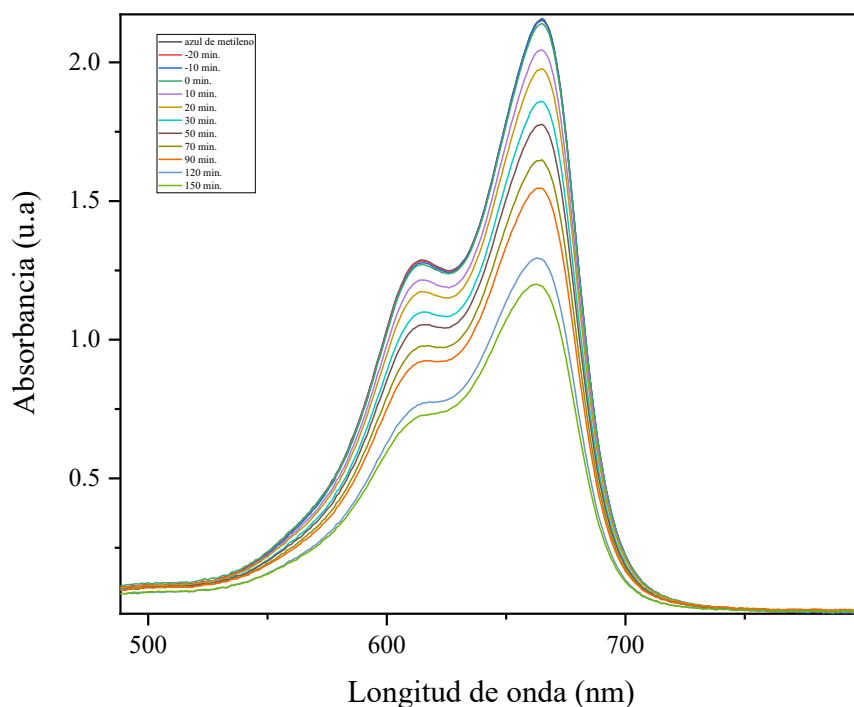


Figura 39. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-60°C.

En la Figura 4.4 se muestran los espectros de absorbancia obtenidos cada 10 min durante la irradiación solar. El pico característico del AM en 664 nm disminuye de manera sostenida a lo largo del tiempo, lo cual confirma la degradación del colorante.

Comparado con la muestra de 60 °C, el SnO₂ a 200 °C presenta, disminución más pronunciada del pico principal, mayor linealidad en la caída de absorbancia, menor intensidad residual al final del proceso, lo cual indica una mayor eficiencia fotocatalítica.

Este comportamiento concuerda con la reducción parcial de vacancias profundas reportadas por PL en esta muestra, que aunque aún se encuentran presentes, son menos numerosas que en el material tratado a 60 °C . De acuerdo con la literatura, una disminución en defectos profundos (Vo⁺, Vo) reduce la recombinación no radiativa y mejora la actividad fotocatalítica [8], [17], [26], [98]

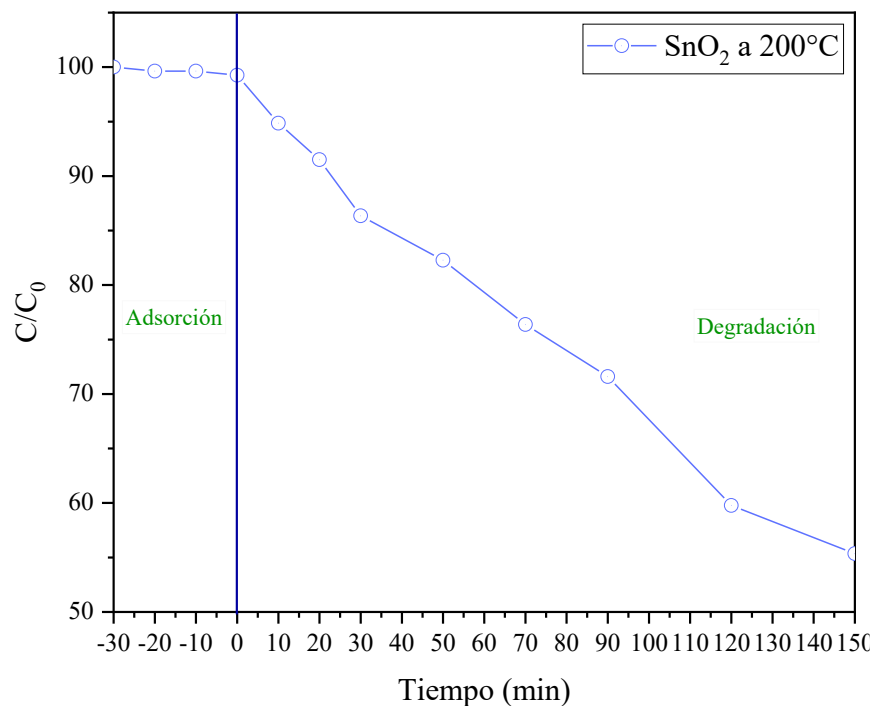


Figura 40. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 200°C .

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 2 , la mezcla se mantuvo en oscuridad durante 30 min para evaluar la adsorción inicial. La gráfica correspondiente muestra una variación mínima de absorbancia en esta etapa, menor incluso que en la muestra de 60°C .

Esto se explica porque, la muestra a 200°C posee una menor porosidad y menor número de defectos superficiales que favorecen la adsorción física y el material comienza a mostrar mayor compactación y coalescencia, según SEM en el Capítulo 3.

Por lo tanto, la degradación del AM en esta muestra puede atribuirse principalmente al proceso fotocatalítico y no a fenómenos de adsorción. Estos valores muestran que la muestra a 200°C degrada menos que la de 400°C y 600°C , pero supera al material de 60°C durante los primeros 50 minutos, lo cual es coherente con su posición intermedia entre ambos regímenes estructurales [8], [13], [17], [18], [47], [74].

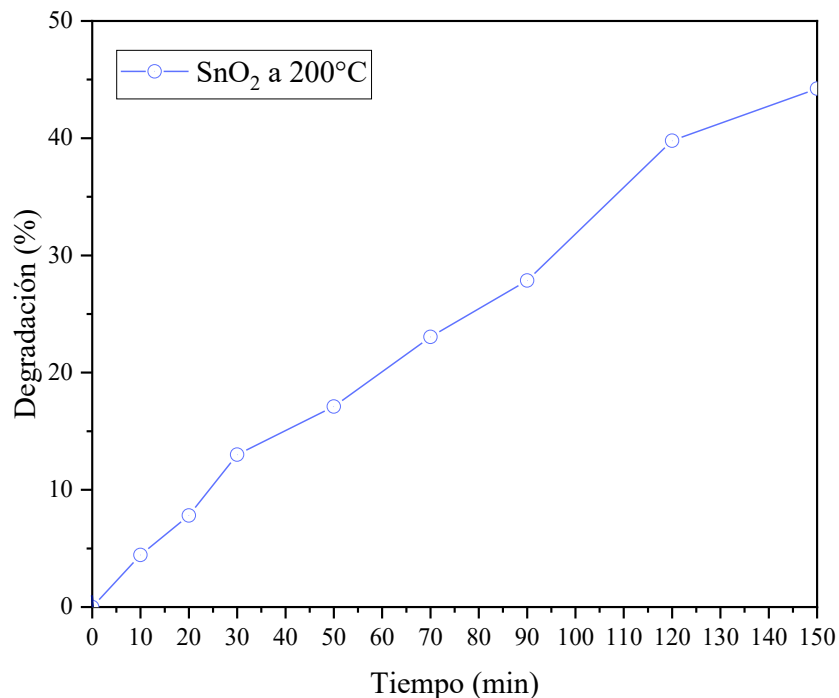


Figura 41. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-200°C.

La gráfica cinética indica que la reacción sigue un orden cero, igual que 60 °C, lo cual caracteriza a materiales donde la generación de especies reactivas es limitada por recombinación o baja movilidad de carga [8], [18].

4.1.3 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 400 °C bajo irradiación solar

La muestra de SnO₂ tratada a 400 °C representa un punto crítico dentro del proceso de recocido: a esta temperatura el material logra una cristalinidad significativamente mayor que a 60 y 200 °C, con un tamaño de cristalito más grande, menor densidad de defectos profundos y una morfología más compacta según los resultados presentados en el Capítulo 3. Estas características favorecen una mejor separación de cargas fotoinducidas y un incremento notable en la eficiencia fotocatalítica.

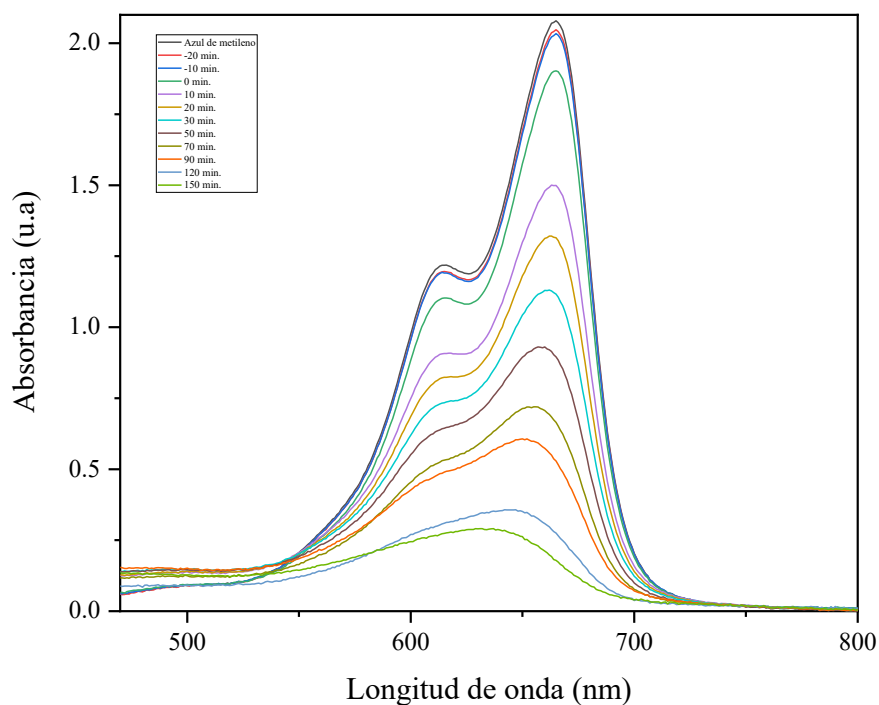


Figura 42. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-400 °C.

La Figura 4.7 muestra que el pico de absorción del azul de metileno (664 nm) presenta una disminución marcada y constante, con una caída más pronunciada que en las muestras tratadas a 60 y 200 °C. Se observa una disminución rápida en los primeros 50–70 minutos, una reducción sostenida hasta el minuto 150 y una intensidad residual mínima, señal de degradación casi completa.

La eficiencia superior del SnO₂ a 400 °C se correlaciona con la reducción de defectos profundos detectada mediante PL, donde esta muestra menor intensidad asociada a estados de recombinación en el rango 500–620 nm. Estudios previos indican que la disminución de estas trampas favorece la vida media de los pares e^-/h^+ y mejora la fotoactividad [100], [110].

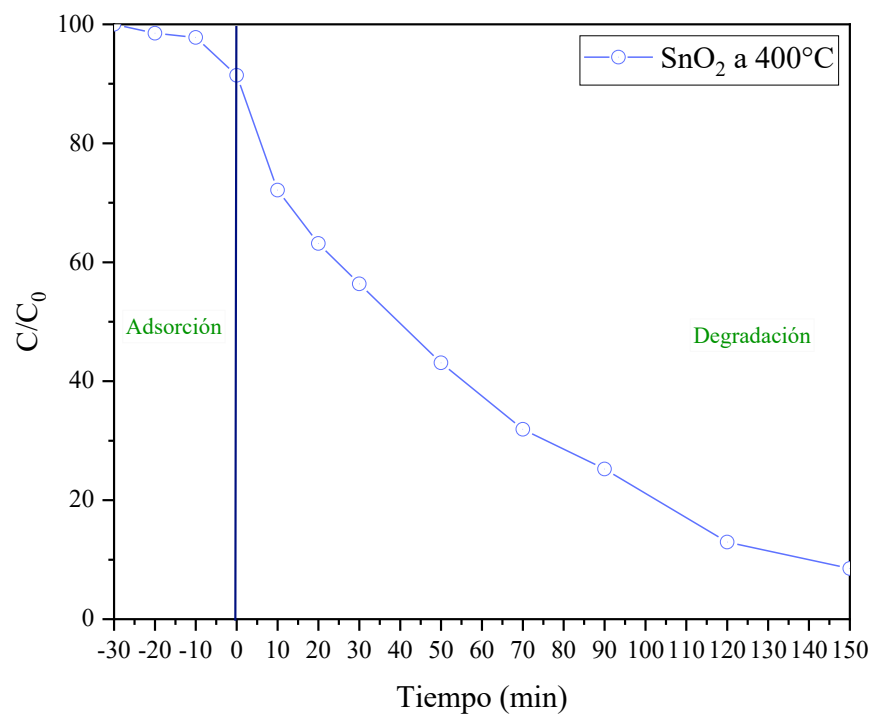


Figura 43. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 400°C .

Durante los primeros 30 minutos en oscuridad (procedimiento descrito en el Capítulo 2), la muestra a 400°C muestra una adsorción mínima, incluso menor que en 200°C . Esto concuerda con una morfología más compacta, menor densidad de defectos superficiales y mayor sinterización parcial observada por SEM [46], [53], [85].

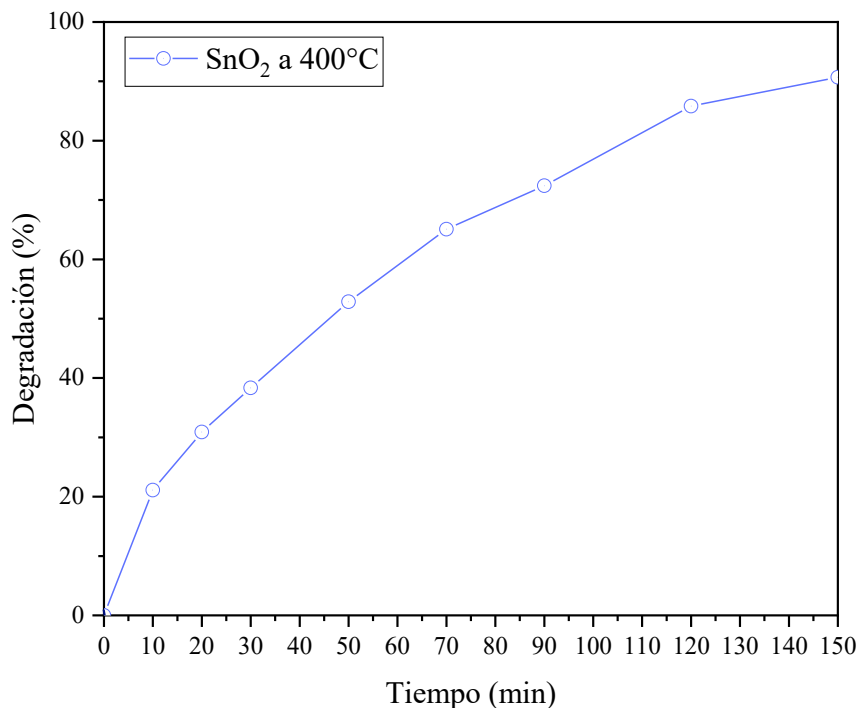


Figura 44. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO_2 -400°C.

La muestra tratada a 400 °C presenta también una cinética de orden cero, lo que sugiere que la velocidad de reacción es controlada por la disponibilidad de especies reactivas generadas en superficie, la densidad residual de trampas electrónicas y la movilidad de carga limitada, aunque mejorada respecto a 200 °C.

Si bien la recombinación sigue estando presente, la reducción significativa de defectos profundos confirmada por PL y DRX permite un incremento notable en la cantidad de radicales OH y O_2^- generados, lo que mejora la eficiencia fotocatalítica [98], [99], [100].

4.1.4 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO_2 sintetizado a 400 °C bajo irradiación solar

La muestra de SnO_2 tratada térmicamente a 600 °C corresponde al material con mayor cristalinidad, menor presencia de defectos profundos y mayor tamaño de cristalito, como se demostró en los análisis estructurales y ópticos del Capítulo 3. Este conjunto de características favorece una separación más eficiente de pares electrón-hueco, una

menor recombinación y, en consecuencia, una actividad fotocatalítica superior bajo irradiación solar.

