



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 DOPADAS CON
HIERRO Y SU EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN
DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO**

Tesis presentada al

Colegio de Física

Como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA

por

Fernando Vázquez Morales

Asesorado por

Dr. Umapada Pal (IFUAP)

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas (FCFM)

Puebla, Pue.

Abril de 2025

Título: Síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopadas con hierro y su evaluación fotocatalítica en degradación de azul de metileno

Estudiante: Fernando Vázquez Morales

Comité

Dr. Víctor Manuel Altúzar Aguilar
Presidente

Dr. Jaime Santoyo Salazar
Secretario

Dr. Martha Alicia Palomino Ovando
Vocal

Dr. Marcos Rodríguez Torres
suplente

Dr. Umapada Pal (IFUAP)
Asesor

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas (FCFM)
Asesor interno

Agradecimientos

Al Dr. Umapada Pal, por sus enseñanzas y dedicación, gracias al apoyo por el cual fue posible la realización de este documento. Por enseñarme a dar el mejor esfuerzo.

Al grupo de investigación del Dr. Umapada Pal, a la Dr. Alba arenas, y a todos sus estudiantes con los que tuve la fortuna de coincidir por su apoyo y compañerismo, por siempre ayudarme a resolver mis dudas, orientarme en el laboratorio y hacer más amenos mis días de trabajo, sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

Al Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas, por su tiempo y apoyo en la realización de este trabajo, siempre con amabilidad y disposición de ayudarme y orientarme en todo lo que necesité.

A mis padres por haberme dado las herramientas necesarias para llegar hasta este punto de mi trayectoria académica, por todos los sacrificios que ha significado para ellos procurar mi realización en cada aspecto de mi vida, por siempre esforzarse en sacar el mayor provecho de sus experiencias para guiarme y sobre todo por su amor incondicional. A mis hermanos que siempre me inspiraron para seguir adelante.

Al Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por la infraestructura que permitió el desarrollo de este trabajo. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca de asistente de investigador nivel III del SIN.

ÍNDICE

Resumen.....	V
Objetivo	VI
Introducción.....	VII
Capítulo 1 - Antecedentes y generalidades	1
1.1. Dióxido de titanio TiO_2	1
1.2. Mecanismo fotocatalítico en nanopartículas de TiO_2	4
1.3. TiO_2 dopado con Fe.....	5
1.4. Azul de metileno.....	6
1.5. Catálisis tipo Foto-Fenton.....	8
Capítulo 2 - Procedimientos experimentales.....	10
2.1. Síntesis	10
2.1.1. Síntesis de TiO_2	10
2.1.2. Síntesis de TiO_2 dopado con hierro	11
2.2. Evaluación catalítica de las nanopartículas $\text{TiO}_2\text{:Fe}$	13
Capítulo 3 - Técnicas de Caracterización	15
3.1. Difracción de Rayos X	15
3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	18
3.3. Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS)	20
3.4. Espectroscopia UV-Vis	21
3.4.1. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	22
3.4.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis	25
Capítulo 4 - Resultados y discusión.....	27
4.1. Caracterización morfológica y composicional de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ por SEM y EDS.....	27
4.2. Caracterización estructural de las nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ por espectroscopia de difracción de rayos X	31
4.3. Caracterización óptica de las nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ por espectroscopia de reflectancia difusa.....	36
4.4. Evaluación catalítica de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$	40

4.4.1.	Fotodegradación de MB con nanopartículas $\text{TiO}_2\text{:Fe}$	41
4.4.2.	Degradación de MB con nanopartículas $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ y H_2O_2	44
4.4.3.	Fotodegradación de MB con nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ y H_2O_2	46
Capítulo 5 – Conclusiones		49
Apéndice.....		51
Referencias		52

Resumen

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) prístino y dopadas con hierro en porcentajes molares nominales del 1%, 4% y 8%, mediante irradiación microondas. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante diversas técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Los resultados de XRD confirmaron la presencia de la fase cristalina anatasa en todas las muestras, y en la muestra dopada al 8% se identificó una fase adicional de pseudorutilo. Las nanopartículas presentaron una morfología cuasiesférica con diámetros promedio de entre 147 ± 32 nm y 207 ± 38 nm. Además, el tamaño promedio del cristal obtenido disminuyó al aumentar la concentración de hierro. La incorporación de hierro produjo un corrimiento de la absorción hacia la región visible, reduciendo la energía de banda prohibida desde 3.21 eV (TiO_2 prístino) hasta 2.69 eV para la muestra dopada al 8%. Para evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas, se realizaron tres pruebas de degradación de azul de metileno, bajo luz visible, y con o sin la adición de peróxido de hidrógeno. Los resultados demostraron que la muestra de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ dopada al 1% fue la más eficiente, alcanzando una degradación del 96% de la concentración inicial de azul de metileno en presencia de peróxido de hidrógeno bajo luz visible.

Objetivo

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de TiO_2 y nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro ($\text{TiO}_2:\text{Fe}$) mediante irradiación microondas para su evaluación fotocatalítica en la degradación del tinte orgánico azul de metileno.

Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de TiO_2 por el método de irradiación microondas.
2. Sintetizar nanopartículas de TiO_2 dopadas con diferentes porcentajes de hierro (1, 4, y 8 % molar), utilizando nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como precursor de Fe.
3. Evaluar propiedades estructurales y morfológicas de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas, utilizando difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).
4. Caracterizar ópticamente las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas, utilizando espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).
5. Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ en la degradación del colorante azul de metileno bajo exposición a luz visible.
6. Evaluación fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ en la degradación del colorante azul de metileno en exposición a luz visible y peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

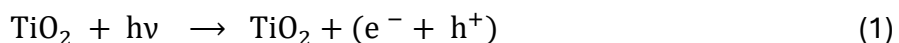
Introducción

Los residuos generados por el ser humano representan un gran problema para el medio ambiente, ya que algunas sustancias, que no se encuentran normalmente en la superficie terrestre, afectan a los ecosistemas y, en general, también al ser humano. Por esta razón, la descontaminación de cuerpos de agua de residuos como microplásticos, colorantes orgánicos y agroquímicos es esencial para proteger nuestros ecosistemas. Los colorantes orgánicos sintéticos utilizados en la industria alimentaria, textil, farmacéutica, de pinturas, entre otras, presentan problemas serios de contaminación debido a su resistencia a la degradación con la luz y los agentes oxidantes [1]. La descontaminación de aguas residuales es un tema importante de investigación para evitar que estos tintes se incorporen a cuerpos de agua como ríos y océanos. Además, la falta de regulación gubernamental y la alta demanda de estos productos en las industrias agravan el problema [2].

Uno de los tintes más consumidos por la industria es el azul de metileno (MB, por sus siglas en inglés, *Methylene Blue*). Su amplio uso, junto con su alta estabilidad química, lo convierte en un contaminante persistente en el medio ambiente [3]. Existen diferentes procesos para el saneamiento y tratamiento de aguas residuales, tales como la adsorción de contaminantes, la filtración por membrana, la coagulación-floculación, y la centrifugación, entre otros. Estos procesos han sido investigados ampliamente en las últimas décadas; sin embargo, una de las estrategias de descontaminación más viables y estudiadas es la degradación fotocatalítica de tintes orgánicos, debido a sus ventajas, como el uso de fuentes renovables como la luz solar, la degradación completa de los tintes y su alta eficiencia [4]. El proceso de oxidación-reducción fotocatalítica es una tecnología avanzada y económica que implica el uso de semiconductores como catalizadores en procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés, *Advanced Oxidation Processes*) en

catálisis heterogénea. Por otro lado, los nanomateriales son estructuras de dimensiones nanométricas (menores a 100 nm) en al menos una de sus dimensiones espaciales, caracterizadas por tener grandes áreas superficiales por gramo de material (decenas de m^2/gr). La incorporación de nanotecnología en la síntesis de fotocatalizadores ha permitido mejorar estos sistemas. El proceso de oxidación-reducción por fotodegradación usando nanocompuestos de dióxido de titanio (TiO_2) ha despertado gran interés entre los investigadores, dado que es un material semiconductor no tóxico, biocompatible y altamente estable [3,4]. El TiO_2 es un semiconductor que presenta tres fases cristalinas: rutilo, brookita y anatasa, siendo esta última la más eficiente en fotocátalisis, teniendo un ancho de banda indirecto de 3.2 eV [4-7].

El proceso de fotocátalisis inicia con la interacción de radiación electromagnética, en forma de luz visible o UV, cuya energía es igual o mayor al ancho de banda del catalizador. La absorción de un fotón provoca la transición de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor (ec. 1), lo que se le conoce como generación de par electrón-hueco, que luego se difunde hacia la superficie de las nanoestructuras.



Los huecos (h^+) en la banda de valencia generan radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) al reaccionar con moléculas de agua (H_2O), mientras que los electrones (e^-) en la banda de conducción producen radicales superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), al reaccionar con oxígeno molecular (O_2). Se ha demostrado que estos radicales libres son los principales agentes en la degradación del colorante MB. Por lo tanto, la investigación sobre la generación del par electrón-hueco es fundamental para optimizar las reacciones oxidación-reducción en procesos fotocatalíticos [4].

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener nanopartículas de TiO_2 , tales como la hidrotermal, sol-gel, CVD (por sus siglas en inglés, *Chemical Vapor Deposition*), evaporación por plasma, entre otros; cada uno aporta diferentes características morfológicas y cristalográficas a las nanoestructuras sintetizadas. Una desventaja de estos métodos es el largo tiempo de síntesis, lo que implica un alto consumo de energía. Un

método de síntesis que ha sido estudiado en años recientes es la irradiación microondas, ya que permite un calentamiento más uniforme durante la síntesis y alcanza las temperaturas necesarias en menor tiempo, lo que puede ahorrar tiempo y energía [4,5].

Entre las principales características que definen la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 se encuentran sus propiedades estructurales y ópticas, como la morfología, la cristalinidad, el ancho de banda prohibida y el rango de absorción de radiación electromagnética. El ancho de banda prohibida del TiO_2 en fase anatasa es de 3.2 eV, lo que significa que la absorción de fotones para la creación del par electrón-hueco ocurre únicamente con longitudes de onda menores a 400 nm (rango UV). Sin embargo, para hacer el proceso de degradación más eficiente y económico, es necesario utilizar una fuente de luz renovable, como la luz solar. El problema es que solo una pequeña fracción del espectro solar corresponde a la región UV. Para abordar este problema, las investigaciones buscan modificar las características del TiO_2 mediante la impurificación (dopamiento) con cationes, reemplazando iones de titanio (Ti^{4+}) en su red cristalina. La impurificación por dopamiento cambia las propiedades electrónicas del semiconductor y frecuentemente reduce su ancho de banda prohibida, permitiendo la absorción de radiación en la región visible [5-13].

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio prístinas y nanopartículas de óxido de titanio dopadas con hierro en concentraciones del 1%, 4%, 8% molar mediante el método de irradiación por microondas, con el propósito de reducir el ancho de banda prohibida y lograr una degradación más eficiente en el espectro visible. Además, se llevaron a cabo experimentos de degradación utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para aumentar la generación de radicales libres y mejorar la eficiencia de la degradación.

Capítulo 1 - Antecedentes y generalidades

1.1. Dióxido de titanio TiO_2

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material semiconductor no tóxico, biocompatible y altamente estable [2,3], con un peso molecular de 79.87 g/mol. En forma de nanoestructura, tiene aplicaciones en fotocatalisis, pinturas, sensores, producción de oxígeno, baterías, entre otros. El dióxido de titanio puede existir en 3 fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, las celdas unitarias convencionales de estas tres fases se muestran en la Figura 1 [4,5]. La fase cristalina anatasa está formada por una celda tetragonal con los parámetros de red experimentales aproximados $a = b = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$ y un volumen de celda unitaria de 136.3 \AA^3 , según la carta cristalográfica JCPDS Card no. 00-021-1272.

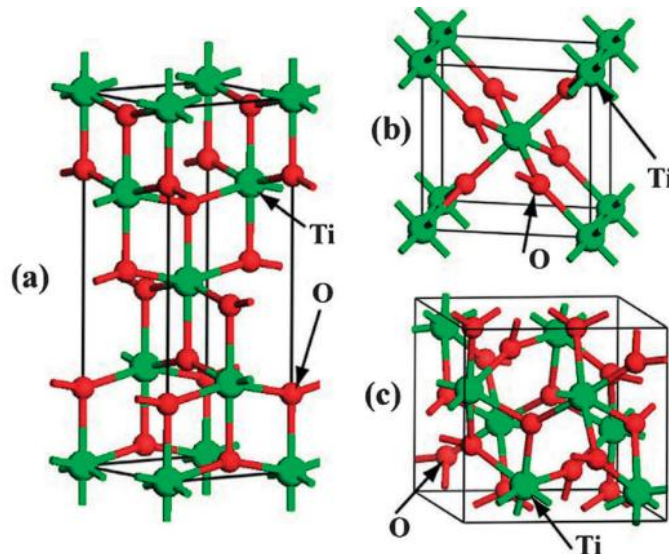


Figura 1.1. Celdas unitarias convencionales de TiO_2 para sus diferentes fases cristalinas, (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita [5].

Las tres fases cristalinas están formadas por octaedros coordinados, con un ion de Ti^{4+} en el centro, rodeado por 6 iones de O^{2-} como vértices [6]. En la fase anatasa, los octaedros están conectados por los vértices, creando una estructura más abierta y menos densa (3.895 gr/cm^3) en comparación con brookita y rutilo, donde los octaedros están unidos tanto

por vértices como por aristas, con densidades de 4.13 gr/cm^3 y 4.24 gr/cm^3 , respectivamente. Esto facilita una mayor movilidad de portadores de carga para la fase anatasa. Además, la estructura más densa y compacta del rutilo la hace la más estable, cuando anatasa y broquita son metaestables [7].

La diferencia en energía entre el punto máximo de la banda de valencia (VB, *valence band*) y el punto mínimo de la banda de conducción (CB, *conduction band*) se le conoce como banda prohibida, porque no existe un estado de energía disponible en este espacio. Landmann et al. [3] investigó con cálculos de primeros principios la teoría funcional de densidad para describir la estructura electrónica del TiO_2 y sus propiedades ópticas. En la **Figura 1.2** se presenta la densidad de estados calculada para la fase anatasa, donde se muestra que la banda de valencia está preponderantemente ocupada por las bandas de O_{2p} mientras que en la banda de conducción predominan los estados de Ti_{3d} . Asimismo, en la **Figura 1.2** se observa que no existen estados entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. El ancho de banda prohibida para el TiO_2 para la fase anatasa está reportado como 3.2 eV [3-6].

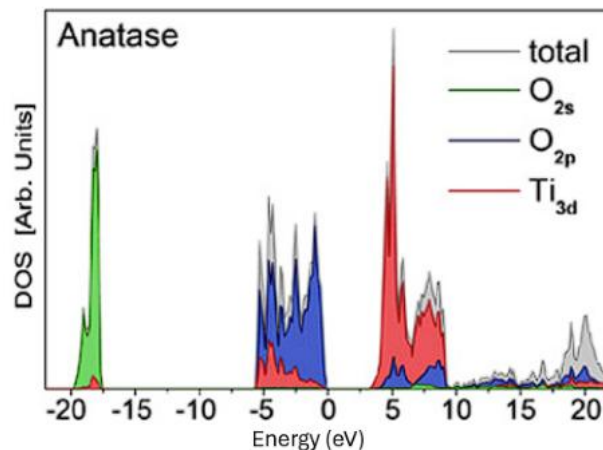


Figura 1.2. Densidad de estados (DOS) de la estructura cristalina TiO_2 en fase anatasa [3].

Cuando un fotón es absorbido por un electrón localizado en la banda de valencia y gana energía mayor o igual a la energía de la banda prohibida, es promovido hacia la banda de conducción, creándose un electrón y un hueco libres en el cristal. Al medir la absorción sobre un material semiconductor se puede extraer información del tipo de absorción que

presenta un electrón y además del ancho de la banda prohibida [8]. El TiO_2 es un semiconductor con una banda prohibida indirecta para la fase anatasa, mientras que para las fases rutilo y broquita las energías de ancho de banda son directas y han sido reportadas como 3.0 eV y 3.3 eV, respectivamente [5,7]. La Figura 3(a) muestra la recombinación del electrón en TiO_2 en fase anatasa; el electrón cede energía extra a un fonón según la ley de conservación del momento, ya que el vector de onda del electrón k' en VBM (*valence band maximum*) y el vector de onda del electrón k en CBM (*conduction band minimum*) no son iguales, por lo tanto $\hbar k - \hbar k' = \hbar \Omega$ donde $\hbar \Omega$ es el momento del fonón. La transición indirecta involucra la emisión tanto de un fotón como de un fonón; por lo tanto, los electrones excitados no se pueden recombinar directamente con los huecos en una transición indirecta. Se ha propuesto que este fenómeno causa un incremento de tiempo de vida de los electrones fotogenerados en comparación con los electrones fotogenerados en transiciones directas. En la **Figura 1.3a** se representa esquemáticamente la recombinación del electrón en TiO_2 en fase anatasa, enfatizando la creación del fonón para poder ser recombinado el electrón. En comparación la **Figura 1.3b** que representa la recombinación directa del electrón en TiO_2 en fase rutilo sin la presencia de un fonón [5]. Este tipo de transiciones puede ser una razón por la cual los semiconductores indirectos presenten una mejor actividad fotocatalítica.

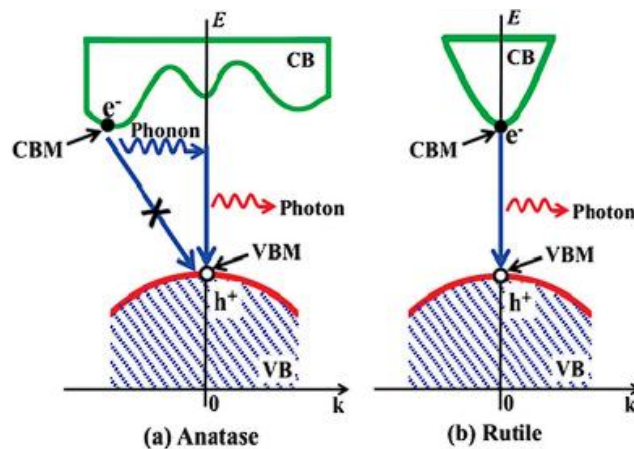


Figura 1.3. Proceso de recombinación del electrón excitado en CB hacia la VB en TiO_2 en fase (a) anatasa y (b) rutilo [5].