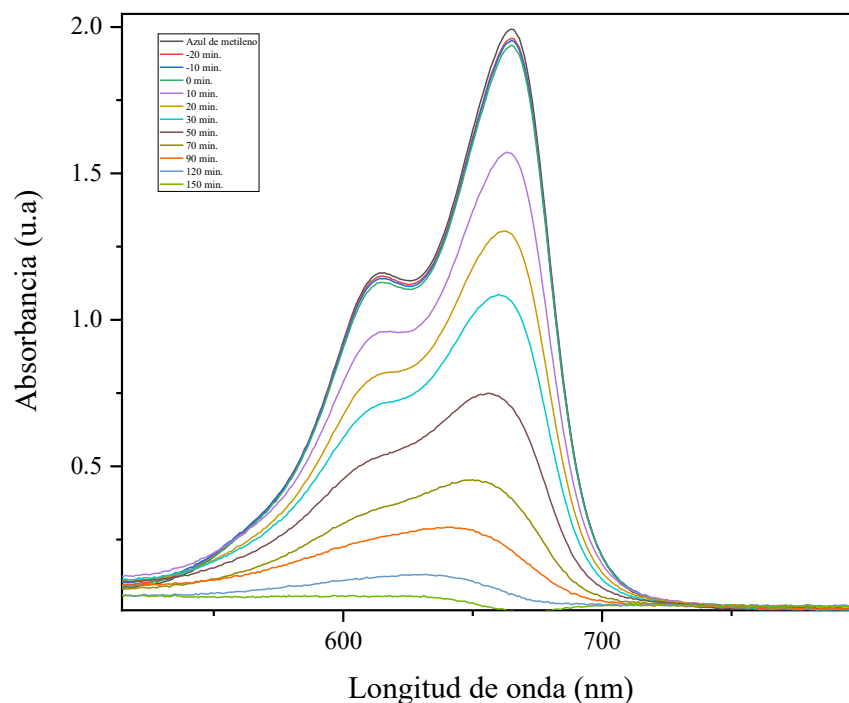


Figura 45. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-600°C.

En la Figura 4.10 se muestran que el pico característico del AM en 664 nm presenta una disminución rápida y sostenida, mucho más marcada en comparación con las muestras tratadas a 60, 200 y 400 °C.

La cinética observada coincide con el comportamiento esperado de un material altamente cristalino, donde la recombinación es mínima y la generación de especies oxidantes (OH, O₂⁻, HO₂) ocurre de manera eficiente [6], [8], [100], [111].

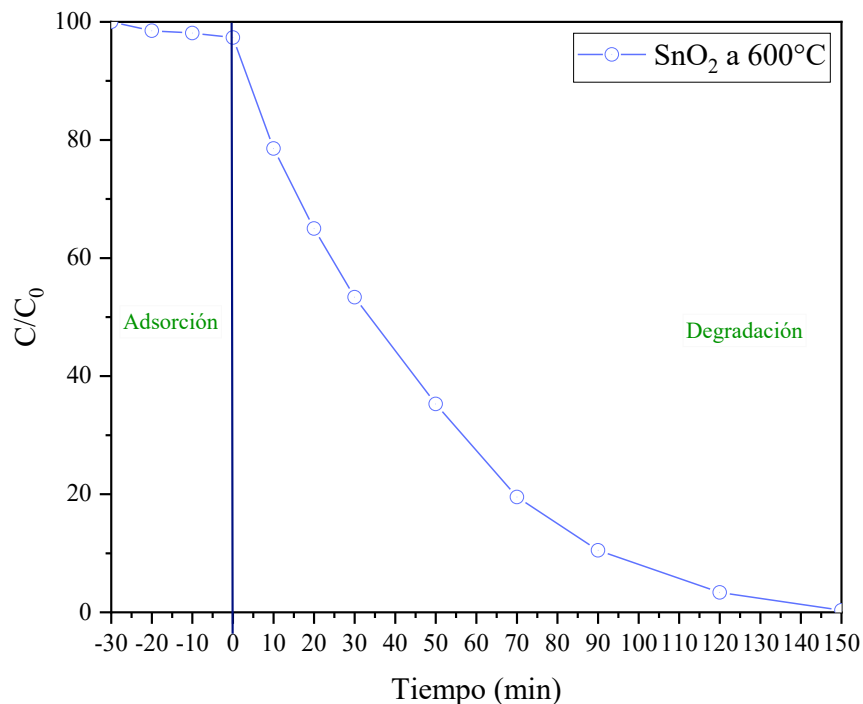


Figura 46. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 600°C .

Como se describe en el Capítulo 2, la muestra se mantuvo en oscuridad durante 30 minutos antes de la irradiación solar. Durante esta etapa, la muestra calcinada a 600°C mostró adsorción prácticamente nula, reflejada en la curva correspondiente.

Este comportamiento se atribuye a una morfología más densa y compacta y una reducción de defectos superficiales que normalmente actúan como sitios de anclaje [88], [98].

A diferencia del SnO_2 poco recocido (60°C), donde la adsorción contribuye parcialmente a la remoción del colorante, en esta muestra la degradación procede principalmente por fotocátalisis real, favorecida por una mayor eficiencia fotoelectrónica.

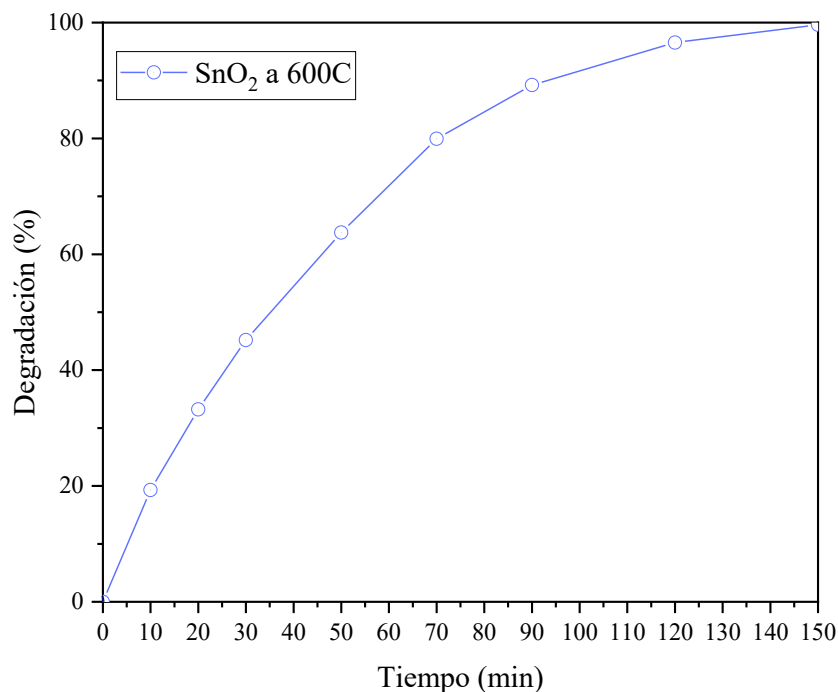


Figura 47. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO_2 -600°C.

A diferencia de las muestras de 60, 200 y 400 °C (todas de orden cero), el SnO_2 calcinado a 600 °C presenta una cinética de primer orden, lo cual indica que la velocidad de reacción depende directamente de la concentración del AM, existe una generación sostenida de radicales oxidantes, la separación e^-/h^+ es más eficiente debido a la reducción de defectos profundos y el transporte electrónico es más favorable en estructuras altamente cristalinas.

Este comportamiento es consistente con lo reportado para fotocatalizadores de SnO_2 altamente cristalinos obtenidos por sol-gel o métodos térmicos [18], [42], [43], [48], [60].

4.2 Fotocatálisis por irradiación UV de las muestras sintetizadas por sol-gel.

4.2.1 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 60 °C bajo lámpara UV.

La muestra de SnO₂ tratada a 60 °C presenta una estructura altamente amorfa, con gran cantidad de defectos estructurales (vacancias de oxígeno superficiales y profundas, estaños intersticiales) identificados previamente por DRX, SEM y PL en el Capítulo 3. A continuación, se presenta el análisis específico de la actividad fotocatalítica de esta muestra bajo luz UV.

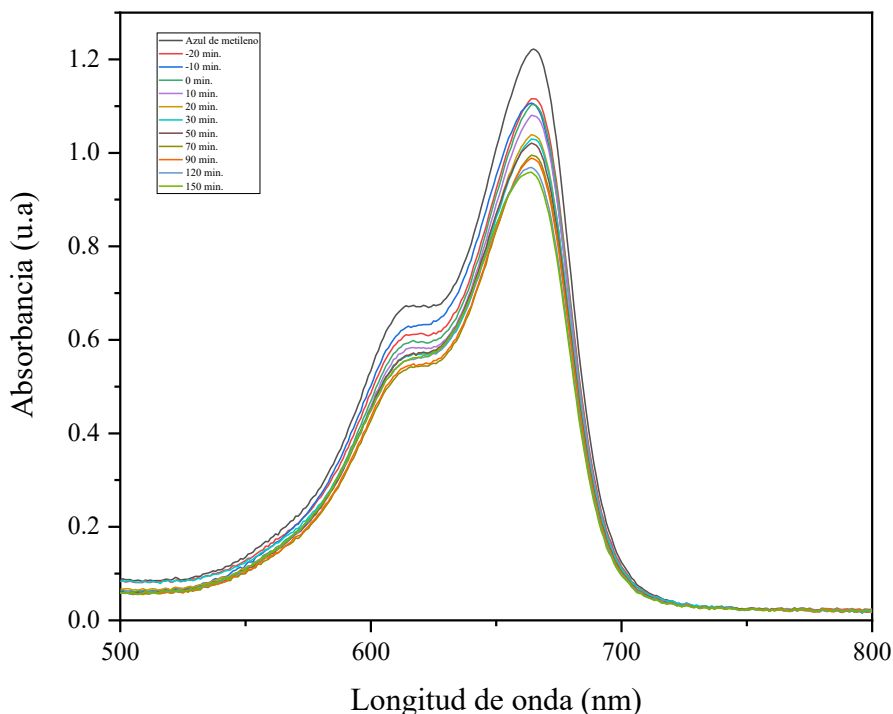


Figura 48. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-60°C.

En la Figura 4.13 se observa, el pico característico del AM (664 nm) disminuye lentamente, existe una separación mínima entre los espectros sucesivos, se mantiene una absorbancia relativamente alta incluso después de 150 minutos.

Este comportamiento indica una degradación limitada, coherente con el bajo orden estructural del SnO₂ a 60 °C.

El mecanismo puede explicarse por:

1. Alta recombinación de pares e^-/h^+ debido a la alta densidad de defectos profundos, confirmada por PL como una emisión intensa en el rango de 500–620 nm.
2. Superficie muy defectuosa, que favorece interacción inicial con el colorante, pero no facilita reacciones oxidativas sostenidas.
3. Movilidad electrónica reducida, típica de estructuras poco cristalinas [196,197]. [42], [74], [85], [87], [97]

Aunque la radiación UV posee energía suficiente para excitar el SnO_2 , la estructura interna del material inhibe el aprovechamiento eficiente de esos fotones.

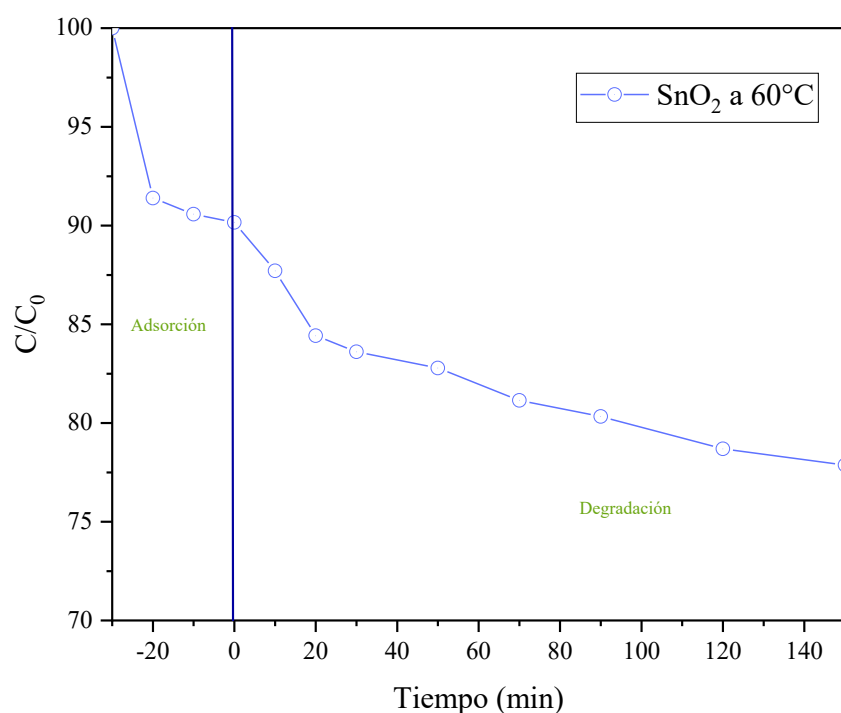


Figura 49. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 60°C .

Durante los primeros 30 minutos en oscuridad (según protocolo descrito en el Capítulo 2) , se observa una caída pronunciada de absorbancia.

Esto se relaciona directamente con un desorden superficial visible en SEM, abundantes defectos superficiales, que actúan como sitios activos de adsorción, y una elevada afinidad superficial por moléculas cargadas, como el AM.

A diferencia de la fotocatálisis con luz solar, donde la adsorción era moderada, bajo UV la adsorción inicial es más evidente, pero no se traduce en una mejora significativa en la degradación posterior.

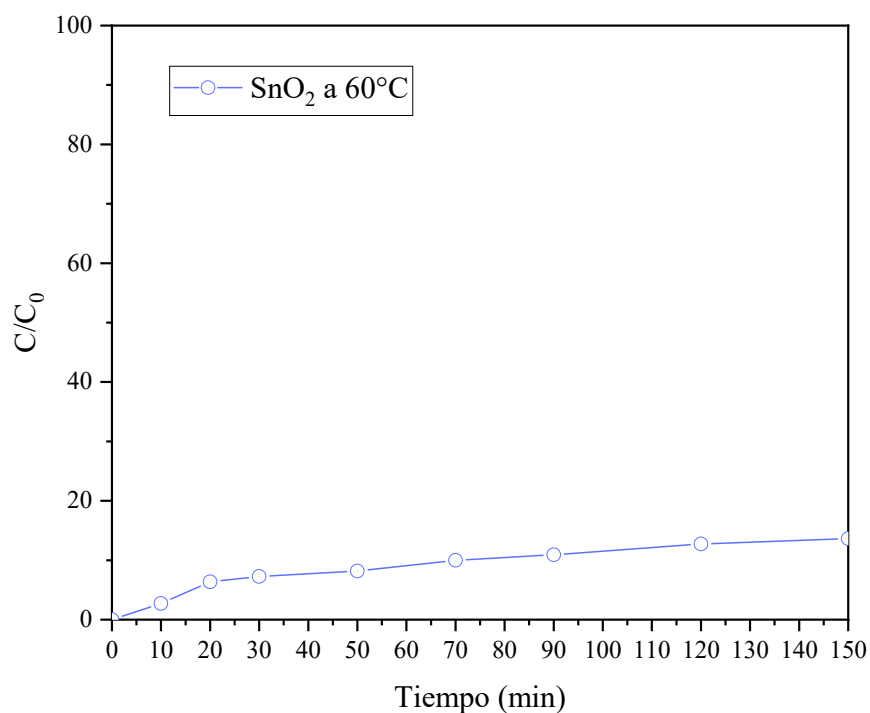


Figura 50. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-60°C.

La muestra tratada a 60 °C bajo luz UV mantiene una cinética de orden cero, que se asocia a la generación limitada de especies oxidantes (OH, O₂⁻), una baja disponibilidad de pares e⁻/h⁺ útiles y una fotocatálisis gobernada por la tasa de transferencia superficial, no por la concentración del colorante.

Este comportamiento coincide con la literatura para materiales altamente defectuosos sintetizados por sol-gel a bajas temperaturas [60], [61], [109].

4.2.2 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 200 °C bajo lámpara UV.

La muestra de SnO₂ tratada a 200 °C presenta una cristalinidad mayor que la de 60 °C, pero aún conserva una cantidad considerable de defectos estructurales, como vacancias de oxígeno superficiales y profundas, así como especies intersticiales, de acuerdo con los resultados presentados en el Capítulo 3.

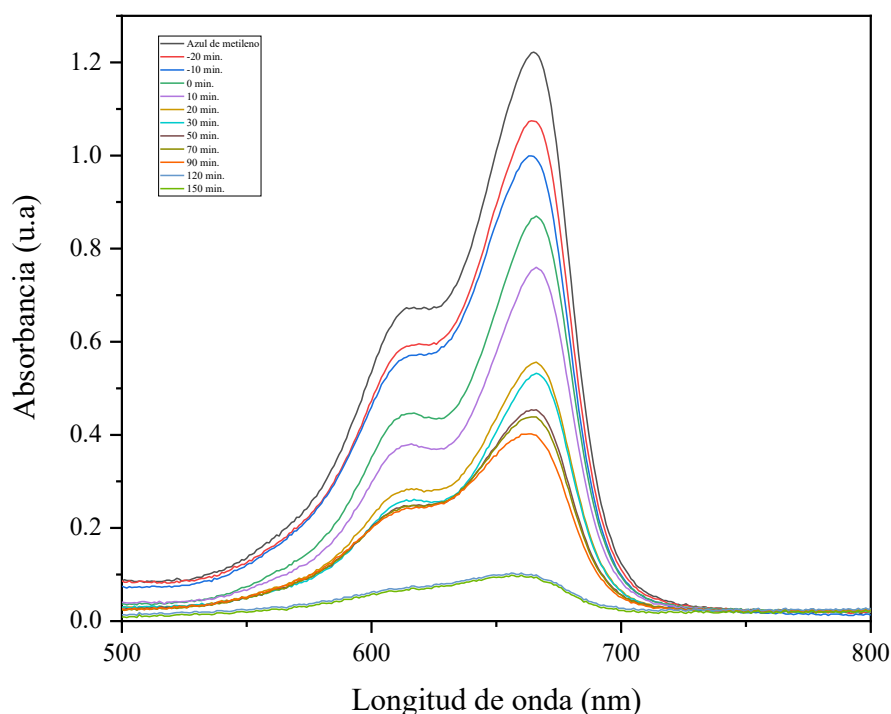


Figura 51. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocatálisis solar para SnO₂-200°C.

La Figura 4.16 presenta el pico del AM en 664 nm y como disminuye de forma notable en los primeros 30–50 min, después, la curva desciende lentamente y tiende a estabilizarse, la separación entre espectros sucesivos es mayor que en la muestra a 60 °C, indicando mayor fotodegradación.

Este comportamiento confirma que la muestra de 200 °C aprovecha mejor la radiación UV que la de 60 °C, aunque su eficiencia sigue limitada por:

1. Persistencia de defectos profundos, que favorecen la recombinación no radiativa.
2. Cristalinidad aún insuficiente para facilitar el transporte libre de electrones y huecos.
3. Menor área superficial adsorbente, como se desprende de SEM y del comportamiento de adsorción.

La reducción constante del pico en 664 nm evidencia la degradación progresiva del cromóforo principal del azul de metileno, pero sin llegar a niveles altos de mineralización, como ocurre con muestras recocidas a mayor temperatura [47], [112].

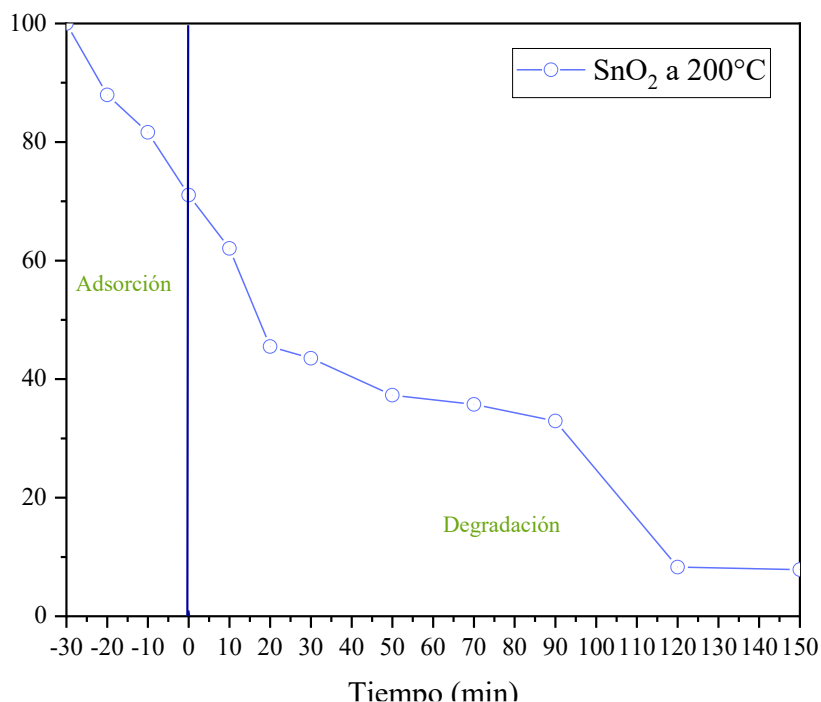


Figura 52. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 200°C .

En la muestra a 200°C se observa una adsorción inicial moderada, menor que en 60°C y una ligera caída en absorbancia durante esta etapa, atribuida a interacciones físicas con la superficie.

La reducción en adsorción respecto a 60 °C es coherente con la disminución de defectos superficiales, menor porosidad superficial observada en SEM a esta temperatura, y una tendencia al inicio de la sinterización.

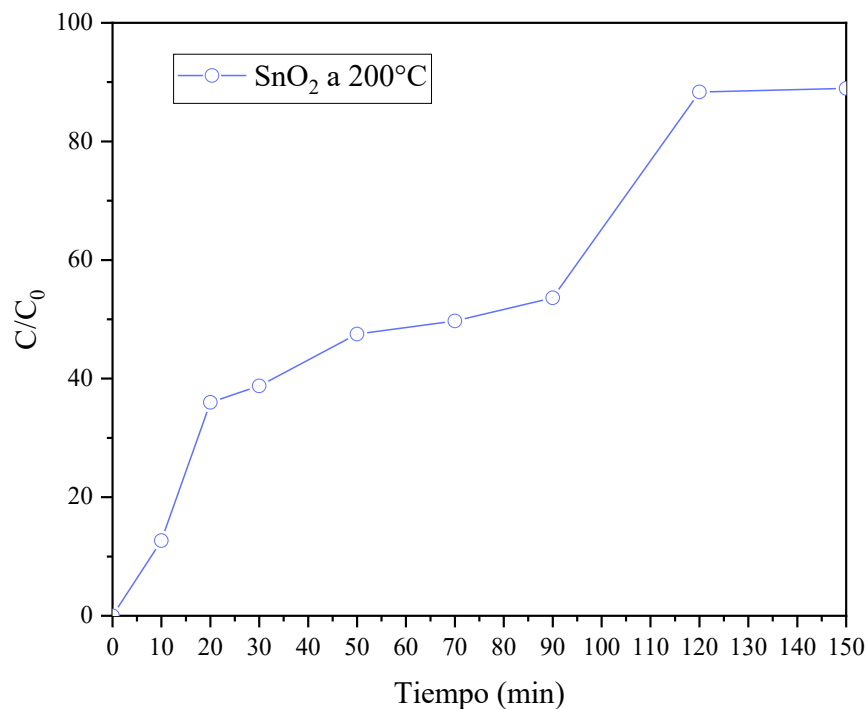


Figura 53. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-200°C.

El SnO₂ a 200 °C supera claramente a la muestra de 60 °C.

La eficiencia final (89 %) es relativamente alta, aunque la curva presenta un fenómeno típico:

una fase inicial lenta, seguida de un incremento abrupto entre 90 y 120 min, lo cual es indicativo de una transición entre mecanismos superficiales y oxidativos conforme aumenta la disponibilidad de radicales generados bajo UV.

La mejora en rendimiento frente a 60 °C se atribuye a una reducción parcial en defectos profundos, que disminuye la recombinación y permite una mayor generación de radicales OH y O₂⁻ [6], [8], [97], [98], [99], [102].

La muestra recocida a 200 °C presenta una cinética de orden cero, igual que en la fotocatalisis solar. Esto indica una velocidad limitada por la generación constante de

especies reactivas, un transporte de carga moderadamente eficiente pero aún restringido y dependencia mínima de la concentración del colorante.

4.2.3 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 400 °C bajo lámpara UV.

La muestra de SnO₂ tratada a 400 °C presenta una estructura notablemente más cristalina y con menor densidad de defectos profundos que las muestras obtenidas a 60 y 200 °C, como se demostró en los análisis de DRX, SEM y PL del Capítulo 3 . Esto permite una separación más eficiente de pares electrón-hueco bajo irradiación UV, además de una menor probabilidad de recombinación no radiativa, factores que normalmente conducen a una mayor eficiencia fotocatalítica. Bajo luz UV, cuya energía excede la banda prohibida del SnO₂, esta muestra se comporta como un fotocatalizador intermedio-alto en eficiencia.

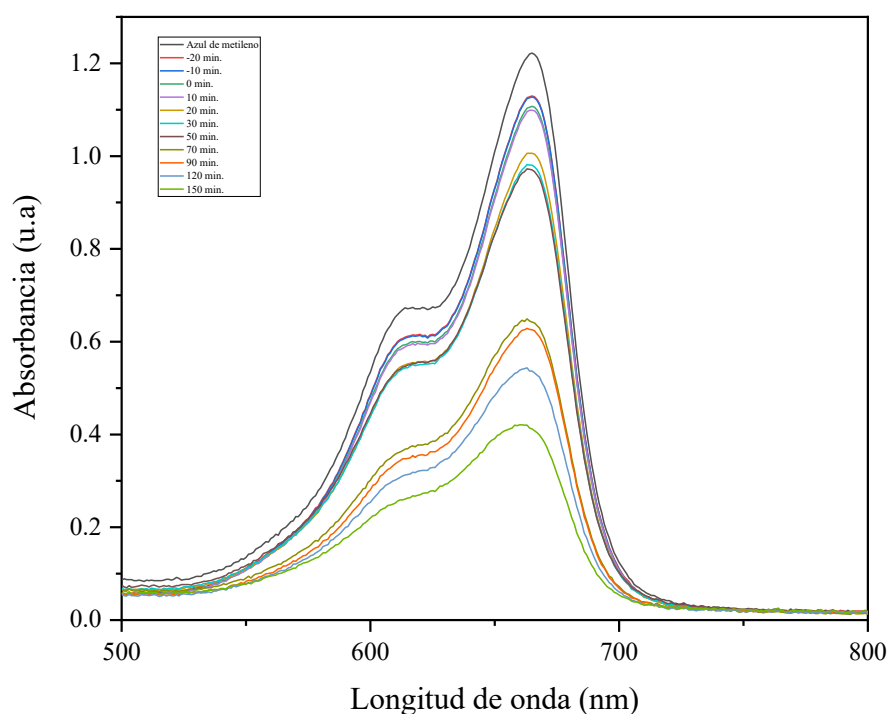


Figura 54. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocatálisis solar para SnO₂-400°C.

Se observa que el pico de absorbancia del azul de metileno (664 nm) disminuye de manera clara y sostenida, existe una separación evidente entre espectros sucesivos,

mayor que en las muestras de 60 °C y 200 °C, además entre 70 y 120 minutos la degradación se acelera, probablemente por un aumento acumulativo de especies oxidantes reactivas (ROS).

Este comportamiento indica que el SnO₂ a 400 °C posee una capacidad fotocatalítica significativamente mejorada bajo UV, gracias a:

1. Reducción de defectos profundos confirmada por una disminución en la intensidad PL asociada a Vo•/Vo•• que disminuye la recombinación [88], [99], [110].
2. Mayor cristalinidad, que favorece la movilidad electrónica y prolonga la vida media de e⁻/h⁺.
3. Mejor transporte de carga, debido al incremento del tamaño de cristalito.

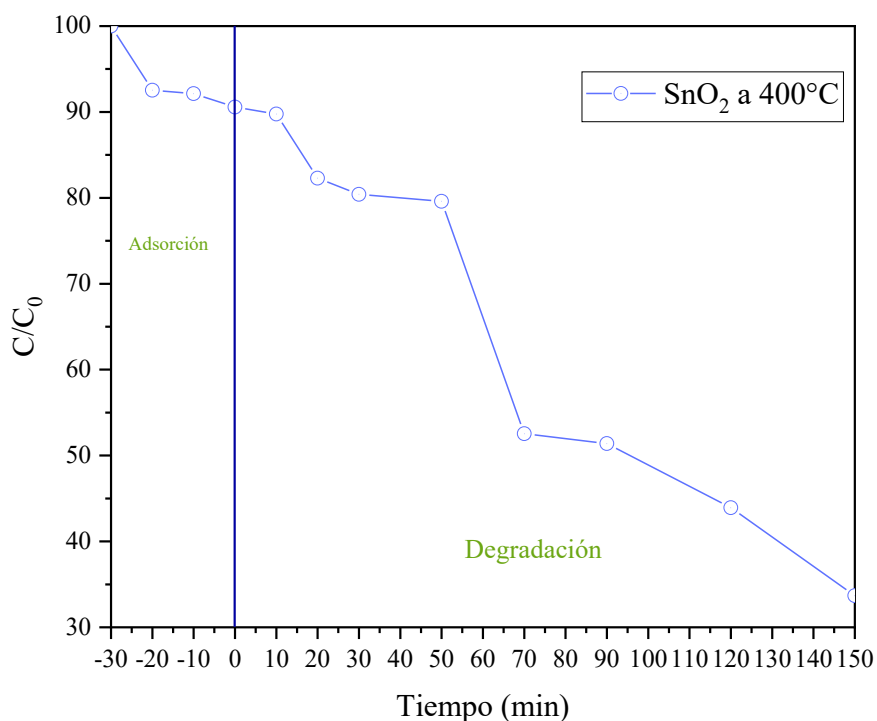


Figura 55. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO₂-400°C.

Tal como se describe en el Capítulo 2 del documento metodológico, la muestra permaneció 30 min en oscuridad antes de la irradiación UV.

En esta etapa se observa una adsorción baja a moderada, menor que en la muestra de 60 °C, una ligera caída en la absorbancia inicial, atribuida a la menor porosidad superficial (evidenciada por SEM en el Capítulo 3) y la ausencia de una caída abrupta, lo que indica que la fotocatalisis posterior no se ve influenciada de forma significativa por este proceso.

La menor adsorción es consistente con la sinterización parcial observada en SEM, que reduce defectos superficiales, pero mejora notablemente la eficiencia fotoelectrónica.

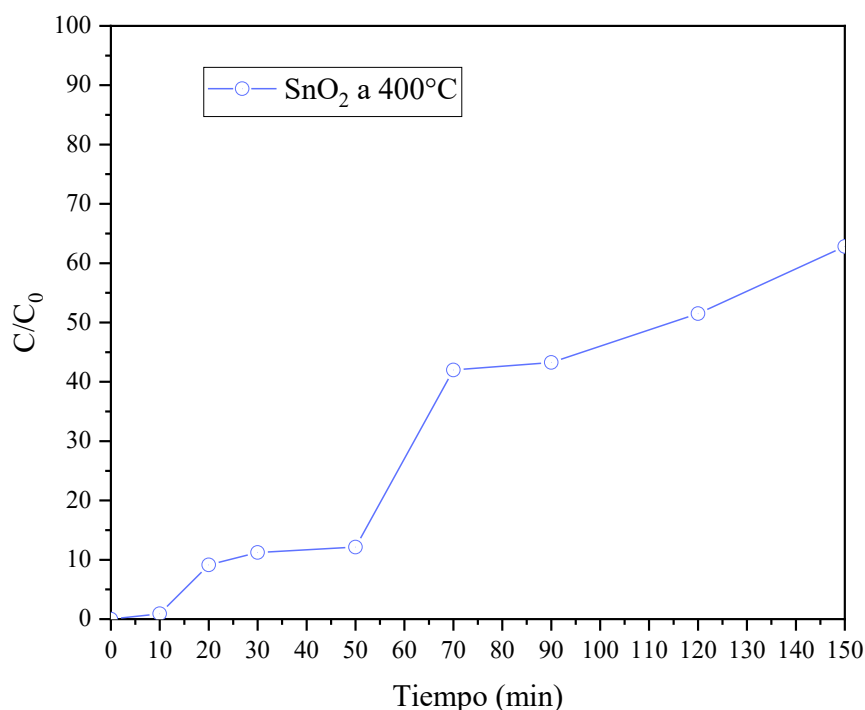


Figura 56. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-400°C.

La muestra de 400 °C logra una degradación del 63 % en 150 min, existe una transición marcada entre los 50 y 70 min, donde la eficiencia de degradación aumenta de forma significativa, esto coincide con el punto donde la generación de ROS se vuelve más dominante que la recombinación interna.

Este comportamiento se alinea con estudios previos donde SnO_2 con cristalinidad intermedia-alta presenta incrementos abruptos en eficiencia bajo UV cuando se supera un umbral de acumulación de especies oxidantes [6], [7], [8] .