1.2. Mecanismo fotocatalítico en nanopartículas de TiO₂

La degradación fotocatalítica se puede describir con 3 pasos esenciales mostrados en la **Figura 1.4:** 1) un fotón de energía igual o mayor al ancho de banda prohibida del catalizador ($h\nu \geq E_g$) es absorbido por un electrón en la banda de valencia para ser promovido hacia la banda de conducción, esto genera un par electrón e_{CB}^- – hueco h_{VB}^+ . 2) El electrón y el hueco son difundidos hacia la superficie del catalizador. En este paso una fracción de los electrones pueden recombinarse con los huecos antes de llegar a la superficie. 3) Los electrones y huecos reaccionan con moléculas adsorbidas en la superficie: los electrones en la banda de conducción e_{CB}^- reaccionan con oxígeno molecular para formar superóxidos ($\bullet O_2^-$), luego estos superóxidos ocasionan reacciones de reducción. Los huecos en la banda de valencia h_{VB}^+ reaccionan con el agua para formar iones de hidrogeno (H^+) y radicales hidroxilos ($\bullet OH$). Los radicales hidroxilos llevan a cabo reacciones de oxidación [9,10,11]. Estas reacciones se representan en las ecuaciones (1.1), (1.2) y 1.3. Se ha demostrado que el proceso de oxidación con radicales ($\bullet OH$) predomina en la fotodegradación de azul de metileno [12].

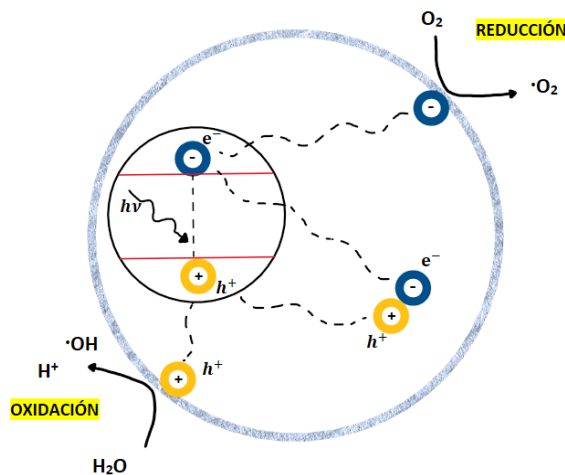
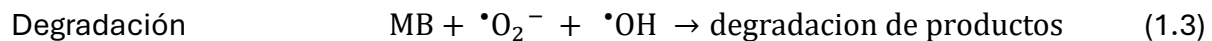
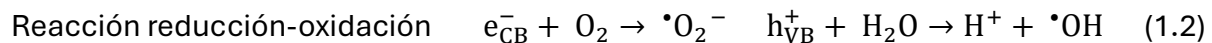


Figura 1.4. Representación esquemática del proceso de fotocatalisis

1.3. TiO₂ dopado con Fe

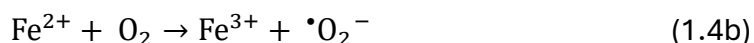
Se ha mencionado que el TiO₂ en fase anatasa tiene una banda prohibida de 3.2 eV por lo que su actividad fotocatalítica solo puede llevarse a cabo con luz de longitud de onda menores a 400 nm, o en rango espectral UV. Es por esto por lo que las investigaciones buscan y estudian el efecto que tiene el TiO₂ dopado con cationes metálicos para cambiar sus propiedades ópticas y lograr una absorción de fotones en la región visible [13]. El radio iónico del hierro trivalente Fe³⁺ es de 0.69 Å, siendo similar al de Ti⁴⁺ que es de 0.745 Å. Por lo tanto, se considera al Fe como buen candidato para ser incorporado en la red cristalina del TiO₂ [14].

Diversas investigaciones han reportado la incorporación de iones Fe³⁺ en la red cristalina del TiO₂, lo que provoca un corrimiento de la banda de absorción óptica hacia el espectro visible debido a una reducción de la energía de banda prohibida (E_g). Además, la E_g disminuye gradualmente al aumentar el porcentaje de dopaje con Fe³⁺ [15,16]. Esta reducción de la energía de banda prohibida se atribuye a la formación de nuevos estados de energía en el ancho de banda prohibida debido a la incorporación del hierro [17]. Thu *et al.* [18] reportaron que nuevas bandas localizadas en el ancho de banda del TiO₂ se asocian con los orbitales semillenos 3d⁵ del hierro. Los orbitales desocupados del hierro contribuyen a la banda de conducción junto con los orbitales 3d del titanio, mientras que los orbitales ocupados del hierro aportan a la banda de valencia junto con los orbitales 2p del oxígeno [19].

Las investigaciones indican que existen dos tipos de configuraciones de niveles de energía: el nivel de oxidación Fe⁴⁺ que se encuentra por encima de la banda de valencia y el nivel de reducción Fe²⁺ que se encuentra por debajo de la banda de conducción del TiO₂ prístino [12, 14, 20]. Se propone que los electrones generados en la banda de conducción e_{CB}^- son promovidos a la banda generada por el estado Fe²⁺ antes de ser recombinados; a esto se le denomina trampa de electrones (ec. 1.4). De manera similar, los huecos h_{VB}^+ pasan a la banda generada por el estado Fe⁴⁺ antes de recombinarse, comportándose como trampa de huecos (ec. 1.5). Dado que los estados Fe²⁺ y Fe⁴⁺ son menos estables que Fe³⁺ debido

a su configuración semillena 3d⁵, regresen fácilmente al estado Fe³⁺ al reducir O₂ y oxidar H₂O, respectivamente.

Trampa de electrones:



Trampa de huecos:



Dopar con un catión y reducir el ancho de banda prohibida no garantiza tener un fotocatalizador eficiente; de hecho, dopar al TiO₂ puede resultar en un fotocatalizador menos efectivo, dependiendo el método de síntesis y del porcentaje de dopaje. Sin embargo, la tendencia en las investigaciones indica que un incremento en el porcentaje de dopaje empeora la actividad fotocatalítica, ya que existe un exceso de estados en las bandas de Fe²⁺ y Fe⁴⁺, comportándose más como centros de recombinación que como trampas para los portadores de las cargas [4,14,20]. Yang *et al.* reportan que altas concentraciones de niveles de defectos de hierro en el ancho de banda del TiO₂ no contribuye a mejorar la catálisis, porque estos niveles suprimen la transferencia de cargas a la superficie de la nanopartícula, disminuyendo las reacciones redox [21].

1.4. Azul de metileno

El tinte azul de metileno (MB, por sus siglas en inglés *Methylene Blue*) es un compuesto con fórmula química C₁₆H₁₈ClN₃S y peso molecular de 319.85 g/mol, con una estructura plana y aromática (**Figura 1.5**), y por lo tanto es una molécula muy estable químicamente y resistente a la degradación por la exposición al agua, a la luz solar y a los agentes oxidantes. El MB es una molécula catiónica, por lo que tiene afinidad por superficies aniónicas. Disuelto en agua, tiene un pH fuertemente ácido (entre 2 y 3) y presenta un pico de absorción en la longitud de onda 664 nm [22].

Aun cuando MB es un tinte contaminante, ha sido utilizado en cuerpos humanos para tratamiento de enfermedades como la metahemoglobinemia y vasoplejía. También existen investigaciones para otros tratamientos como malaria, síndrome hepatopulmonar, entre otros. Sin embargo, fuera del uso en tratamientos específicos, las contraindicaciones apuntan a que el MB en grandes concentraciones puede causar toxicidad en el cuerpo humano y provocar arritmias cardíacas, disminución del ritmo cardíaco, resistencia vascular y pulmonar [23]. En el ecosistema acuático, se ha demostrado que el MB crea trastornos de crecimiento que afectan la fotosíntesis y el desarrollo de proteínas en microalgas. Esto conduce a una disminución de oxígeno en agua, que es necesario para las vidas acuáticas [24, 25]. Es por esto por lo que el MB está clasificado como un compuesto tóxico para el humano y para el medio ambiente.

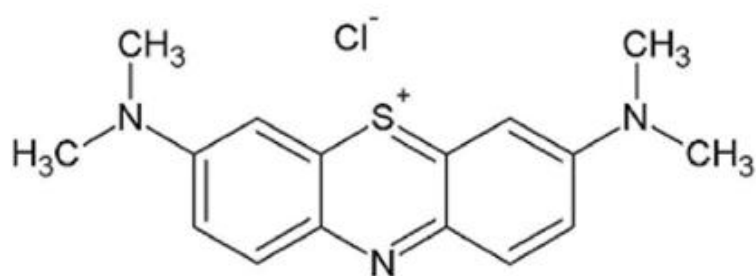


Figura 1.5. Estructura molecular del azul de metileno [9].

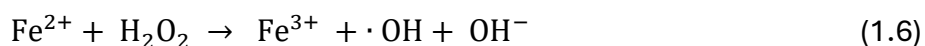
Uno de los mayores contaminantes del agua son los compuestos orgánicos sintéticos, cuyas fuentes de contaminación provienen de aguas residuales por el vertido industrial de residuos y por desechos del hogar (en menores concentraciones que las industriales). Las industrias de textiles, pinturas, farmacéuticas, entre otras, utilizan tintes como el azul de metileno y desechan sus residuos en cuerpos de agua, incorporando los tintes en el ecosistema [25].

Para la normatividad mexicana existe un límite permisible de la concentración de azul de metileno en agua para uso y consumo humano, que es de 0.5 mg/L (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-2021, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO. LÍMITES

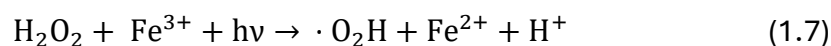
PERMISIBLES DE LA CALIDAD DEL AGUA) [26]. La existencia de una normativa que establece un límite de MB en agua de consumo humano no asegura que exista un control en las aguas residuales, ya que la norma que rige las descargas residuales (NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-2021, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación) no tiene un límite específico de concentración de azul de metileno permitido. Esto lleva a la necesidad de promover la investigación en técnicas de remoción o degradación del contaminante [27].