La curva cinética muestra que la degradación sigue un orden cero, lo cual indica que la velocidad depende de la generación constante de ROS, que la recombinación aún existe, aunque en menor grado que en las muestras de 60 y 200 °C y que el transporte electrónico es suficiente para sostener la reacción, pero no alcanza aún el nivel de la muestra de 600 °C, donde la cinética cambia a primer orden.

4.2.4 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO_2 sintetizado a 600 °C bajo lámpara UV.

A esta temperatura, el SnO_2 presenta una estructura altamente ordenada que facilita la movilidad de carga y reduce la recombinación e^-/h^+ , lo cual típicamente conduce a un rendimiento fotocatalítico elevado, especialmente bajo irradiación UV, cuya energía supera ampliamente la banda prohibida del material.

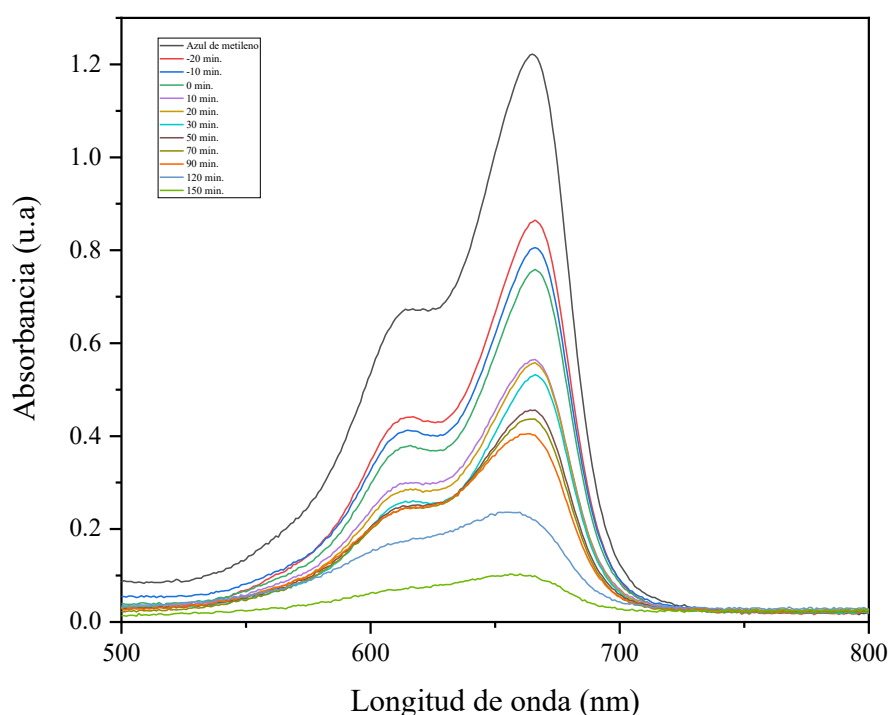


Figura 57. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO₂-600°C.

La Figura 4.22 muestra los espectros UV-Vis obtenidos durante la fotocátalisis, y se observa que el pico característico del azul de metileno (664 nm) disminuye rápidamente en los primeros 30–50 min, la separación entre curvas sucesivas es notablemente mayor que en las muestras de 60, 200 y 400 °C y la absorbancia residual al final del proceso es baja, indicando una degradación fuerte y sostenida.

Este comportamiento revela que el SnO₂ a 600 °C aprovecha de forma más eficiente los fotones UV, generando una mayor densidad de radicales oxidantes (OH, O₂⁻, HO₂), manteniendo una baja recombinación por su estructura altamente cristalina [6], [112].

Esto concuerda con los resultados de PL del Capítulo 3, donde la intensidad asociada a defectos profundos es la menor entre todas las muestras, indicando la presencia más baja de trampas electrónicas.

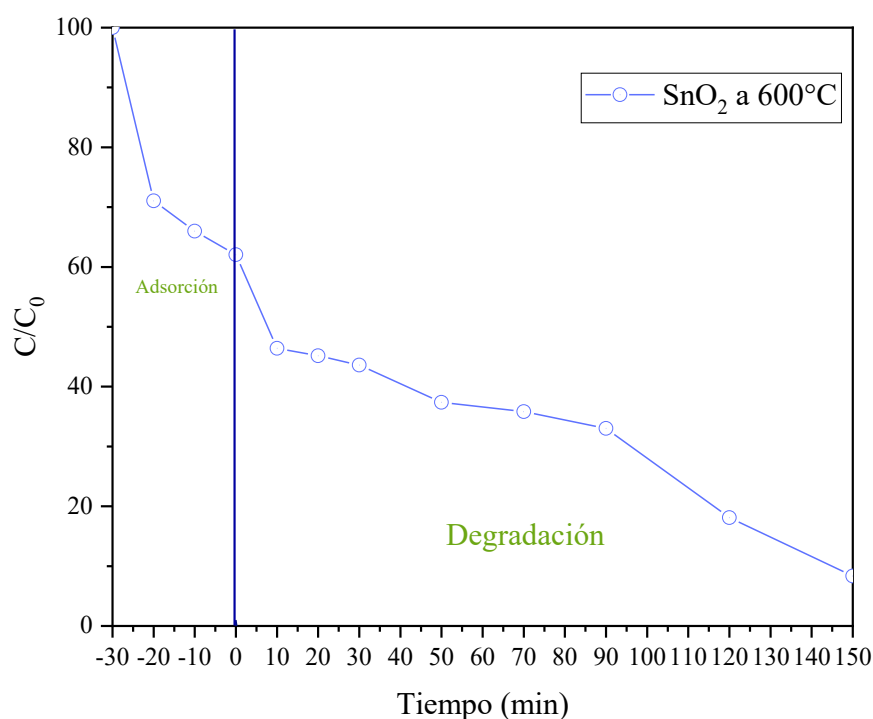


Figura 58. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO₂-600°C.

En esta etapa, la muestra a 600 °C mostró una adsorción inicial moderada, menor que en 60 °C y 200 °C, una ligera caída en la absorbancia inicial, comportamiento coherente con su superficie densa (confirmada por SEM).

La baja adsorción superficial implica que la remoción del contaminante ocurre principalmente por fotocatalisis, no por interacción fisicoquímica inicial.

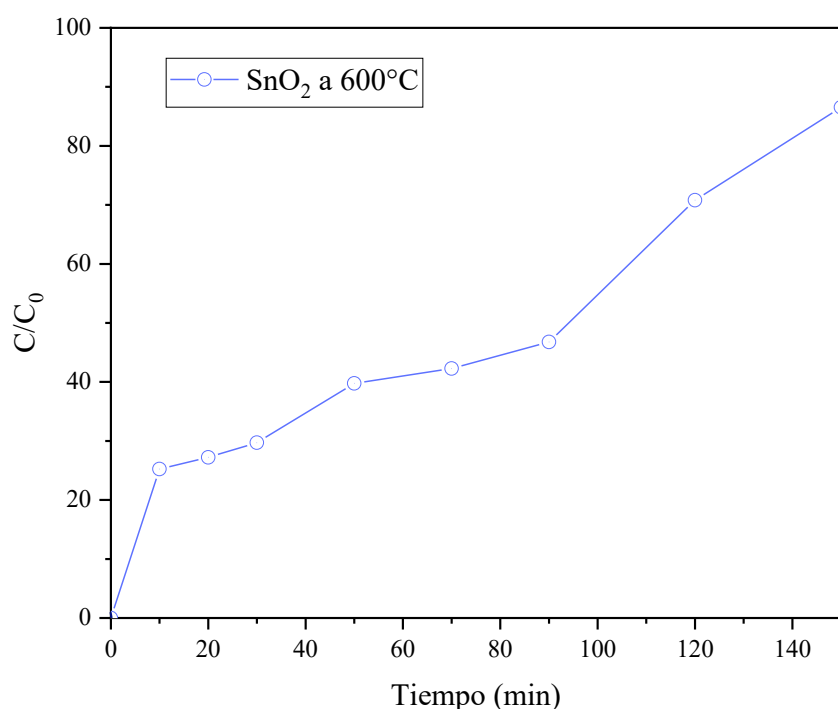


Figura 59. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-600°C.

La mayor degradación bajo UV entre todas las temperaturas, una curva de eficiencia progresiva y continua, una transición entre 90–150 min donde la degradación se acelera, debido a la acumulación de especies oxidantes y menor recombinación.

Aunque la eficiencia bajo UV no alcanza el 100 % logrado bajo luz solar, se mantiene como la más alta dentro del conjunto evaluado bajo UV.

Al igual que las otras muestras bajo UV, la de 600 °C presenta una cinética de orden cero, lo cual indica que la velocidad depende de la generación constante de ROS, que la recombinación está minimizada pero no completamente eliminada y que el proceso

está gobernado por la superficie activa del catalizador, no por la concentración del reactivo.

El hecho de que solo la fotocátalisis solar para esta misma muestra cambie a cinética de primer orden confirma que la luz UV genera menos ROS totales que la luz solar (debido a menor área irradiada y a un espectro limitado), a pesar de su alta cristalinidad, la eficiencia bajo UV está limitada por factores de flujo fotónico.

4.3 Fotocatálisis por irradiación Visible de las muestras sintetizadas por sol-gel.

4.3.1 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO_2 sintetizado a 60°C bajo lámpara de Halógeno.

En la irradiación con lámpara de halógeno, cuyo espectro se concentra en la región visible–infrarrojo (baja energía), se espera un comportamiento más limitado, ya que los fotones no alcanzan el band gap del SnO_2 , por lo que la activación del material depende casi por completo de defectos superficiales y procesos térmicos.

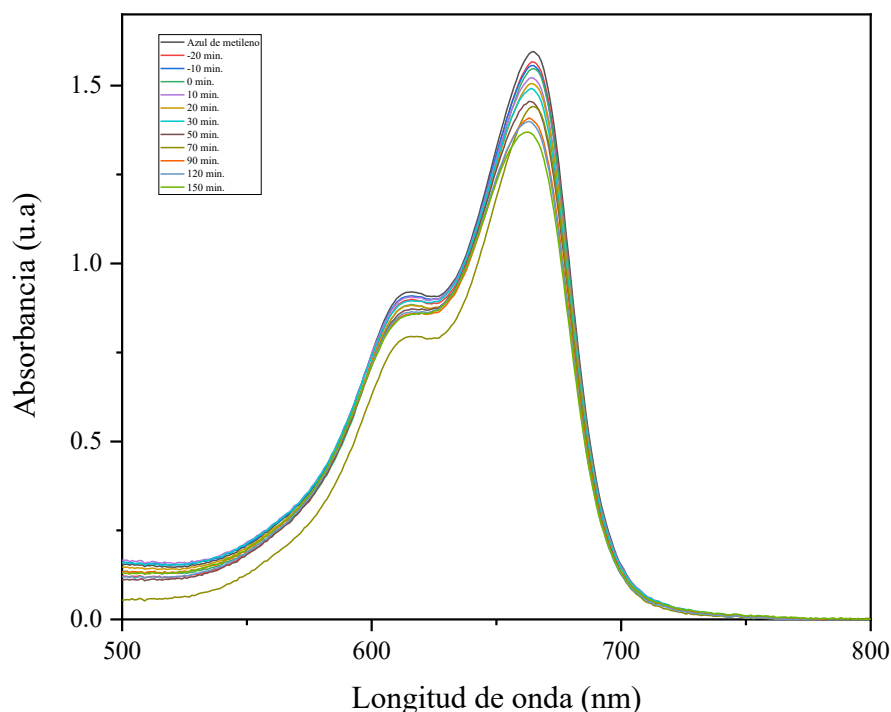


Figura 60. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO_2 - 60°C .

La Figura 4.25 muestra que el pico característico del AM en 664 nm disminuye muy lentamente, la separación entre curvas es mínima durante todo el proceso y la absorbancia residual es alta incluso en tiempos largos.

Este comportamiento confirma que bajo halógeno la muestra no es fotoactivada eficazmente, depende principalmente de adsorción más pequeña contribución termo-fotoquímica, y no genera suficientes especies oxidantes (OH , O_2^-).

Este resultado coincide con estudios donde semiconductores con band gap >3 eV muestran baja respuesta bajo iluminación visible-infraestructura, especialmente cuando presentan desorden estructural y alta recombinación [6], [99], [112].

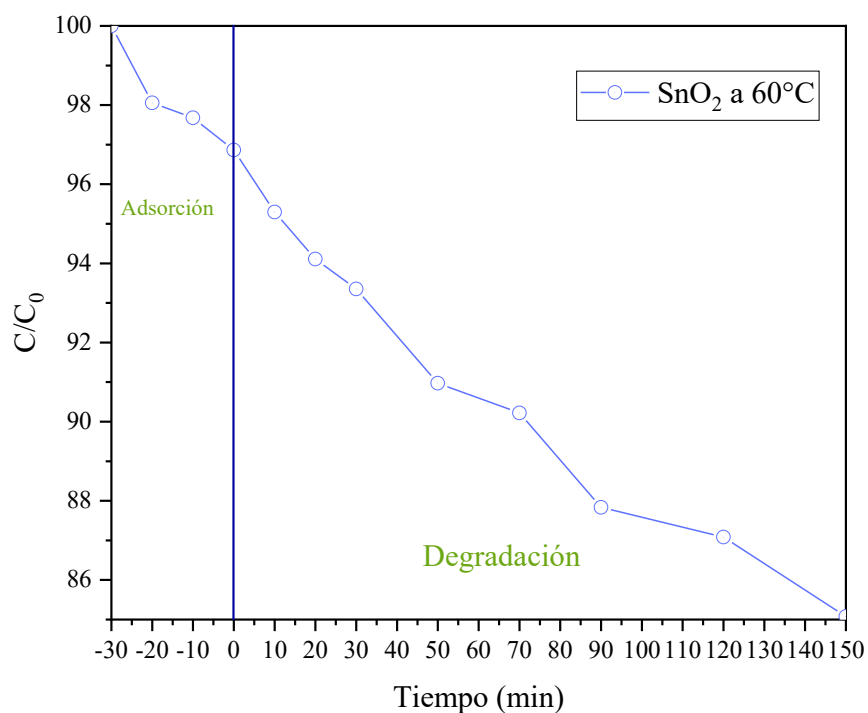


Figura 61. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 60°C .

Tal como se indicó en el Capítulo 2, la suspensión se mantuvo 30 min en oscuridad para evaluar la adsorción.

En esta etapa se observa una caída significativa de absorbancia, un comportamiento similar al observado en luz UV y una alta afinidad superficial hacia el AM debido al exceso de defectos superficiales.

Sin embargo, esta adsorción inicial no se traduce en una degradación eficiente durante la fase de iluminación.

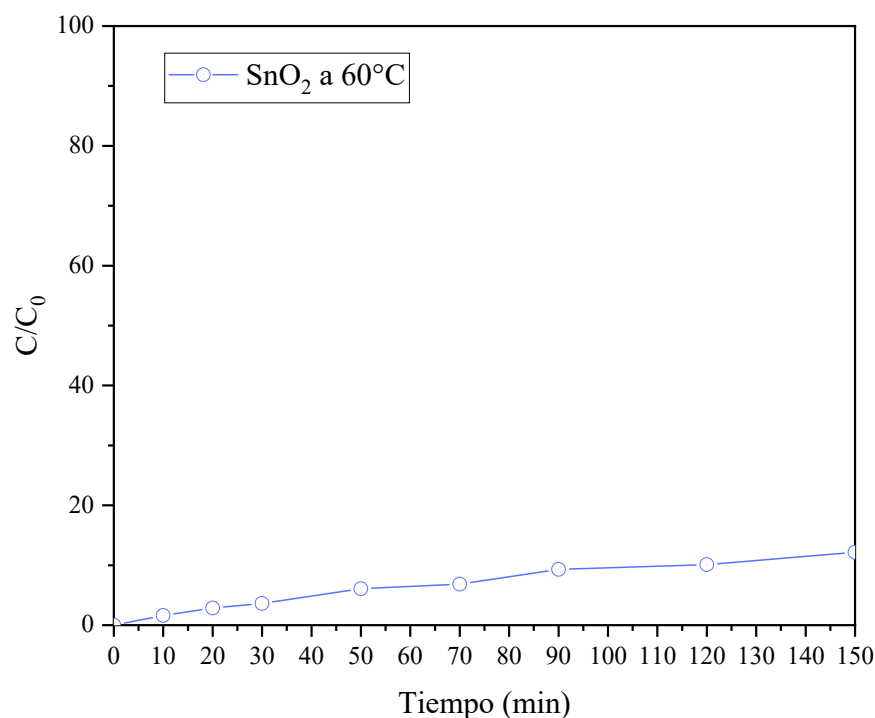


Figura 62. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-60°C.

Se observa que la degradación es muy baja comparada con solar o UV, el proceso parece estabilizarse después de los 90 min, y la eficiencia final (32 %) indica que la contribución fotoquímica es mínima.

La principal razón es que la lámpara de halógeno no emite energía suficiente para excitar el SnO₂ por encima de su band gap, por lo que la degradación depende únicamente de adsorción superficial, efectos térmicos locales y oxidación lenta por radicales generados en defectos superficiales.

4.3.2 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO₂ sintetizado a 200 °C bajo lámpara de Halógeno.

La muestra de SnO₂ calcinada a 200 °C presenta una cristalinidad mayor que la de 60 °C, pero aún conserva una fracción significativa de defectos estructurales, tal como se describió en el Capítulo 3 mediante DRX, SEM y PL . Esto la ubica en un estado intermedio entre la estructura amorfa (60 °C) y la altamente cristalina (400–600 °C). Bajo irradiación con lámpara de halógeno, cuyo espectro se concentra en la región visible–infrarroja y no aporta fotones suficientes para excitar directamente el SnO₂, la actividad fotocatalítica depende principalmente de procesos térmicos superficiales y de defectos preexistentes.

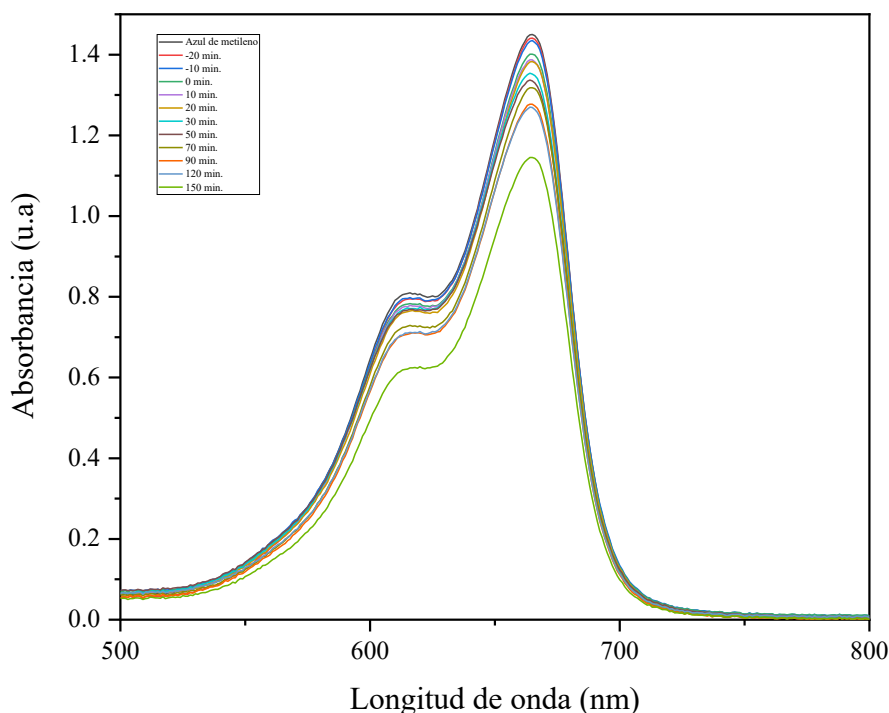


Figura 63. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocatálisis solar para SnO₂-200°C.

En la figura 4.28 se observa una disminución lenta y moderada del pico en 664 nm, un comportamiento más marcado que en la muestra a 60 °C, una separación más notoria entre espectros sucesivos, especialmente después de los 50 minutos, y una tendencia descendente sostenida, aunque limitada.

Esto indica que la muestra a 200 °C se ve levemente más activa que la de 60 °C bajo halógeno, gracias a su menor densidad de defectos profundos, reduciendo la recombinación prematura, su cristalinidad moderada permite una pequeña mejora en la movilidad de carga y una activación limitada de defectos superficiales que pueden generar pequeñas cantidades de ROS.

Sin embargo, como el espectro de la lámpara halógena no excita el SnO₂ por encima de su band gap, la verdadera fotoactivación sigue siendo baja, coincidiendo con la literatura sobre SnO₂ bajo luz visible [6], [112].

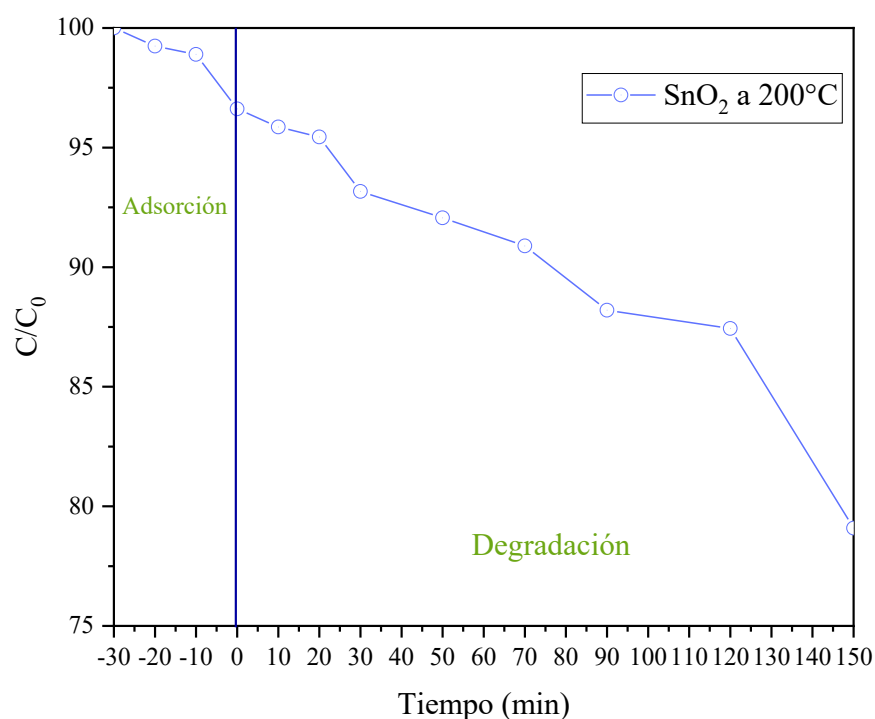


Figura 64. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO₂-200°C.

De acuerdo con el protocolo del Capítulo 2 , se mantuvo la muestra 30 minutos en oscuridad para cuantificar adsorción superficial.

Durante esta etapa se observa una caída de absorbancia moderada, menor que en 60 °C, un comportamiento asociable a un material menos poroso y con menor densidad de defectos superficiales, indicadores de que la mayor parte de la remoción posterior no se debe a adsorción, sino a procesos termo-fotoasistidos.

La adsorción en SnO_2 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ es reducida porque su superficie se encuentra parcialmente densificada debido al inicio de la sinterización, lo cual disminuye los sitios activos de captura.

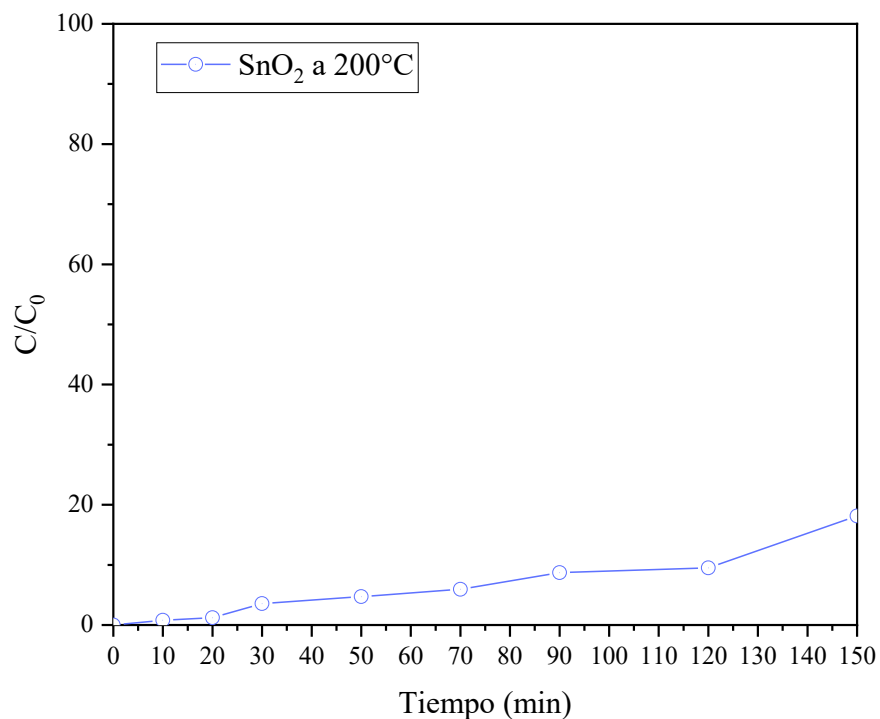


Figura 65. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Comparado con $60\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra a $200\text{ }^\circ\text{C}$ degrada más rápido y más profundamente, alcanza casi 45 % de degradación, mientras que $60\text{ }^\circ\text{C}$ solo llega a 32 %, el incremento entre 90–150 min es más pronunciado, indicando mayor eficiencia de oxidación termo-fotoinducida.

4.3.3 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO_2 sintetizado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ bajo lámpara de Halógeno.

El SnO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una cristalinidad significativamente mayor que las muestras de 60 y $200\text{ }^\circ\text{C}$, con un tamaño de cristalito más grande, menor concentración de defectos profundos y una superficie más densa y compacta.

Estas características suelen favorecer una mejor separación de cargas y menor recombinación, elementos esenciales para la fotocatálisis. Sin embargo, bajo

iluminación halógena rica en radiación visible e infrarroja, pero pobre en energía para excitar directamente el SnO_2 , la eficiencia está condicionada principalmente por procesos térmicos y por la contribución residual de defectos superficiales.

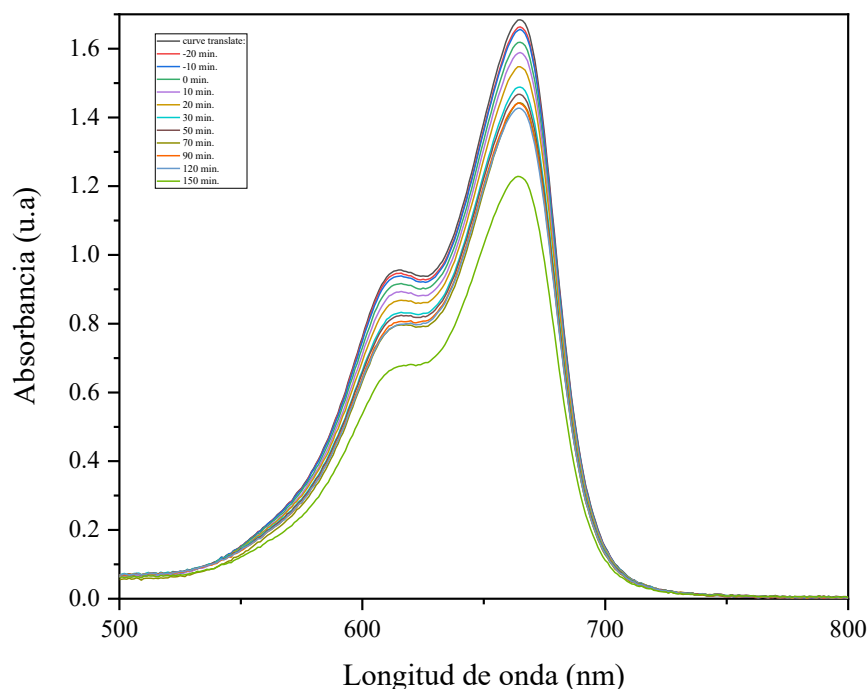


Figura 66. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocatalisis solar para SnO_2 -400°C.

La Figura 4.31 muestra una disminución lenta y moderada del pico de 664 nm, mayor separación entre curvas que en 60 y 200 °C, un descenso más pronunciado entre los 40 y 80 minutos, una degradación sostenida, pero limitada por la naturaleza de la fuente luminosa.

Este comportamiento indica que la muestra a 400 °C es más eficiente que 60 °C y 200 °C bajo halógeno, pero sigue dependiendo de mecanismos no fotoactivados (adsorción, energía térmica, defectos superficiales), ya que no alcanza su verdadero potencial fotocatalítico como ocurre con UV o solar.

La sinterización parcial y la menor presencia de defectos profundos reducen la recombinación prematura de cargas, pero la radiación halógena no aporta fotones suficientes para activar la transición de banda prohibida [6], [112] .

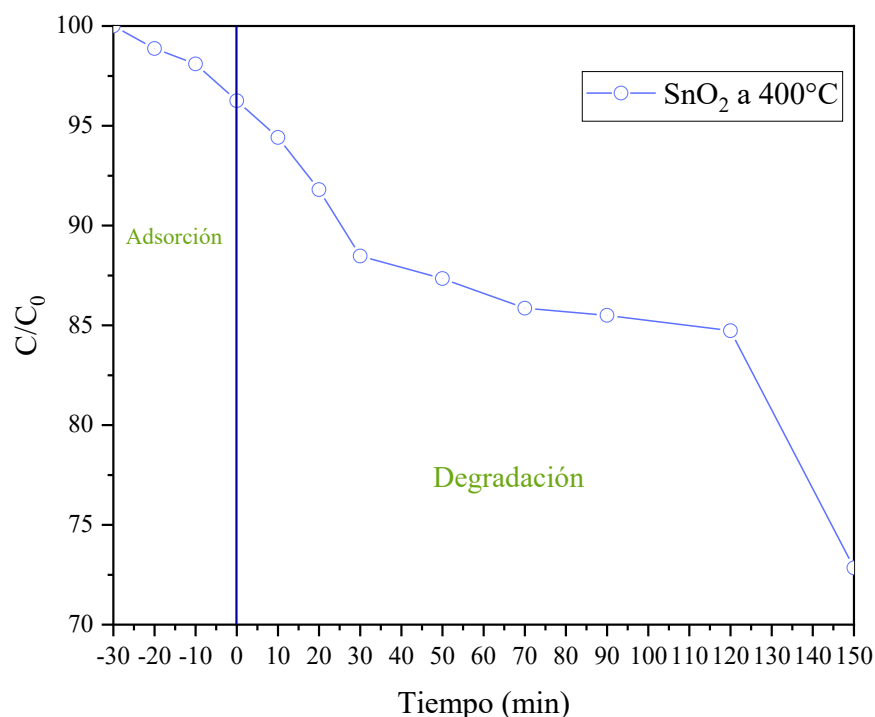


Figura 67. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 400°C .

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 2 , se realizó una etapa de 30 min en oscuridad para estudiar la adsorción.

Los resultados muestran una adsorción inicial baja a moderada menor que en 60°C y 200°C , que es coherente con la superficie más compacta observada por SEM.

Esto confirma que la degradación posterior se debe principalmente a procesos de oxidación termo-fotoasistidos y no a adsorción masiva sobre defectos superficiales.

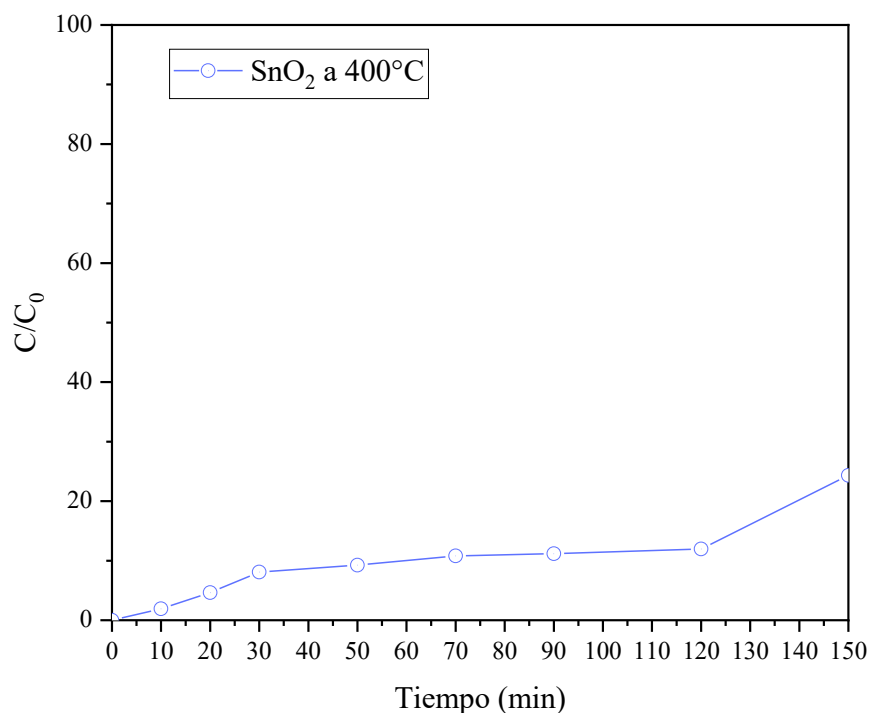


Figura 68. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 400°C .