1.5. Catálisis tipo Foto-Fenton

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) han sido ampliamente investigados para la oxidación y mineralización de distintos tipos de contaminantes. Uno de estos procesos es la generación de radicales hidroxilo a través de reacciones Fenton y Foto-Fenton. La reacción Fenton es un proceso químico en el que se utiliza peróxido de hidrógeno en presencia de iones de hierro (Fe^{2+}) para producir radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Esta reacción se describe principalmente mediante la siguiente ecuación [28]:



Cuando todos los iones Fe^{2+} han sido convertidos a Fe^{3+} , la velocidad de la reacción Fenton disminuye debido a la ineficiente reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Esto es una limitación de la reacción Fenton [29]. En las reacciones Foto-Fenton se aprovecha que la combinación de H_2O_2 con radiación UV o visible facilita la descomposición del H_2O_2 , produciendo radicales hidroxilos ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$). Estos radicales luego promueven la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , como se muestra en la siguiente ecuación:



Uno de los inconvenientes de la técnica Fenton es la dificultad para regenerar los iones Fe^{2+} a partir de iones Fe^{3+} y la sedimentación por formación de óxidos de hierro. Para resolver esto, se han llevado a cabo investigaciones que buscan la inmovilización de los iones de hierro en compuestos sólidos, lo que permitió desarrollar el método de catálisis

heterogénea tipo Foto-Fenton. Este método se refiere a la reacción de iones Fe^{2+} en la superficie de un catalizador sólido con H_2O_2 . Este proceso mejora la producción de radicales ($\bullet\text{OH}$) debido a que la regeneración de Fe^{2+} se logra a través de la generación de pares electrón-hueco en un fotocatalizador [28,29]. Este método es una extensión de la reacción Fenton. Por ejemplo, Kundu *et al.* [30] sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro y evaluaron la actividad fotocatalítica al degradar azul de metileno bajo radiación visible. La actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado mejoró notablemente en presencia de H_2O_2 , acelerando la tasa de degradación, lo cual se atribuyó a la reacción tipo Foto-Fenton.

La catálisis heterogénea por reacción tipo Foto-Fenton con nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro ha sido investigada para diferentes compuestos tóxicos presentes en el agua, como el 4-nitrofenol, la atrazina y el 4-tert-butilfenol [31,32,33], confirmando un incremento en la eficiencia de degradación debido a la presencia de H_2O_2 . Sin embargo, la eficiencia no aumenta al incrementar la cantidad de hierro presente en las nanopartículas, ya que un exceso de hierro puede actuar como centro de recombinación de los electrones fotogenerados. Esto sugiere la existencia de una concentración óptima de dopaje con hierro.

Por otra parte, en catálisis heterogénea Foto-Fenton, la actividad fotocatalítica del catalizador puede derivarse de la posible combinación de diferentes efectos, tales como la eficiencia de generación de pares electrón-hueco propios del catalizador, la reacción Foto-Fenton al agregar H_2O_2 y la fotólisis del propio H_2O_2 [34, 35]. Se ha reportado que el grado de lixiviación de Fe en las nanopartículas de TiO_2 dopado con hierro es insignificante en comparación con la cantidad total de hierro; por lo tanto, la reacción homogénea Foto-Fenton debido a iones de hierro disueltos en la solución es insignificante en comparación con la reacción Foto-Fenton heterogénea del Fe^{3+} presente en la superficie de las nanopartículas [31,35].

Capítulo 2 - Procedimientos experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 prístino y TiO_2 dopado con hierro en diferentes concentraciones molares nominales. Además, se detallan los experimentos realizados para evaluar la actividad catalítica y fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas en la degradación de azul de metileno, tanto en presencia como ausencia de luz visible y peróxido de hidrógeno.

2.1. Síntesis

Se prepararon nanopartículas de TiO_2 por el método de síntesis asistida por irradiación microondas. También se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro en porcentajes molares nominales del 1%, 4% y 8%, utilizando el mismo método de síntesis que para TiO_2 prístino, pero añadiendo un precursor de iones de hierro (Fe^{3+}), específicamente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Se inició preparando una solución precursora de titanio. Se mezclaron 60 mL de etanol absoluto anhidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, J. T. Baker, 99.90%, CAS No. 64-17-5), 0.25 mL de ácido nítrico (HNO_3 , J. T. Baker, 65.8%, CAS No. 7697-37-2) y 0.888 mL (3 mmol de Ti) de tetraisopropóxido de titanio ($(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, Sigma-Aldrich, $\geq 97.0\%$, CAS No. 546-68-9) con agitación magnética durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución se almacena en refrigeración para su uso en la síntesis de nanopartículas.

2.1.1. Síntesis de TiO_2

Para preparar las nanopartículas de TiO_2 se mezclaron en un reactor de teflón 15 mL de etanol anhidro y 15 mL de solución precursora de titanio, bajo agitación magnética durante 10 minutos. Posteriormente, se agregaron gota a gota 400 μL de hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont, 28.7%, CAS No. 1336-21-6) a la mezcla, para alcanzar un pH de aproximadamente 7, manteniéndose en agitación durante 30 minutos. Después, el reactor se cerró firmemente, y se sometió a calentamiento asistido por irradiación microondas en un horno de microondas convencional (LG modelo MS-0745VS de 950W) al 20% de

potencia. Con el objetivo de mantener una temperatura aproximada de 110°C, se aplicó un procedimiento que consistió en 5 minutos de irradiación por microondas, seguido de 3 ciclos de 12 min en reposo con el horno apagado y 2 minutos de irradiación, este procedimiento se calibró previamente para obtener dicha temperatura, midiendo la temperatura con un termómetro infrarrojo. Después de enfriarse, el material obtenido se precipitó y fue separado del sobrenadante. Posteriormente, se lavó con una mezcla de agua desionizada y etanol (80% y 20%, respectivamente), centrifugando a 6000 RPM durante 15 min en una centrifugadora (Sigma, modelo 2-16 D-37520) y decantando el sobrenadante. Este proceso de lavado se repitió al menos 3 veces. Finalmente, el material lavado se secó en un horno de convección gravitacional (Thermo Scientific, modelo Lindberg/Blue M) a una temperatura de 70°C durante 12 horas.

Para obtener nanopartículas de TiO₂ en fase cristalina, la muestra de TiO₂ obtenida previamente se calcinó en una navecilla de porcelana dentro de un horno horizontal (Carbolite, modelo STF 15/180) equipado con un tubo de cuarzo. El proceso de calcinación se llevó a cabo con una rampa de calentamiento de 1°C/min hasta alcanzar una temperatura de 500°C, manteniendo dicha temperatura durante 2 horas. Finalmente, el polvo resultante se trituroó manualmente durante 10 minutos en un mortero de ágata y se almacenó para su uso en las pruebas de fotocatalisis. El procedimiento seguido en la síntesis de las nanopartículas se representa en forma de diagrama en la **Figura 2.1**.

2.1.2. Síntesis de TiO₂ dopado con hierro

Para preparar las nanopartículas de TiO₂ dopadas con hierro, se mezclaron en un reactor de teflón 15 mL de etanol anhidro con una cantidad específica de nitrato férrico nonahidratado ((Fe(NO₃)₃•9H₂O, Fermont, 99.4%, CAS No.7782-61-8), correspondiente al porcentaje de dopaje molar (nominal) de hierro. Para cada síntesis con 0.75 mmol de Ti, se calcularon las cantidades necesarias de iones de hierro: para la muestra dopada al 1%, se requerían 7.5 μmol de iones de hierro, equivalentes a 3.03 mg de nitrato férrico; para la muestra al 4%, se necesitó 30 μmol de hierro, equivalentes a 12.12 mg del reactivo y para la muestra dopada al 8% se necesitó 60 μmol de hierro, equivalentes a 48.48 mg del reactivo. La mezcla

se dejó en agitación durante 10 minutos para disolver el precursor de hierro. Después, se agregaron 15 mL de solución precursora de Ti (0.75 mmol de Ti) y se mantuvo en agitación magnética durante otros 10 minutos. Posteriormente, se añadieron gota a gota 400 μ L de hidróxido de amonio, junto con la cantidad necesaria para ajustar el pH de la solución a aproximadamente 7, y se continuó la agitación durante 30 minutos.

Para cada solución con diferente cantidad de nitrato férrico, se aplicó el mismo calentamiento asistido por irradiación microondas, así como los mismos procedimientos de lavado y tratamiento térmico que para la muestra de TiO_2 prístino por lo que también se representa esquemáticamente con la **Figura 2.1**.

Considerando la cantidad de TTIP (0.75 mmol) para cada síntesis, se calculó el rendimiento de reacción, resultando en un rendimiento del 71.4%, 74.1%, 79.8% y 81.8% para TiO_2 prístino, dopado al 1%, 4% y 8% respectivamente.



Figura 2.1. Diagrama esquemático de los procesos realizados en la síntesis de nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$.

2.2. Evaluación catalítica de las nanopartículas TiO₂:Fe

Las nanopartículas sintetizadas fueron evaluadas en la degradación de azul de metileno mediante tres tipos de experimentos: fotocátalisis de azul de metileno bajo luz visible, catálisis en presencia de peróxido de hidrógeno y fotocátalisis en presencia de peróxido de hidrógeno bajo luz visible. A continuación, se detallan los procedimientos de cada experimento.