El SnO_2 de 400°C presenta un desempeño significativamente mejor que las muestras de 60 y 200°C bajo halógeno, logra 48 % de degradación, casi igualando el desempeño del SnO_2 de 200°C bajo UV y entre los 120–150 min se observa la aceleración más marcada, señal de acumulación de especies oxidantes y activación térmica.

Sin embargo, la eficiencia sigue limitada por la baja energía de la lámpara de halógeno, que no permite fotogenerar suficientes pares e^-/h^+ .

La cinética es de orden cero, al igual que en las muestras 60 y 200°C y en todos los casos bajo halógeno.

4.3.3 Fotocatálisis de azul de metileno con SnO_2 sintetizado a 600°C bajo lámpara de Halógeno.

La muestra de SnO_2 calcinada a 600°C corresponde al material con la mayor cristalinidad, el mayor tamaño de cristalito y la menor densidad de defectos profundos. Bajo fuentes energéticas como la luz solar o la radiación UV, estas

características le permiten alcanzar la mayor eficiencia fotocatalítica del conjunto. Sin embargo, la lámpara de halógeno emite principalmente en el rango visible–infrarrojo, con energía insuficiente para excitar directamente el SnO_2 . Por ello, su actividad bajo halógeno depende casi totalmente de procesos térmicos y reacciones superficiales asistidas por defectos, y no de verdadera fotoactivación banda a banda.

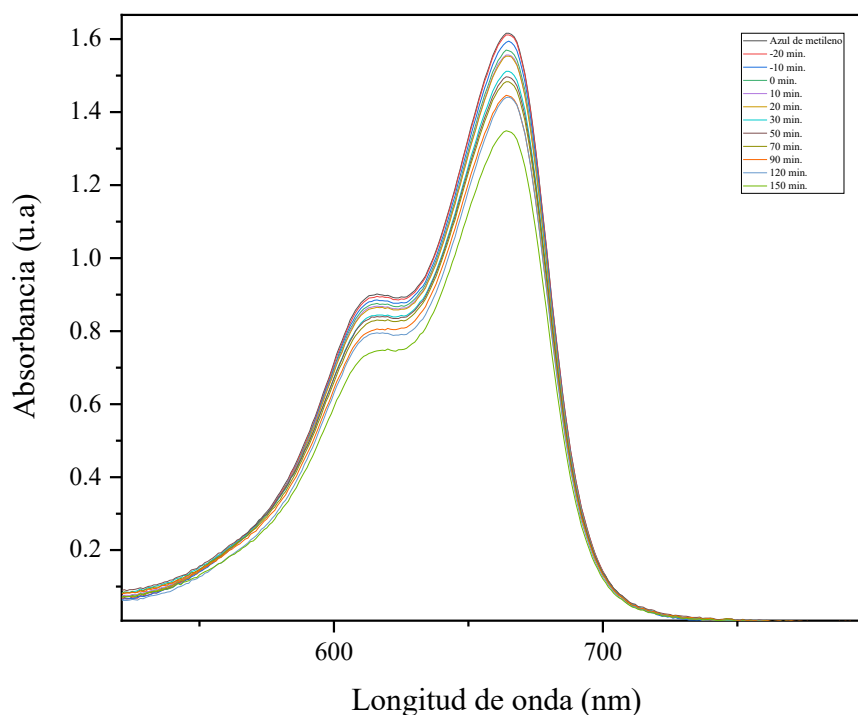


Figura 69. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocátalisis solar para SnO_2 -600°C.

La Figura 4.34 muestra El pico de 664 nm y como disminuye gradualmente, existe una disminución moderada y sostenida a lo largo del tiempo, la tendencia es clara pero lenta, sin evidencias de fotogeneración relevante.

Esto indica que, aunque la muestra de 600 °C es la más cristalina y ordenada la lámpara de halógeno no aporta energía suficiente para activar fotocatalíticamente el SnO_2 , la degradación observada proviene esencialmente de adsorción + oxidación térmicamente asistida más actividad residual de defectos superficiales, a eficiencia es mayor que en 60, 200 y 400 °C únicamente porque su estructura más ordenada facilita

una menor recombinación de electrones atrapados en defectos, permitiendo que los pocos procesos oxidativos disponibles ocurran más eficientemente [6], [99], [112].

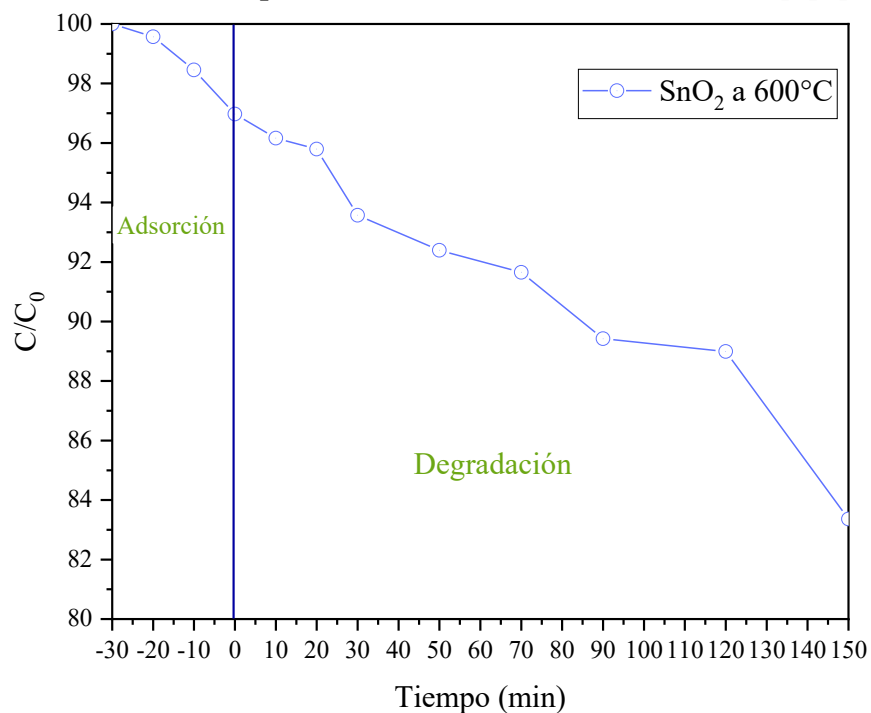


Figura 70. Gráfico de adsorción y degradación de AM vs tiempo para SnO_2 - 600°C .

Siguiendo el proceso conocido de adsorción, la muestra se mantuvo 30 minutos en oscuridad antes de la irradiación, observándose, una adsorción inicial moderada, menor que la de 60 y 200°C y un descenso estable en absorbancia

Esto confirma que la mayor parte de la remoción del AM ocurre durante la fase de iluminación, y no durante la etapa de adsorción previa.

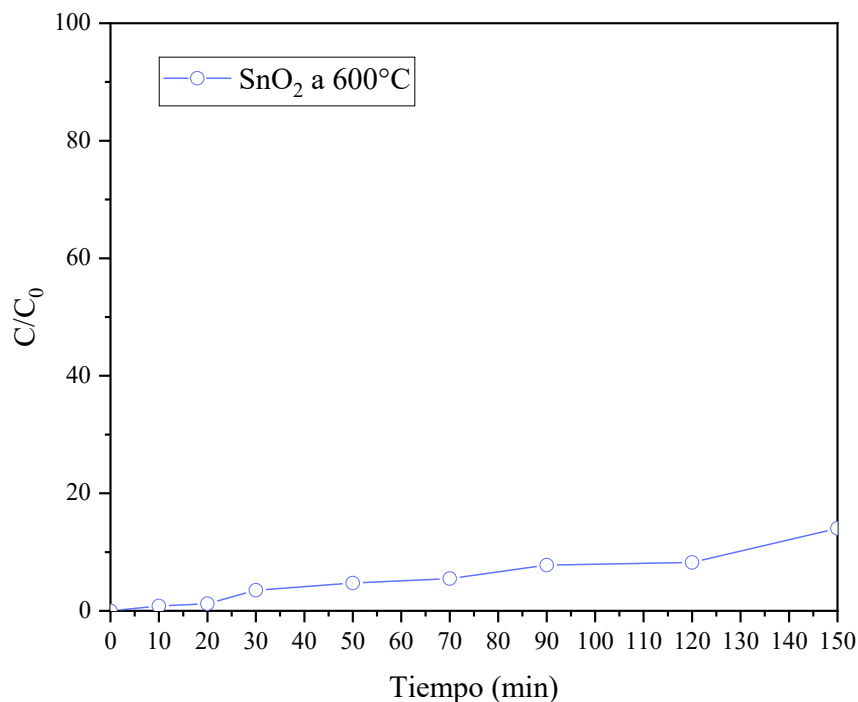


Figura 71. Gráfico de degradación de AM vs tiempo para SnO₂-600°C.

El SnO₂ a 600 °C presenta la degradación más alta bajo halógeno comparado con las demás muestras (60, 200 y 400 °C), Sin embargo, 43 % en 150 min es muy bajo respecto a la eficiencia que alcanza bajo luz solar (100 %) o UV (~78 %). La diferencia confirma que el factor limitante no es el material, sino la baja energía de la lámpara halógena, incapaz de excitar el semiconductor.

La cinética es nuevamente de orden cero, igual que en las demás muestras bajo halógeno indicando que la velocidad depende de procesos superficiales limitados, no existe fotoexcitación banda a banda, la formación de ROS es extremadamente baja y la degradación está regida por transferencia superficial y reacciones lentas inducidas por calentamiento.

El comportamiento coincide con lo observado para semiconductores de banda ancha bajo irradiación visible-IR [6], [112].

4.2 Fotocatálisis por irradiación solar para las muestras sintetizadas por coprecipitación.

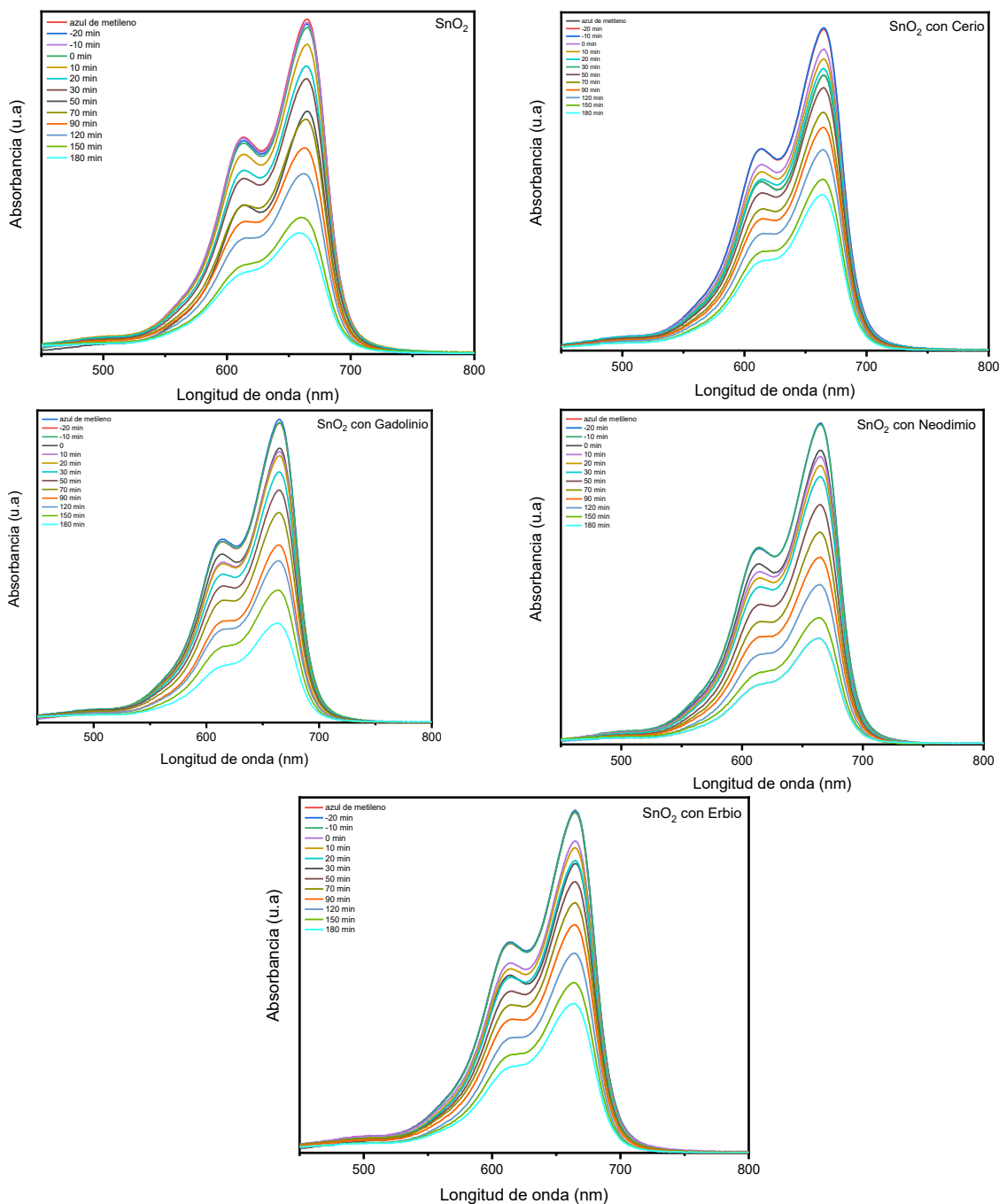


Figura 72. Espectros de Absorción de la degradación de AM por fotocatalisis solar para las muestras obtenidas por coprecipitación.

En la figura 4.37 observamos los espectros de Absorción obtenidos posterior a realizar fotocatalisis para las muestras obtenidas por el método de coprecipitación, en ellas podemos comparar el porcentaje de degradación obtenida en cada muestra, para la muestra SnO_2 se obtuvo una degradación máxima de 59%, la muestra SnO_2 con cerio obtuvo un 47%, SnO_2 con Erblio un 49%, SnO_2 con Gadolinio un 56%, SnO_2 con Neodimio un 61%.

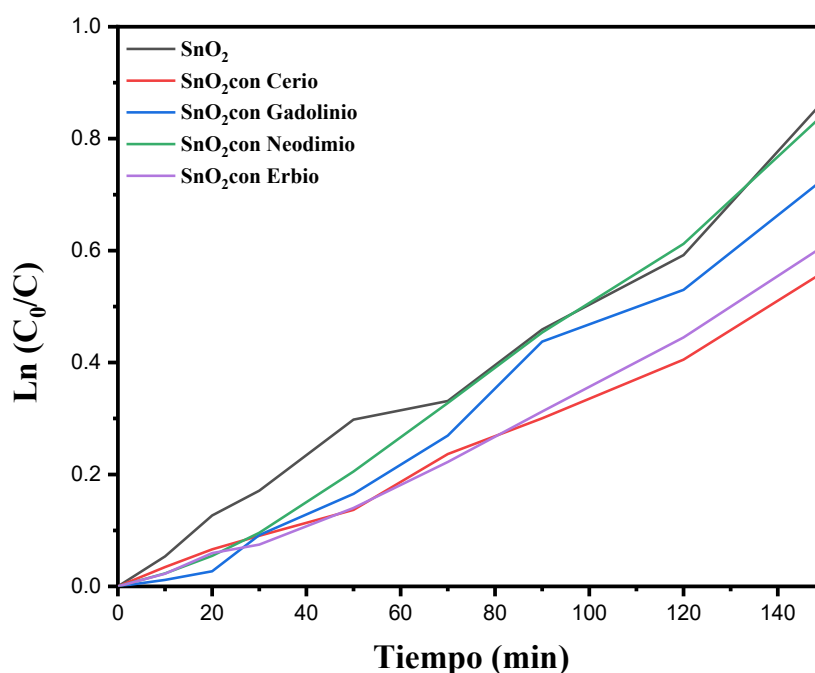


Figura 73. Gráfico $\text{Ln}(C_0/C)$ vs Tiempo.

En la Figura 4.38 se presenta la comparación del desempeño del SnO_2 y del SnO_2 dopado con diferentes tierras raras (Ce, Gd, Nd y Er). Todas las muestras muestran una tendencia creciente conforme avanza el proceso, lo que confirma la actividad fotocatalítica del material base. Sin embargo, la pendiente y el valor final alcanzado dependen claramente del dopante incorporado.

El SnO_2 dopado con neodimio (Nd) exhibe la mayor respuesta, seguido del material dopado con gadolinio (Gd), mientras que las muestras con erbio (Er) y cerio (Ce) presentan una mejora más moderada respecto al SnO_2 . Estas diferencias sugieren que

el tipo de ion dopante influye directamente en los procesos de generación, separación y transporte de pares electrón–hueco [6], [8], [74], [86], [100], [105], [109].