Los tres experimentos se realizaron bajo las siguientes condiciones. La actividad fotocatalítica de las distintas muestras de TiO₂:Fe se llevó a cabo en un reactor de vidrio circular (50 mm de diámetro interno y 120 mm de altura). Como se observa en la **Figura 2.2**, un flujo de agua a 25°C circuló a través de una pared de 1 cm de espesor alrededor del espacio interno del reactor, para drenar el calor generado durante la reacción, con un flujo de agua de 5 L/min. Además, el reactor se colocó dentro de una caja para aislarlo de la luz ambiental. Se utilizó una solución de azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S • 3H₂O, Sigma-Aldrich, CAS: 7220-79-3) a 20 ppm en agua desionizada (sistema Millipore, $\rho > 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$).

Al comenzar el experimento, se agregaron 50 mL de solución de azul de metileno (20 ppm) y 25 mg de la muestra de catalizador a evaluar (0.5 g/L) en el reactor, bajo agitación magnética y en oscuridad. La mezcla se mantuvo en agitación durante 120 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción en la superficie del catalizador.

El cambio de concentración de azul de metileno en la solución se determinó monitoreando la intensidad de la banda principal de absorción del azul de metileno a 664 nm con un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-VIS-NIR 3100PC) con un paso de longitud de onda de 0.5 nm. A diferentes intervalos de tiempo, se extrajo una alícuota de 3 mL de la solución de catalizador y azul de metileno utilizando una jeringa. Se colocó un filtro de nitrocelulosa (Merck Millipore) de 0.22 μm de tamaño de poro en el porta-filtro de la jeringa, y luego se depositó la alícuota en una celda de cuarzo (10 mm de camino óptico con 3.5 mL de volumen) para medir el espectro de absorción.



Figura 2.2. Esquema del arreglo experimental de la degradación de azul de metileno. Se observa el reactor conectado a una entrada de agua y una salida de agua, encima de la parrilla agitadora.

Para el experimento de fotocatalisis, una vez alcanzado el tiempo de adsorción-desorción, se colocó una lampara halógena (Volteck JR-50C) de 50 W de potencia sobre el reactor. Se monitoreó la concentración de la solución durante 270 min. Para el experimento de degradación en presencia de peróxido de hidrógeno, después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se agregaron 0.5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2 , Merck perhydrol, 30%) y se dejó en agitación magnética en obscuridad. Se monitoreó la concentración de la solución durante 120 minutos.

Para el experimento de fotodegradación en presencia de peróxido de hidrógeno, después de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, se agregaron 0.5 mL de peróxido de hidrogeno al 30% y se colocó la lampara halógena sobre el reactor, manteniendo la agitación magnética. Se monitoreo la concentración de la solución durante 120 minutos.

Capítulo 3 - Técnicas de Caracterización

En este capítulo, se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo para analizar las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$, así como una descripción de la espectroscopia de absorción UV-Vis ocupada para evaluar la fotodegradación del colorante azul de metileno.

3.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, *X-ray Diffraction*) es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de sólidos. Con esta técnica se determina si la muestra es cristalina y qué fases cristalinas están presentes. A continuación, se presenta una descripción cualitativa de la generación de rayos X y cómo se utilizan para determinar propiedades estructurales de un material cristalino.

En un átomo, los electrones se localizan alrededor del núcleo en orbitales con valores de energía muy específicos, determinados por los números cuánticos (descritos por la ecuación de onda de Schrödinger). La energía de cada orbital es principalmente determinada por el número principal (n). Cuando se genera una vacante de un electrón en un nivel de orbital cercano al núcleo (por ej. nivel K), un electrón de un orbital de mayor energía inmediatamente después hace una transición hacia la vacante, emitiendo un fotón con energía igual a la diferencia de energía de los orbitales final e inicial.

Cuando la transición de un electrón del nivel L, M, o N ocurre hacia el nivel K (número cuántico $n=1$) se genera un fotón con longitud de onda entre 0.01 nm – 10 nm, denominado rayo X. Este proceso ocurre generalmente con los orbitales más internos del átomo. En el esquema de la **Figura 3.1** se representan las diferentes transiciones de los electrones desde orbitales más energéticos hacia el nivel K, utilizando sufijos α, β, γ , etc., para indicar de que nivel preceden. Estas diferencias de energía entre los niveles de los orbitales son características de cada átomo, por lo que cada elemento tiene rayos X característicos [36].

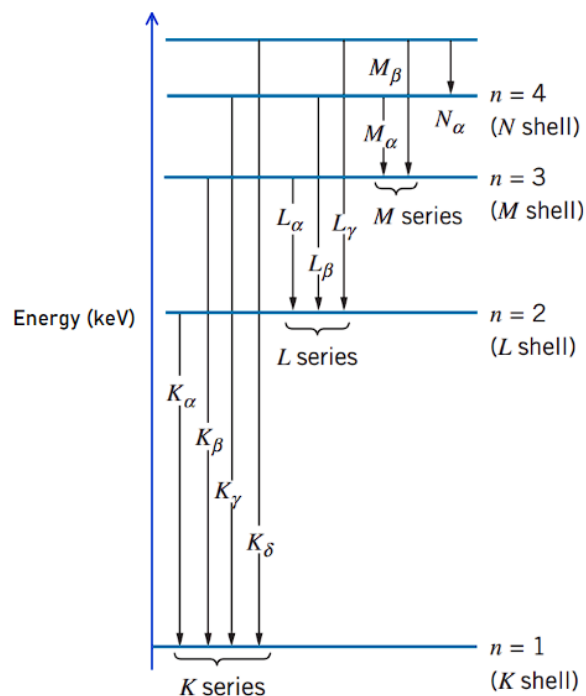


Figura 3.1. Diagrama de niveles de energía correspondientes a los orbitales K, L, M y N. La diferencia de energía entre los orbitales más internos del átomo generan principalmente los rayos X [36].

En la técnica de difracción de rayos X, se utiliza un haz de rayos X monocromático, el cual se genera mediante la aplicación de una diferencia de potencial del orden de decenas de kilovoltios (kV) entre dos electrodos en una cámara de vacío. El cátodo emite electrones que son acelerados hacia el ánodo, el cual está compuesto por el elemento del cual se necesita obtener los rayos X. Cuando la energía cinética de los electrones es mayor o igual a la energía del orbital del nivel K de los átomos del ánodo, estos colisionan de forma inelástica contra los átomos del ánodo, desplazando un electrón de ese nivel y creando una vacante electrónica. Posteriormente, cuando un electrón de un nivel superior realiza una transición para ocupar esta vacante, se emite un rayo X característico del elemento del ánodo (**Figura 3.2a**, tubo de rayos X). Una vez producido el espectro de rayos X característicos de un elemento, se filtra mediante monocromadores para eliminar longitudes de onda no deseadas y se colima el rayo X de interés. Al medir el ángulo de incidencia del rayo X con un goniómetro y la intensidad con un detector, se crea un patrón de intensidades en función del ángulo 2θ . Este proceso se describe esquemáticamente en la **Figura 3.2b** [37].

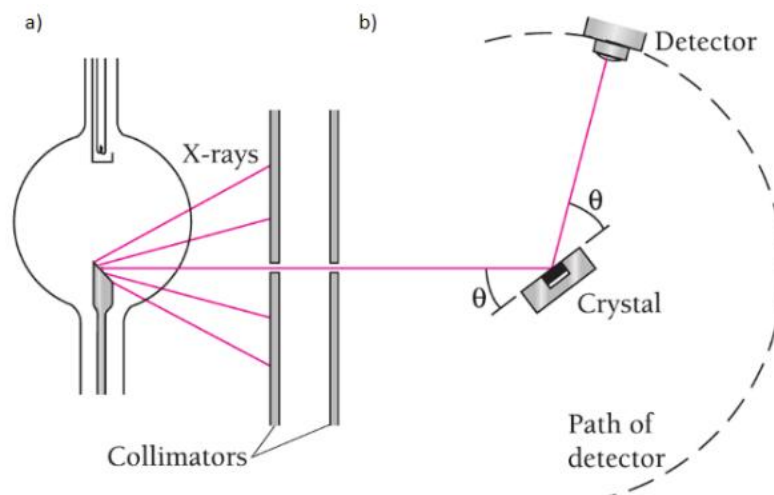


Figura 3.2. a) Esquema de generación y colimado de un rayo X. b) Esquema de la interacción del rayo X con la muestra dentro de un difractómetro [37].

El rayo X se utiliza para estudiar las propiedades cristalinas de materiales sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre una red cristalina con planos adyacentes, interacciona con el primer plano de la red y con el subsecuente; cada plano actúa como una fuente de ondas (rayos X) debido a la difracción de la luz, ya que la distancia interplanar es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda. Estos rayos X pueden interferir constructivamente bajo ciertas condiciones. Dado que el rayo X es monocromático y el ángulo de incidencia (θ) es igual al ángulo en el que está colocado el detector en el difractómetro, la luz sigue un camino como el que se muestra en la **Figura 3.3** donde (d) es la distancia que separa dos planos interatómicos adyacentes del cristal, denominada distancia interplanar. A medida que los rayos difractados interactúan con los planos interatómicos, si el ángulo de incidencia satisface la condición de que la diferencia de camino óptico ($2 d \sin\theta$) es igual a un múltiplo de la longitud de onda, se produce interferencia constructiva. Esta condición para la máxima interferencia está descrita por la ecuación (3.1) y se denomina ley de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Las posiciones de los picos de máxima interferencia (picos de Bragg) en un patrón de difracción es determinado por la geometría de la celda unitaria (a, b, c) mientras que las intensidades del patrón de difracción son determinadas por las posiciones de los átomos en la celda unitaria, así como el tipo de átomos presentes [39].

electrones secundarios son específicamente útiles para observar la topografía de la superficie de la muestra [40].

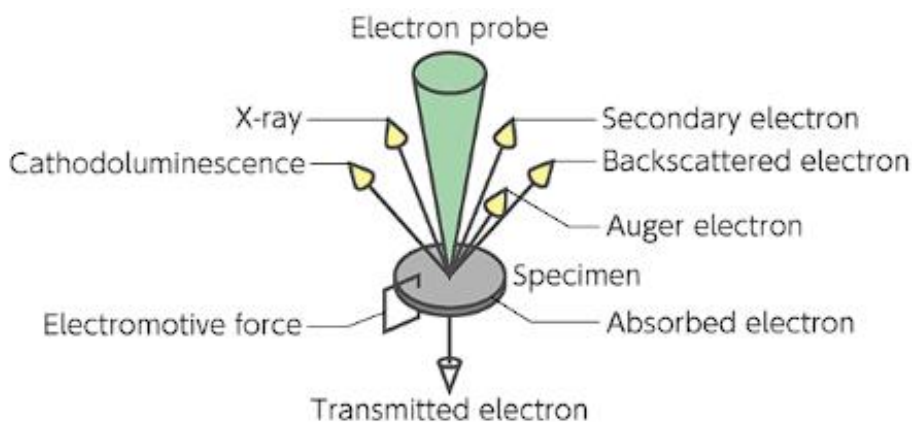


Figura 3.4. Esquema de la interacción de electrones con una muestra y los diferentes tipos de señales que genera esta interacción [40].

El principio básico de este microscopio se ilustra en la **Figura 3.5**. El proceso comienza con la emisión de electrones desde una fuente, como filamentos de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6), mediante emisión termoiónica. Estos electrones son acelerados por un campo eléctrico, alcanzando energías en un rango de 0.1 keV a 30 keV. A través de lentes magnéticas y/o electrostáticas, junto con bobinas electromagnéticas, el diámetro del haz se reduce, enfocándolo en un haz fino de electrones. Las bobinas deflectoras ajustan el haz en un plano x-y, permitiendo que ésta barra la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios son captados usualmente por un “detector Everhart-Thornley” que es un detector de electrones secundarios que consta principalmente de un centellador y un fotomultiplicador. La intensidad de electrones secundarios varía en cada punto del escaneo, dependiendo del ángulo de incidencia de los electrones sobre la superficie. Estas variaciones de intensidad, que dependen de la topografía de la superficie, se registran en la memoria de la computadora, donde se asigna un nivel de gris a cada ubicación, formando así un píxel de la imagen. Todo el proceso se lleva a cabo en condiciones de alto vacío ($<10^{-4}$ Pa) para evitar la dispersión de electrones por moléculas de gases residuales en la columna del microscopio.

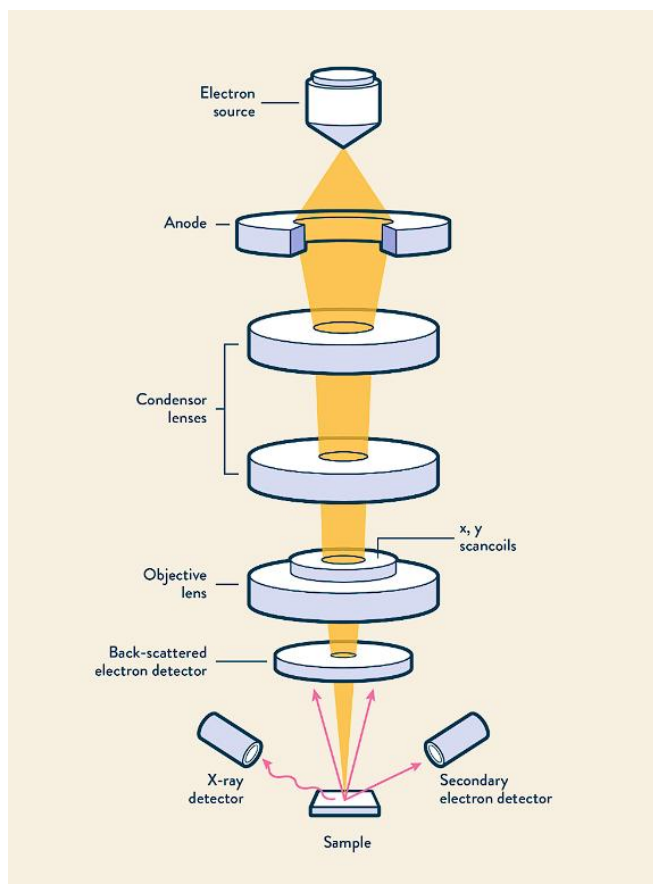


Figura 3.5. Representación esquemática de los componentes típicos de un microscopio electrónico de barrido [41].

3.3. Espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive Spectroscopy*) es una técnica empleada para determinar la composición elemental de una muestra, y generalmente se acopla al SEM.

Como se mencionó anteriormente, los rayos X se generan mediante el choque inelástico de los electrones. Cuando se crean vacantes en los orbitales internos de un átomo, los electrones de niveles más altos caen a niveles de menor energía, liberando rayos X en el proceso. Las transiciones más energéticas son K_{α} y K_{β} (**Figura 3.1**). Cada átomo tiene un espectro de rayos X característico, similar a una huella dactilar. En un SEM, los rayos X característicos se originan de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, como

se ilustra en la **Figura 3.4**. Un detector de rayos X acoplado al SEM convierte los rayos X incidentes en una carga eléctrica, generando un espectro en función de la energía del fotón detectado. El análisis cualitativo de los espectros de EDS permite identificar los elementos presentes en una muestra desconocida mediante la comparación de las líneas de emisión de rayos X con energías previamente reportadas o con un base de datos integrada en el sistema. Para $\text{TiO}_2\text{:Fe}$, las principales líneas de emisión se presentan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Energías de fotones, de las principales líneas de emisión de las capas K, L y M [42].

Oxígeno (O)	$K_{\alpha_1} = 0.524 \text{ keV}$				
Titanio (Ti)	$K_{\alpha_1} = 4.510 \text{ keV}$	$K_{\alpha_2} = 4.504 \text{ keV}$	$K_{\beta_1} = 4.931 \text{ keV}$	$L_{\alpha_1} = 0.452 \text{ keV}$	$L_{\beta_1} = 0.458 \text{ keV}$
Hierro (Fe)	$K_{\alpha_1} = 6.403 \text{ keV}$	$K_{\alpha_2} = 6.390 \text{ keV}$	$K_{\beta_1} = 7.057 \text{ keV}$	$L_{\alpha_1} = 0.705 \text{ keV}$	$L_{\beta_1} = 0.718 \text{ keV}$

La elección óptima del voltaje de aceleración depende de los elementos presentes en la muestra. Este voltaje de aceleración (en kV) no debe ser menor al doble de la energía de excitación del rayo X más energético del átomo (en keV), para asegurar un espectro de intensidades adecuado [43].

3.4. Espectroscopia UV-Vis

Las técnicas de espectroscopia UV-Vis se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Estas interacciones son el resultado de fenómenos microscópicos como la dispersión y el esparcimiento de la luz. Se entiende por dispersión como el fenómeno en el cual el índice de refracción de un medio varía en función de la frecuencia del fotón incidente. Por otra parte, el esparcimiento ocurre cuando un fotón interactúa con la nube electrónica de un átomo. Si la energía del fotón coincide con los estados excitados del átomo, el átomo absorberá la luz, promoviendo una transición entre niveles energéticos discretos; a este tipo de esparcimiento se le conoce como esparcimiento resonante. Al contrario, si la energía del fotón no es suficiente para excitar al átomo y provoca una transición a otro nivel de energía, el átomo dispersará al fotón en cualquier dirección sin alterar su frecuencia, lo que se denomina esparcimiento elástico.

Fenómenos como la transmisión, reflexión y absorción de la luz son manifestaciones macroscópicas de los procesos de dispersión y esparcimiento [44].

Existen diversas técnicas que se basan en el comportamiento de una muestra al incidir sobre ella un haz monocromático en el rango UV-vis-IR (como la espectroscopia de fotoluminiscencia y FTIR). Sin embargo, la espectroscopia UV-Vis generalmente se refiere a la espectroscopia de absorción y de transmisión dentro de dicho rango [45]. Para la caracterización de las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ se empleó la espectroscopia de reflectancia difusa, y mediante la teoría de Kubelka-Munk se calculó el coeficiente de absorción para determinar el ancho de banda prohibida (E_g). En las pruebas de fotodegradación, se utilizó la espectroscopia de absorción para determinar la concentración de azul de metileno. Por esta razón, ambas técnicas se describen a continuación.

3.4.1. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

La técnica de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) es un método no invasivo y no destructivo, utilizado comúnmente para obtener el espectro óptico de materiales en polvo, incluidos los nanopolvos. En esta técnica, la luz reflejada de una muestra con una superficie "opaca", como la de un polvo denso, se analiza para obtener información sobre el coeficiente de absorción utilizando la teoría de reflectancia difusa desarrollada por Kubelka y Munk [46]. Posteriormente, el coeficiente de absorción óptica se utiliza para calcular la banda prohibida E_g de un semiconductor, siguiendo el método propuesto por Tauc *et al.* [47]. Para comprender esta técnica, es necesario describir la interacción de la luz con la muestra, como se explica a continuación.