La mejora observada en los materiales dopados puede atribuirse a la introducción de niveles energéticos adicionales dentro de la banda prohibida del SnO_2 , asociados a los estados 4f de las tierras raras. Estos niveles actúan como centros de atrapamiento de carga, reduciendo la recombinación electrón–hueco y favoreciendo la formación de especies reactivas responsables del proceso fotocatalítico.

Desde un punto de vista electroquímico, la actividad fotocatalítica del SnO_2 puede analizarse considerando la posición de sus bandas de energía con respecto a los potenciales redox de las especies reactivas involucradas. La banda de conducción del SnO_2 se localiza típicamente alrededor de +0.1 a +0.3 V vs NHE, mientras que su banda de valencia se sitúa por encima de +3.5 V vs NHE, lo que confiere a los huecos fotogenerados un fuerte poder oxidante [8], [100].

En este contexto, los huecos en la banda de valencia poseen energía suficiente para oxidar moléculas de agua o iones hidroxilo y generar radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), considerados las especies más reactivas en la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, la posición relativamente positiva de la banda de conducción limita la reducción directa del oxígeno molecular a radical superóxido (O_2^-), favoreciendo procesos de recombinación.

La incorporación de tierras raras introduce niveles electrónicos intermedios asociados a los orbitales 4f, los cuales actúan como centros de atrapamiento de carga y facilitan rutas redox alternativas. Este efecto mejora la separación de cargas y prolonga la vida media de los electrones y huecos fotogenerados, lo que se traduce en una mayor formación de especies reactivas y un incremento en la eficiencia fotocatalítica observada experimentalmente [8], [100][13], [27], [106], [107], [108].

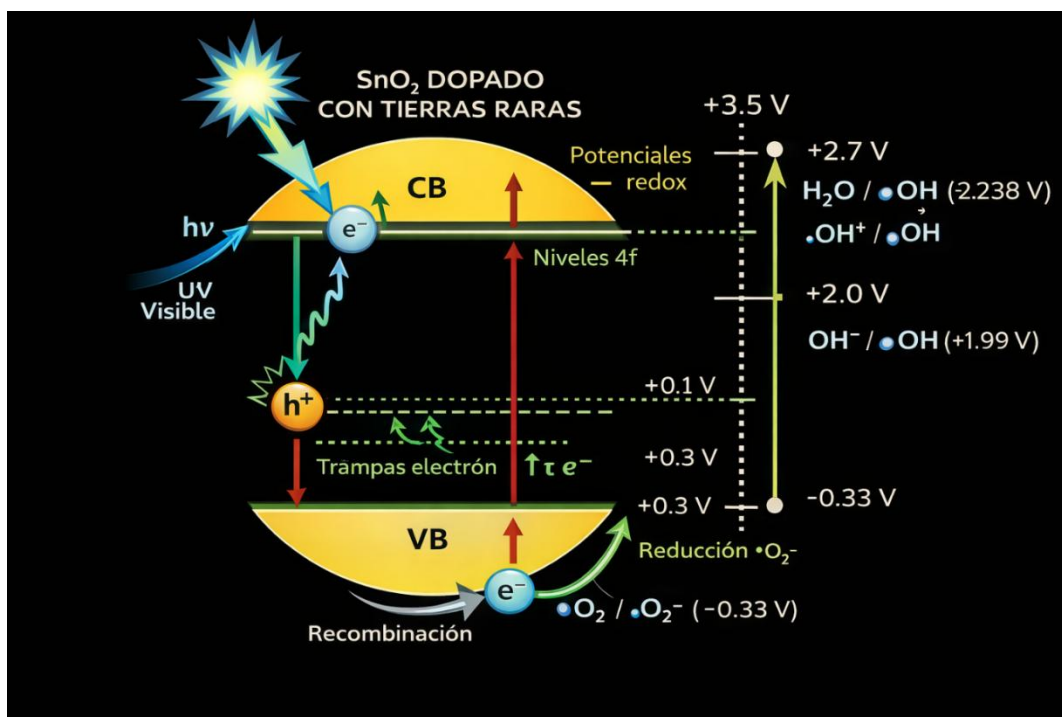


Figura 74. Mecanismo fotocatalítico propuesto para SnO_2 dopado con tierras raras basado en el alineamiento de bandas y potenciales redox, fuente: autoría propia.

En particular, el mayor desempeño del $\text{SnO}_2\text{:Nd}$ puede estar relacionado con una densidad óptima de defectos, principalmente vacancias de oxígeno, que favorecen la adsorción del contaminante y la transferencia de carga interfacial. En contraste, los dopantes como Ce y Er podrían inducir una concentración excesiva de defectos o centros recombinantes, limitando parcialmente la eficiencia fotocatalítica [13], [27], [106], [107], [108].

Asimismo, el comportamiento del SnO_2 puro, aunque activo, presenta una pendiente menor en comparación con los materiales dopados, lo que confirma que el dopaje con tierras raras es una estrategia efectiva para mejorar el rendimiento fotocatalítico del SnO_2 .



CONCLUSIONES

Conclusiones

El uso del agente estabilizante permitió controlar el crecimiento de partícula durante la síntesis por sol-gel, favoreciendo la formación de nanopartículas con distribución más homogénea y evitando una aglomeración excesiva. Por otro lado, el incremento en la temperatura de recocido promovió un aumento progresivo en el tamaño de cristalito y en el grado de cristalinidad, acompañado de una disminución en la densidad de defectos estructurales, en especial vacancias de oxígeno. Estas variaciones estructurales se reflejaron directamente en las propiedades ópticas, observándose cambios en la banda prohibida y en la intensidad de las emisiones de fotoluminiscencia, lo que confirma que el tratamiento térmico modula tanto el orden cristalino como los estados electrónicos dentro del band gap.

Si bien el SnO_2 posee un band gap amplio que favorece su activación bajo UV, los resultados mostraron que la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación solar y halógena no puede explicarse únicamente por la absorción óptica. La presencia de vacancias de oxígeno y otros defectos superficiales actúa como centros de atrapamiento de carga, facilitando la separación electrón-hueco y promoviendo la generación de especies reactivas de oxígeno ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$). Sin embargo, una concentración excesiva de defectos profundos puede favorecer la recombinación no radiativa. Por lo tanto, la eficiencia depende del equilibrio entre absorción y recombinación controlada por defectos.

Aunque a temperaturas bajas se favorece una mayor densidad de defectos y mayor área superficial, también incrementan la recombinación electrónica debido al desorden estructural. En contraste, el tratamiento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ produjo una mejora significativa en la cristalinidad, reducción de defectos profundos y una cinética de reacción más eficiente, manteniendo aún un tamaño nanométrico adecuado. Esto sugiere que la relación superficie-defectos debe optimizarse, ya que no necesariamente la mayor cantidad de defectos conduce a la mejor actividad fotocatalítica, sino aquella combinación que favorezca la separación de carga y la transferencia interfacial.

El dopaje con tierras raras introduce niveles electrónicos intermedios asociados a los orbitales 4f, lo que puede modificar las posiciones relativas de la banda de conducción y la banda de valencia respecto a los potenciales redox del agua y del oxígeno disuelto. Además, el radio iónico del dopante en comparación con el Sn^{4+} determina si la incorporación genera distorsiones reticulares, vacancias de oxígeno compensatorias o tensiones internas en la red cristalina. Estas modificaciones estructurales influyen directamente en la movilidad de carga, la generación de especies reactivas y el corrimiento hacia el rojo observado en el borde de absorción. No obstante, los resultados preliminares sugieren que es necesario optimizar parámetros como

concentración del dopante y tiempo de síntesis para controlar el tamaño de partícula y evitar la formación de centros recombinantes que limiten el desempeño fotocatalítico.

Trabajo a futuro

Aunque el estudio preliminar del dopaje con tierras raras mostró un corrimiento hacia el rojo y modificaciones en la estructura electrónica del SnO_2 , es necesario optimizar la concentración del dopante para evitar la formación de centros recombinantes que limiten la separación de cargas. En este sentido, se propone evaluar concentraciones molares controladas (por ejemplo, 0.5 %, 1 %, 3 % y 5 %), analizar la relación entre el radio iónico del dopante, la distorsión reticular inducida y la generación de vacancias de oxígeno, así como correlacionar de manera sistemática la concentración del dopante con el band gap, la intensidad de fotoluminiscencia y la eficiencia fotocatalítica. Este enfoque permitiría identificar la concentración óptima que maximice la actividad bajo irradiación solar sin comprometer la estabilidad estructural del material.

Para una aplicación real, es fundamental diseñar estrategias que faciliten la recuperación del fotocatalizador después del tratamiento del agua. Por ello, se propone inmovilizar las nanopartículas sobre soportes inertes como vidrio, sílica o sustratos cerámicos, así como evaluar su incorporación en forma de películas delgadas. Otra alternativa prometedora es la síntesis de materiales compuestos con fases magnéticas que permitan la separación por campo magnético. Estas estrategias reducirían la pérdida de material, mejorarían la reutilización y facilitarían su implementación en sistemas de tratamiento continuo.

Aunado a lo anterior, se recomienda realizar estudios de estabilidad mediante ciclos sucesivos de degradación (5–10 ciclos), acompañados de caracterización estructural posterior mediante DRX y SEM, con el fin de evaluar posibles cambios en cristalinidad, tamaño de partícula o morfología. Asimismo, se deberá monitorear la variación en la eficiencia fotocatalítica tras cada ciclo. La estabilidad química y estructural constituye un parámetro esencial para validar la viabilidad tecnológica del material.

Otra estrategia para mejorar la absorción en la región visible y favorecer la separación de cargas es el diseño de heterouniones tipo p–n. La formación de heteroestructuras permitiría mejorar la transferencia interfacial de electrones, reducir la recombinación electrón-hueco y ampliar la respuesta espectral del sistema, potenciando su desempeño bajo irradiación solar.

Finalmente, para validar el impacto ambiental del material, se propone evaluar su desempeño en efluentes textiles reales, analizando la influencia de variables como pH,

presencia de sales disueltas y materia orgánica. Asimismo, será necesario estudiar la cinética de degradación en condiciones no ideales, con el objetivo de determinar la eficiencia del SnO₂ en escenarios más complejos y cercanos a la realidad industrial.

Referencias Bibliográficas

- [1] M. Brañez Sánchez, "Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil," *Campus*, vol. 23, no. 26, pp. 129–143, Dec. 2018, doi: 10.24265/campus.2018.v23n26.03.
- [2] D. López-Rodríguez, B. Micó-Vicent, Á. Bonet-Aracil, and E. Bou-Belda, "Recuperación y reutilización de colorantes textiles Introducción."
- [3] S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," May 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [4] L. X. Nascimento, R. T. Araújo, and L. D. Giraldez Alvarez, "Contaminantes Orgánicos Emergentes: Impactos y Soluciones para la Salud Humana y el Medio Ambiente Persistent Organic Pollutants: Impacts and Solutions to Human Health and Environment Poluentes Orgânicos Emergentes: Impactos e Soluções para a Saúde Humana e o Meio Ambiente."
- [5] M. Kaur, D. Prasher, and R. Sharma, "Recent Developments on I and II Series Transition Elements DopeSnO₂ Nanoparticles and its Applications For Water Remediation Process: A Review," Jul. 01, 2022, *Iranian Environmental Mutagen Society*. doi: 10.22090/jwent.2022.02.007.
- [6] R. Ameta and S. C. Ameta, *PHOTOCATALYSIS Principles and Applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 20217.
- [7] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemannt, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," 1995.
- [8] A. M. Al-Hamdi, U. Rinner, and M. Sillanpää, "Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review," 2017, *Institution of Chemical Engineers*. doi: 10.1016/j.psep.2017.01.022.

- [9] F. Gu *et al.*, "Synthesis and luminescence properties of SnO₂ nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 372, no. 3–4, pp. 451–454, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0009-2614(03)00440-8.
- [10] A. Nouri and A. Fakhri, "Synthesis, characterization and photocatalytic applications of N-, S-, and C-doped SnO₂ nanoparticles under ultraviolet (UV) light illumination," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 138, pp. 563–568, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.11.075.
- [11] S. Matussin, M. H. Harunsani, A. L. Tan, and M. M. Khan, "Plant-Extract-Mediated SnO₂ Nanoparticles: Synthesis and Applications," Mar. 02, 2020, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06398.
- [12] S. Chakraborty, M. Roy, and R. Saha, "Cost-effective synthesis method of facile environment friendly SnO₂ nanoparticle for efficient photocatalytic degradation of water contaminating compound," *Water Science and Technology*, vol. 81, no. 3, pp. 508–517, Feb. 2020, doi: 10.2166/WST.2020.130.
- [13] A. B. Ali Baig, V. Rathinam, and J. Palaninathan, "Facile synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles with enhanced performance for photocatalytic degradation of organic dye," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 18, no. 1, pp. 13–27, Jan. 2021, doi: 10.1007/s13738-020-02000-2.
- [14] A. Bhattacharjee and M. Ahmaruzzaman, "A green approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application in the reduction of p-nitrophenol," *Mater. Lett.*, vol. 157, pp. 260–264, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.053.
- [15] S. Wu *et al.*, "Nd-doped SnO₂: Characterization and its gas sensing property," *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. SUPPL. 1, pp. 171–173, 2010, doi: 10.1016/S1002-0721(10)60313-4.
- [16] V. Agrahari, L. K. Gaur, M. C. Mathpal, and A. Agarwal, "Structural, optical and dilute magnetic semiconducting properties of Gd doped SnO₂ nanoparticles," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 12, pp. 8752–8762, 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.14358.
- [17] N. Srivastava and M. Mukhopadhyay, "Biosynthesis of SnO₂ nanoparticles using bacterium *erwinia herbicola* and their photocatalytic activity for degradation of dyes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 36, pp. 13971–13979, Sep. 2014, doi: 10.1021/ie5020052.
- [18] S. Shabna, S. S. J. Dhas, and C. S. Biju, "Potential progress in SnO₂ nanostructures for enhancing photocatalytic degradation of organic pollutants," Apr. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.catcom.2023.106642.
- [19] F. Carlos Vázquez, "Síntesis y Estudio del Óxido de Estaño Micro y Nanoestructurados," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, 2016.
- [20] M. C. Rosales Rera, "SÍNTESIS CONTROLADA DE SEMICONDUCTORES METAL-ÓXIDO NANOESTRUCTURADOS Y SU EFECTO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA," Universidad de Chile, 2020.