Un haz de luz se refleja de manera especular si el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, lo cual ocurre en superficies lisas o con defectos pequeños en comparación con la longitud de onda λ . Si la superficie es rugosa, se produce una reflexión difusa superficial. En este caso, aunque se puede dar la reflexión especular, esta ocurre en planos más

pequeños distribuidos aleatoriamente, lo que provoca que la luz se refleje en diversas direcciones.

En un polvo compuesto por nanopartículas, la luz se refleja tanto de manera difusa como especular, debido a la orientación aleatoria de las nanopartículas en la superficie. La **Figura 3.6** representa esquemáticamente la reflexión especular (R_E) y la reflexión difusa superficial (R_{DS}) en la muestra. Además, la luz que penetra a la muestra y vuelve a salir de ella se denomina como reflexión difusa. Este fenómeno resulta de la combinación de múltiples reflexiones, refracciones y difracciones de la luz, proporcionando más información sobre las propiedades ópticas del material.

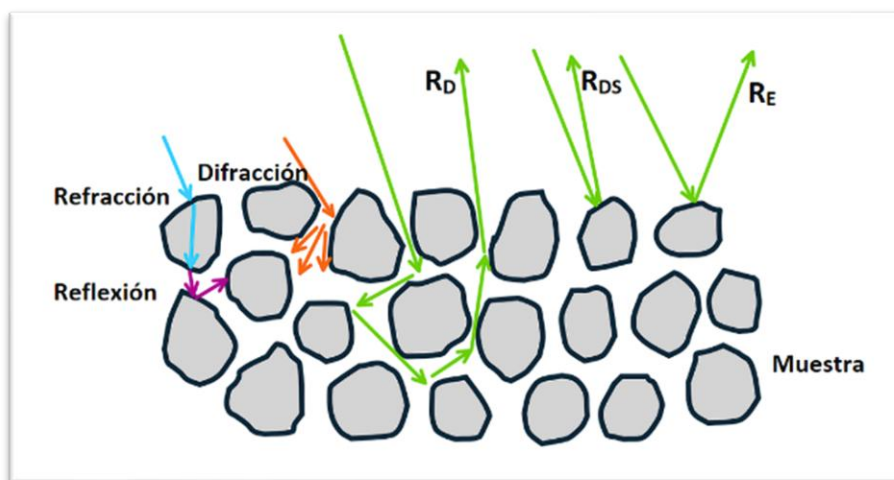


Figura 3.6. interacción de la luz en la muestra y los diferentes tipos de reflexión.

Análoga a la transmitancia ($T = I/I_0$), la relación entre la luz reflejada y la luz incidente, denominada reflectancia absoluta, se expresa como $R = J/I_0$ donde J es la intensidad de luz reflejada e I_0 es la intensidad incidente. Cabe destacar que, si una superficie refleja de manera perfecta, entonces $R = 1$. Sin embargo, dado que no es práctico medir la reflectancia absoluta (R), lo que se suele medir es la reflectancia relativa, denotada como R' [45,48]:

$$R' = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad (3.2)$$

En la práctica, la muestra se coloca en un accesorio del espectrofotómetro conocido como esfera integradora, que es una esfera cerrada y recubierta de PTFE (teflón). Cuando un haz

de luz monocromática incide perpendicularmente sobre la muestra, la luz reflejada difusamente en todas direcciones se colecta debido a las múltiples reflexiones en las paredes de la esfera, que finalmente convergen en un detector ubicado en la pared interior. Dado que el teflón presenta una reflectancia superior al 95% en el rango espectral de 250-2500 nm, la medición de la reflectancia sin muestra con un objetivo del mismo material se considera como $R_{estandar}$ (lo que se conoce como línea base). De esta manera, toda la información obtenida se atribuye únicamente a la muestra, y la reflectancia absoluta se iguala a la reflectancia relativa [49].

La teoría de Kubelka y Munk propone un modelo para describir el comportamiento de la luz que viaja dentro de un material que refleja la luz de manera difusa [50]. Al incidir luz sobre un material, en un punto arbitrario de la muestra habrá una intensidad de luz viajando hacia arriba (i) y hacia abajo (j). Ambas intensidades decrecen debido al esparcimiento y la absorción, y el cambio en la intensidad es directamente proporcional a las constantes de esparcimiento (s) y de absorción (k) para ambas direcciones: $di/dx = -ki - si$ de igual forma $dj/dx = -kj - sj$. Sin embargo, si la intensidad i es dispersada hacia atrás, entonces dx contribuye a la intensidad j y viceversa. Finalmente, el sistema de ecuaciones que describe al modelo se presenta en las ecuaciones (3.3) y (3.4). El signo negativo en una ecuación refleja que la intensidad es opuesta en la dirección x .

$$di = -(k + s)i dx + s j dx \quad (3.3)$$

$$-dj = -(k + s)j dx + s i dx \quad (3.4)$$

Al resolver estas ecuaciones simultáneamente y considerando el caso en que el grosor de la muestra es lo suficientemente grande para que ninguna luz se transmita (es decir $x = \infty$), la solución da una relación entre la razón de las constantes k/s y la reflectancia en la superficie de la muestra R' , que denotamos como R_∞ debido a la aproximación con $x = \infty$. Esta relación se expresa mediante la ecuación (3.5), que es conocida como la función de reemisión de Kubelka-Munk [45, 48]:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (3.5)$$

Por otra parte, Tauc *et al.* [51] propusieron un método para determinar la energía de banda prohibida de un semiconductor utilizando espectros de absorción óptica. Ellos demostraron que el coeficiente de absorción depende de la energía del fotón incidente y de la energía de banda prohibida de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3.6)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, A es una constante de proporcionalidad y E_g es la energía de banda prohibida. El valor de n depende del tipo de transición electrónica en el material: $n = 1/2$ para transiciones directas y $n = 2$ para transiciones indirectas. Un método para determinar E_g consiste en graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $h\nu$ y extrapolar la región lineal hasta donde $\alpha h\nu$ sea aproximadamente cero. El comportamiento de la gráfica Tauc indica que, a bajas energías, la absorción es casi nula; cerca de E_g la absorción aumenta significativamente y $(\alpha h\nu)^{1/n}$ muestra una región lineal. Finalmente, a energías más altas, los estados de transición disponibles se saturan, lo que detiene el aumento de la absorción [52].

Finalmente, cuando un material que refleja la luz de manera difusa se somete a una espectroscopia de reflectancia difusa, el coeficiente de absorción (k) calculado con la teoría de K-M es igual a la mitad del coeficiente de absorción óptico, es decir, $\alpha = 2k$. Además, al considerar que el coeficiente de esparcimiento es independiente de la longitud de onda del fotón incidente, la función de reemisión de Kubelka-Munk resulta proporcional al coeficiente de absorción α . Por lo tanto, se puede obtener una expresión para determinar el valor de la energía de la banda prohibida E_g combinando la función de reemisión de Kubelka-Munk y la ecuación (3.6) como se presenta en la ec. (3.7) [46]:

$$(F(R_\infty)h\nu)^{\frac{1}{2}} = C(h\nu - E_g) \quad (3.7).$$

3.4.2. Espectroscopia de absorción UV-Vis

Cuando un haz de luz incide sobre una solución de un compuesto químico, parte de la luz se refleja, se absorbe y se transmite. La razón entre la intensidad de la luz transmitida I_T y la

intensidad incidente I_0 se denomina transmitancia. Un espectrofotómetro es un instrumento que produce un haz de luz monocromático utilizando prismas o rejillas de difracción, cubriendo un rango espectral que puede incluir el UV, el visible (Vis) y el infrarrojo cercano (NIR). Este instrumento mide la intensidad de luz que se transmite después de atravesar la solución que contiene el compuesto de interés. Los espectrofotómetros de absorción suelen medir una cantidad llamada absorbancia, formalmente llamada densidad óptica: $A = -\log(T) = -\log(I_T / I_0)$. La absorbancia de un compuesto cromóforo en el rango UV-Vis depende de sus propiedades, de la concentración del cromóforo y de la longitud del camino óptico (trayectoria de la luz dentro de la muestra). Estos fenómenos se describen mediante la ley de Beer-Lambert, que relaciona la absorbancia con la concentración de especies absorbentes y la longitud del camino óptico de la luz dentro de un medio absorbente, por medio de la expresión (ec. 3.8) [53]:

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon c d \quad (3.8)$$

Donde ε es el coeficiente de absorción molar, con unidades $(\text{Mcm})^{-1}$, d es la longitud de recorrido de la luz dentro de la muestra (cm), y c es la concentración de las especies absorbentes, normalmente expresada en molaridad (M) o en partes por millón (ppm). En el caso de un cromóforo como el tinte orgánico azul de metileno disuelto en un solvente, el coeficiente de extinción molar ε es una constante para cada longitud de onda específica.

Esta relación, que establece que la absorbancia es proporcional a la concentración del compuesto químico, se utiliza para determinar concentraciones desconocidas del compuesto de interés. Dada una solución con una concentración conocida del compuesto en ppm, se registra el espectro de absorción, midiendo la absorbancia a una longitud de onda específica, generalmente en el máximo de absorción del compuesto. Este procedimiento se repite para diferentes concentraciones en un rango de interés, y se realiza un ajuste lineal de la forma: $A = Bc + D$, donde $B = \varepsilon d$ y D es un término de ajuste, que idealmente debería ser cercano a cero y representa errores de medición. Con esta relación lineal, es posible calcular concentraciones desconocidas a partir de los espectros de absorción medidos.