- [21] C. Augusto Jaramillo Páez and G. Taborda Ocampo, "LA FOTOCATÁLISIS: ASPECTOS FUNDAMENTALES PARA UNA BUENA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES," 2006.
- [22] P. Saldaña Fabela and M. A. Gómez Balandra, "CARACTERIZACIÓN DE FUENTES PUNTUALES DE CONTAMINACIÓN EN EL RIO ATOYAC," in *XXX Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Punta del Este, Uruguay: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Nov. 2006, pp. 1–7.
- [23] D. López-Rodríguez, B. Micó-Vicent, Á. Bonet-Aracil, and E. Bou-Belda, "Recuperación y reutilización de colorantes textiles Introducción."
- [24] A. Rubio Clemente, E. L. Chica Arrieta, and G. A. Peñuela Mesa, "Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes," *Revista Ambiente e Agua*, vol. 9, no. 3, pp. 445–458, Oct. 2013, doi: 10.4136/1980-993X.
- [25] Redacción, "Sector industrial, de los que más contaminan en México," La Silla Rota. Accessed: Feb. 09, 2026. [Online]. Available: <https://lasillarota.com/nacion/2019/4/22/sector-industrial-de-los-que-mas-contaminan-en-mexico-157087.html>
- [26] A. M. Al-Hamdi, M. Sillanpää, and J. Dutta, "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by rare earth-doped Snonanoparticles," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 14, pp. 5151–5159, 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8223-2.
- [27] X. Lian *et al.*, "Synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles and their acetone gas sensing properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 407, pp. 447–455, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.228.
- [28] Comisión Nacional del Agua, "Calidad del agua en México," Gobierno de México. Accessed: Feb. 09, 2026. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- [29] L. de J. Velázquez-Chávez, I. A. Ortiz-Sánchez, J. A. Chávez-Simental, G. A. Pámanes-Carrasco, A. Carrillo-Parra, and M. E. Pereda-Solís, "Influencia de la contaminación del agua y el suelo en el desarrollo agrícola nacional e internacional," *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 25, Sep. 2022, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2022.482.
- [30] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres, M. Díaz, and E. E. González, "Heavy metals contamination: implications for health and food safety," vol. 16, pp. 66–77, 2016.
- [31] S. Qasim, *Wastewater treatment plants. Planning, design, and operation*, 2nd ed. Boca Raton, Florida, U.S.A.: CRC Press, 2000. [Online]. Available: www.crcpress.com
- [32] Gobierno de México, "Instituto Mexicano de Tecnología del Agua." Accessed: Feb. 10, 2026. [Online]. Available: <https://www.gob.mx/imta>
- [33] M. Rodríguez Peña and C. E. Barrera Díaz, *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua*, 1 era. Toluca, Estado de México, México: Universidad Autónoma del Estado de México, 2020. Accessed: Feb. 10, 2026. [Online]. Available: <https://files01.core.ac.uk/download/pdf/344751791.pdf>

- [34] A. Liu, M. Zhu, and B. Dai, "A novel high-performance SnO₂ catalyst for oxidative desulfurization under mild conditions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 583, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117134.
- [35] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, "Metal oxides as photocatalysts," Sep. 01, 2015, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.jscs.2015.04.003.
- [36] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, 3rd ed. Wien Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2013. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8.
- [37] Gary. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Marcel Dekker, 2003.
- [38] Klaus. Ellmer, Andreas. Klein, and Bernd. Rech, *Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells*. Springer, 2008.
- [39] P. Chetri and A. Choudhury, "Investigation of optical properties of SnO₂ nanoparticles," *Physica E Low. Dimens. Syst. Nanostruct.*, vol. 47, pp. 257–263, 2013, doi: 10.1016/j.physe.2012.11.011.
- [40] N. C. Horti, M. D. Kamatagi, N. R. Patil, M. N. Wari, and S. R. Inamdar, "Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles: Effect of solvents," *Optik (Stuttg.)*, vol. 169, pp. 314–320, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.05.085.
- [41] J. Zhang and L. Gao, "Synthesis of SnO₂ nanoparticles by the sol-gel method from granulated tin," *Chem. Lett.*, vol. 32, no. 5, pp. 458–459, May 2003, doi: 10.1246/cl.2003.458.
- [42] F. A. Akgul *et al.*, "Structural and electronic properties of SnO₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 50–56, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.05.057.
- [43] F. R. Sensato, L. Gracia, A. Beltran, J. Andres, and E. Longo, "Structural and Electronic Properties of Lithiated SnO₂. A Periodic DFT," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 116, pp. 16127–16137, Feb. 2012, Accessed: Feb. 10, 2026. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Lourdes-Gracia/publication/263947654_Structural_and_Electronic_Properties_of_Lithiated_SnO2_A_Periodic_DFT_Study/links/63eba4274dcb750da75c224d/Structural-and-Electronic-Properties-of-Lithiated-SnO2-A-Periodic-DFT-Study.pdf
- [44] P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. L. Alves, and E. F. da Silva, "DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂," *Theor. Chem. Acc.*, vol. 126, no. 1, pp. 39–44, May 2010, doi: 10.1007/s00214-009-0672-3.
- [45] G. Singh and R. C. Singh, "Synthesis and characterization of Gd-doped SnO₂ nanostructures and their enhanced gas sensing properties," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 2, pp. 2350–2360, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.021.
- [46] Y. Zhao, Y. Li, X. Ren, F. Gao, and H. Zhao, "The effect of Eu doping on microstructure, morphology and methanal-sensing performance of highly ordered SnO₂ nanorods array," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 12, Dec. 2017, doi: 10.3390/nano7120410.

- [47] A. Bhattacharjee and M. Ahmaruzzaman, "A green and novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its exploitation as a catalyst in the degradation of methylene blue under solar radiation," *Mater. Lett.*, vol. 145, pp. 74–78, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.029.
- [48] R. Bargougui, A. Pichavant, J. F. Hochepped, M. H. Berger, A. Gadri, and S. Ammar, "Synthesis and characterization of SnO₂, TiO₂ and Ti_{0.5}Sn_{0.5}O₂ nanoparticles as efficient materials for photocatalytic activity," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 58, pp. 253–259, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.05.026.
- [49] K. Manikandan, S. Dhanuskodi, N. Maheswari, and G. Muralidharan, "SnO₂ nanoparticles for supercapacitor application," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., May 2016. doi: 10.1063/1.4947702.
- [50] P. S. Shewale, K. Ung Sim, Y. Bin Kim, J. H. Kim, A. V. Moholkar, and M. D. Uplane, "Structural and photoluminescence characterization of SnO₂: F thin films deposited by advanced spray pyrolysis technique at low substrate temperature," *J. Lumin.*, vol. 139, pp. 113–118, 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.01.021.
- [51] H. Xie *et al.*, "Solvothermal synthesis of highly crystalline SnO₂ nanoparticles for flexible perovskite solar cells application," *Mater. Lett.*, vol. 234, pp. 311–314, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.117.
- [52] M. N. Huda and G. Hashmi, "Fabrication, characterization and performance analysis of sol–gel dip coated SnO₂ thin film," *Discov. Mater.*, vol. 5, no. 1, Dec. 2025, doi: 10.1007/s43939-025-00186-x.
- [53] M. V Arularasu *et al.*, "Structural, Optical, Morphological and Microbial Studies on SnO₂ Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 5, pp. 3511–3517, Nov. 2017, doi: 10.1166/jnn.2018.14658.
- [54] G. Allaedini, S. M. Tasirin, M. Z. Meor Talib, P. Aminayi, and I. Puspasari, "Comparative Study on the Microstructure and Photoluminescence Properties of SnO₂ Nano Particles Prepared by Different Methods," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 719–720, pp. 132–136, Jan. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.719-720.132.
- [55] D. Bokov *et al.*, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," 2021, *John Wiley and Sons Ltd*. doi: 10.1155/2021/5102014.
- [56] H. Khallaf *et al.*, "Chemical bath deposition of SnO₂ and Cd₂SnO₄ thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 16, pp. 6069–6074, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.03.004.
- [57] N. Rajput, "METHODS OF PREPARATION OF NANOPARTICLES-A REVIEW," 2015.
- [58] Y. S. Lin and S. G. Deng, "Sol-gel preparation of nanostructured adsorbents," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 120 A, pp. 653–686, 1999, doi: 10.1016/S0167-2991(99)80568-0.
- [59] "2. EL proceso sol-gel 2.1 Generalidades."

- [60] G. H. Patel *et al.*, “Sol-gel synthesis and thermal characterization of SnO₂ nanoparticles,” *Physica B Condens. Matter*, vol. 613, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.physb.2021.412987.
- [61] F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, “Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 24, pp. 8119–8123, Jun. 2004, doi: 10.1021/jp036741e.
- [62] J. Pan, H. Shen, and S. Mathur, “One-dimensional SnO₂ nanostructures: Synthesis and applications,” 2012. doi: 10.1155/2012/917320.
- [63] F. Kong *et al.*, “The preparation and gas sensitivity study of polythiophene/SnO₂ composites,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 150, no. 1, pp. 6–11, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.mseb.2008.01.003.
- [64] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, “Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6873–6890, Nov. 2010, doi: 10.1021/cr900289f.
- [65] E. O. Igbinovia and P. A. Ilenikhena, “Improved chemical deposition and thermal emittance of tin (iv) oxide (SnO₂) thin films for photothermal conversion of solar energy and possible applications,” 2010. [Online]. Available: <http://www.academicjournals.org/IJPS>
- [66] S. A. Jasim, N. M. L. Al Maimuri, A. Hashim, M. H. Abbas, A. Hadi, and H. Ibrahim, “Fabrication and Enhancing the Features of Chitosan/SnO₂-ZnO Nanocomposites Films for Optoelectronics and Biological Applications,” *Trends in Sciences*, vol. 22, no. 10, Oct. 2025, doi: 10.48048/tis.2025.10534.
- [67] L. Xi, D. Qian, X. Tang, and C. Chen, “High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 2–3, pp. 232–236, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.09.023.
- [68] S. Sagadevan and J. Podder, “Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline SnO₂ Thin Films Synthesized by Chemical Bath Deposition Method,” *Soft Nanoscience Letters*, vol. 05, no. 04, pp. 55–64, 2015, doi: 10.4236/snl.2015.54007.
- [69] J. Pal and P. Chauhan, “Structural and optical characterization of tin dioxide nanoparticles prepared by a surfactant mediated method,” *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 12, pp. 1512–1516, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.matchar.2009.08.007.
- [70] T. R. Giraldi, M. T. Escote, A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela, “Transport and sensors properties of nanostructured antimony-doped tin oxide films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2678–2685, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.06.025.
- [71] C. E. Benouis *et al.*, “The low resistive and transparent Al-doped SnO₂ films: P-type conductivity, nanostructures and photoluminescence,” *J. Alloys Compd.*, vol. 603, pp. 213–223, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.046.

- [72] P. Manjunathan and G. V. Shanbhag, "Application of tin oxide-based materials in catalysis," in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, pp. 519–553. doi: 10.1016/b978-0-12-815924-8.00018-9.
- [73] C. M. Aldao, "Surface and interface electronic properties of tin oxide," in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, pp. 101–132. doi: 10.1016/b978-0-12-815924-8.00005-0.
- [74] F. Guadalupe, L. Estrada, and A. L. Flores, "“SÍNTESIS ASISTIDA CON MICROONDAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO DECORADO CON NÍQUEL PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO,”" Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México, 2020. Accessed: Feb. 10, 2026. [Online]. Available: <https://repositorioinstitucional.buap.mx/server/api/core/bitstreams/00ac0530-826d-41c0-b310-cda4258b860b/content>
- [75] F. De, I. Química, S. De, N. De, and Ó. De Estaño, "“EL MÉTODO SOL GEL APLICADO EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO,”" 2023.
- [76] C. de J. Alarcón Hernández, "Análisis de la síntesis química y verde de nanopartículas de óxidos metálicos: ventajas y desventajas," Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, Santa María de Tonantzintla, Puebla, 2022.
- [77] K. Cruz Martínez, "“Síntesis de ZnO por microondas para aplicarlo como fotocatalizador,”" Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México, 2021.
- [78] F. De, I. Química, S. De, N. De, and Ó. De Estaño, "BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA "EL MÉTODO SOL GEL APLICADO EN LA,"" 2023.
- [79] "Investigaciones sobre las propiedades ópticas de películas de óxido de estaño no dopadas, dopadas con flúor y antimonio".
- [80] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems."
- [81] D. Gordon. Arnold, T. L. . Beauchamp, and N. E. . Bowie, *Ethical theory and business*. Pearson Education Limited, 2014.
- [82] A. Alfredo Mosquera Lozano, J. Arana Varela, and J. Enrique Rodríguez Páez, "Revista Facultad de Ingeniería N. o 39," Marzo, 2007.
- [83] A. R. Razeghizadeh, I. Kazeminezhad, L. Zalaghi, and V. Rafee, "Effects of Sol concentration on the structural and optical properties of SnO 2 Nanoparticle."
- [84] W. Matysiak, T. Tański, W. Smok, and O. Polishchuk, "Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO2 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-71383-2.
- [85] W. Matysiak, T. Tański, W. Smok, and O. Polishchuk, "Synthesis of hybrid amorphous/crystalline SnO2 1D nanostructures: investigation of morphology, structure and optical properties," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-71383-2.

- [86] A. Abdolazadeh Ziabari and F. E. Ghodsi, "Influence of Cu doping and post-heat treatment on the microstructure, optical properties and photoluminescence features of sol-gel derived nanostructured CdS thin films," *J. Lumin.*, vol. 141, pp. 121–129, 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.03.029.
- [87] J. Josun, P. Sharma, and V. K. Garg, "Controlled Crystallinity of SnO₂ Nanoparticles Through Solvent Engineering and Thermal Treatment." [Online]. Available: <https://www.theaspd.com/ijes.php>
- [88] A. Kar, S. Kundu, and A. Patra, "Surface defect-related luminescence properties of SnO₂ nanorods and nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 1, pp. 118–124, Jan. 2011, doi: 10.1021/jp110313b.
- [89] A. Kumar, A. Patil, and V. S. Mannur, "SnO₂ Nanoparticles in Cancer Therapy: Advancing Nanotechnology at the Interface of Innovation and Application."
- [90] G. Blattner, C. Klingshirn, and R. Helbig, "IMPURITY TRANSITIONS IN THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF SnO₂," Pergammn Press Ltd, 1980.
- [91] M. A. Z. G. Sial, M. Iqbal, Z. Siddique, M. A. Nadeem, M. Ishaq, and A. Iqbal, "Synthesis and time-resolved photoluminescence of SnO₂ nanorods," *J. Mol. Struct.*, vol. 1144, pp. 355–359, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.05.067.
- [92] L. C. Nehru, V. Swaminathan, and C. Sanjeeviraja, "Photoluminescence Studies on Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Optoelectronic Devices," *American Journal of Materials Science*, vol. 2, no. 2, pp. 6–10, Aug. 2012, doi: 10.5923/j.materials.20120202.02.
- [93] M. A. Mäki-Jaskari and T. T. Rantala, "Theoretical study of oxygen-deficient (formula presented) surfaces," *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 24, pp. 1–8, 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.65.245428.
- [94] C. H. Shek, G. M. Lin, and J. K. L. Lai, "EFFECT OF OXYGEN DEFICIENCY ON THE RAMAN SPECTRA AND HYPERFINE INTERACTIONS OF NANOMETER SnO₂," 1999.
- [95] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003. doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [96] V. Sharma, "Optical properties of tin oxide nanomaterials," in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, pp. 61–99. doi: 10.1016/b978-0-12-815924-8.00004-9.
- [97] P. Muhammed Shafi and A. Chandra Bose, "Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 5, May 2015, doi: 10.1063/1.4921452.
- [98] G. Zhang, C. Xie, S. Zhang, S. Zhang, and Y. Xiong, "Defect chemistry of the metal cation defects in the p- and n-doped SnO₂ nanocrystalline films," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 31, pp. 18097–18109, Aug. 2014, doi: 10.1021/jp503059e.
- [99] V. Kumar *et al.*, "The role of surface and deep-level defects on the emission of tin oxide quantum dots," *J. Nanotechnol.*, vol. 25, 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/13/135701.

- [100] A. V. Emeline, G. V. Kataeva, V. K. Ryabchuk, and N. Serpone, "Photostimulated generation of defects and surface reactions on a series of wide band gap metal-oxide solids," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 43, pp. 9190–9199, Oct. 1999, doi: 10.1021/jp990664z.
- [101] P. S. Shajira, M. J. Bushiri, B. B. Nair, and V. G. Prabhu, "Energy band structure investigation of blue and green light emitting Mg doped SnO₂ nanostructures synthesized by combustion method," *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 425–429, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.07.073.
- [102] C. Chen, W. Zhang, Y. Li, and C. Cai, "Defect-related optical bandgap narrowing and visible photoluminescence of hydrothermal-derived SnO₂ nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 24, pp. 18603–18609, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7809-2.
- [103] M. Nirmal and L. Brus, "Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals," 1999, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/ar9700320.
- [104] J. Zuo *et al.*, "Study of the Raman spectrum of nanometer SnO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1835–1836, 1994, doi: 10.1063/1.356348.
- [105] E. A. Morais *et al.*, "Electro-optical properties of Er-doped SnO₂ thin films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1857–1860, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00515-6.
- [106] E. A. Morais and L. V. A. Scalvi, "Electron trapping of laser-induced carriers in Er-doped SnO₂ thin films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3803–3806, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.037.
- [107] G. Singh, Virpal, and R. C. Singh, "Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 282, pp. 373–383, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.11.086.
- [108] G. Singh, Virpal, and R. C. Singh, "Highly sensitive gas sensor based on Er-doped SnO₂ nanostructures and its temperature dependent selectivity towards hydrogen and ethanol," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 282, pp. 373–383, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2018.11.086.
- [109] L. P. Ravaro, A. Tabata, J. B. B. Oliveira, and L. V. A. Scalvi, "Raman and photoluminescence of Er³⁺-doped SnO₂ obtained via the sol-gel technique from solutions with distinct pH," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 33, no. 1, pp. 66–70, 2010, doi: 10.1016/j.optmat.2010.08.001.
- [110] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, A. Szwajca, A. Sarfraz, G. Genchev, and A. Erbe, "Detection of intra-band gap defects states in spin-coated sol-gel SnO_x nanolayers by photoelectron spectroscopies," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 51, no. 31, Jul. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aac3a.
- [111] W. Zhou, J. Wang, T. Tanabe, H. Abe, and N. Umezawa, "Photocatalysis and hydrogen production from water solution," in *Tin Oxide Materials*, Elsevier, 2020, pp. 555–577. doi: 10.1016/b978-0-12-815924-8.00019-0.
- [112] I. Khan *et al.*, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," Jan. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/w14020242.