Capítulo 4 - Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas en las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ con dopajes molares nominales del 1%, 4% y 8%. Además, se incluyen los cálculos derivados de los datos obtenidos y se realizan comparaciones entre las cuatro muestras diferentes. También se muestran los resultados de las pruebas de degradación del azul de metileno realizadas con las muestras y se discute la relación entre el porcentaje de degradación y las características específicas de cada muestra.

4.1. Caracterización morfológica y composicional de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ por SEM y EDS

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, marca JEOL, modelo JSM-7800F) para caracterizar las muestras de TiO_2 dopado con hierro en concentraciones molares nominales de 0%, 1%, 4%, 8%. El voltaje de operación del microscopio fue de 15 keV. La **Figura 4.1a** muestra una micrografía representativa de la muestra de TiO_2 puro, con un aumento de $\times 15,000$, que revela la formación de nanopartículas cuasiesféricas con tamaños entre 79 y 432 nm. Para analizar la distribución de tamaño de las nanopartículas, se midieron aproximadamente 400 partículas de cada muestra y se graficó la distribución de tamaño con un ajuste gaussiano para determinar el tamaño promedio de las partículas en la muestra, como se ilustra en la **Figura 4.1b**. Las nanopartículas de TiO_2 presentan un diámetro promedio de $204 \pm 46 \text{ nm}$.

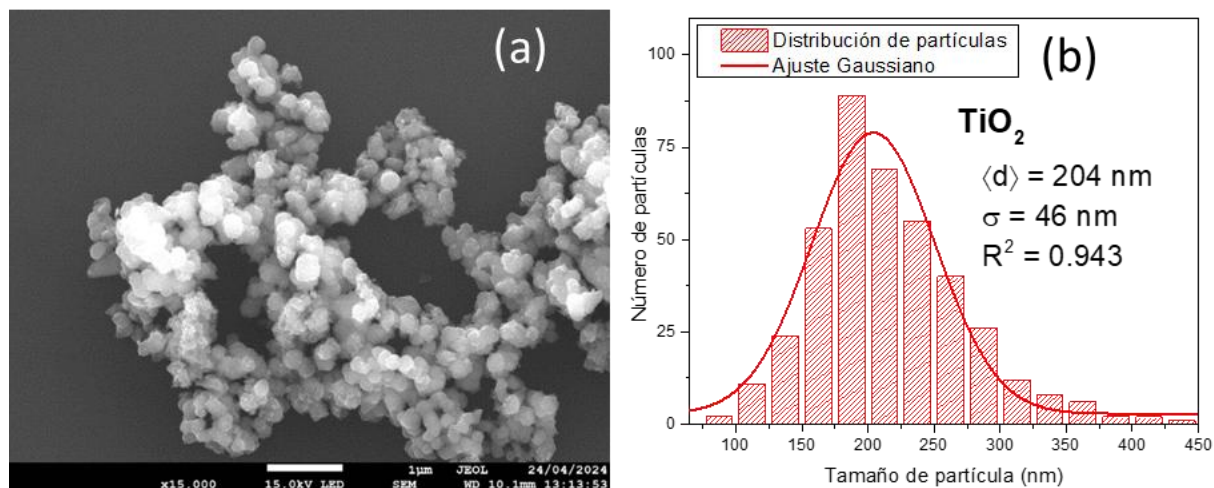


Figura 4.1. (a) Imagen SEM típica de la muestra TiO_2 y (b) histograma de distribución de tamaño de las nanopartículas.

La **Figura 4.2** presenta las imágenes SEM y correspondientes distribuciones de tamaño para las muestras de TiO_2 dopadas con diferentes concentraciones nominales de Fe (1%, 4% y 8%). Como se observa, la morfología de las partículas en las muestras es muy similar, siendo predominantemente cuasiesférica. El diámetro promedio de las nanopartículas dopadas al 1% y 4% es de $207 \pm 38 \text{ nm}$ y $203 \pm 43 \text{ nm}$, respectivamente, estos resultados son similares a la muestra de TiO_2 prístino. El diámetro promedio de las nanopartículas dopadas al 8% disminuye de 207 nm a 147 nm (una reducción del 28%) a medida que aumenta la concentración nominal de Fe del 1% al 8%.

La composición elemental de las nanopartículas de TiO_2 , tanto dopadas como no dopadas, se analizó mediante la técnica de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) utilizando el sistema X-Max (Oxford Instruments) acoplado al microscopio JEOL JSM-7800F, con un voltaje de operación de 15 keV. Este voltaje es adecuado para excitar los electrones de los niveles internos del átomo de hierro, cuyo pico $K_{\alpha 1}$ tiene una energía de 6.404 keV. En la **Figura 4.3** se presenta un espectro EDS representativo de la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe 4\%}$. Las bandas no asignadas en el espectro corresponden a las emisiones características del silicio (Si), que fueron descartadas debido a que se utilizó una oblea de silicio como sustrato para soportar las muestras durante el análisis EDS. Este espectro es representativo de las tres

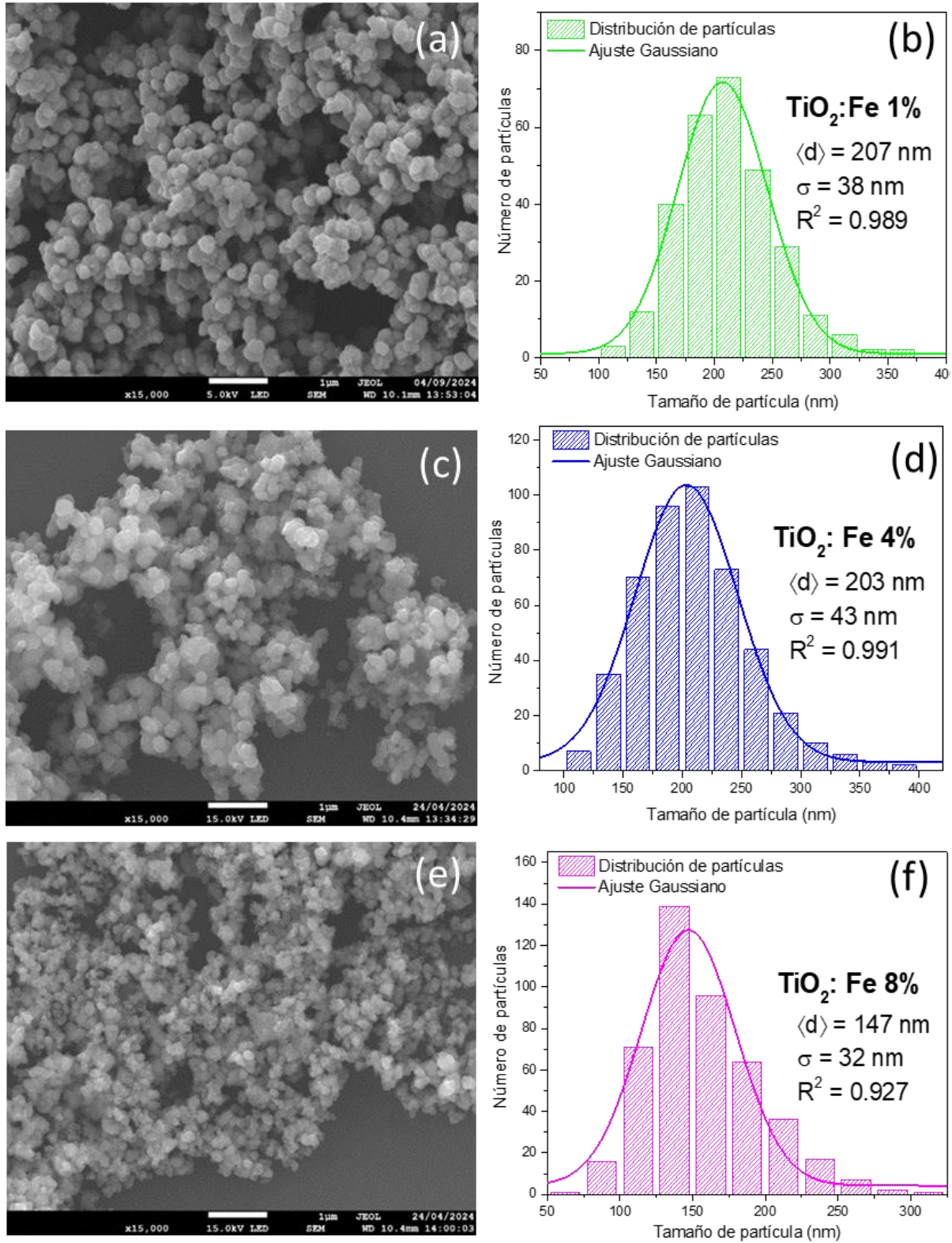


Figura 4.2. Micrografía típica de SEM y distribución de tamaño de partícula en las muestras (a, b) $\text{TiO}_2:\text{Fe } 1\%$, (c, d) $\text{TiO}_2:\text{Fe } 4\%$, y (e, f) $\text{TiO}_2:\text{Fe } 8\%$.

muestras dopadas al 1, 4 y 8%, ya que presenta una composición similar. El espectro confirma la presencia de los elementos oxígeno, titanio y hierro. La micrografía del espectro EDS de la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4% (área marcada en rosa de la **Figura 4.3**) muestra que las nanopartículas están dispersas homogéneamente y no forman aglomerados significativamente grandes.

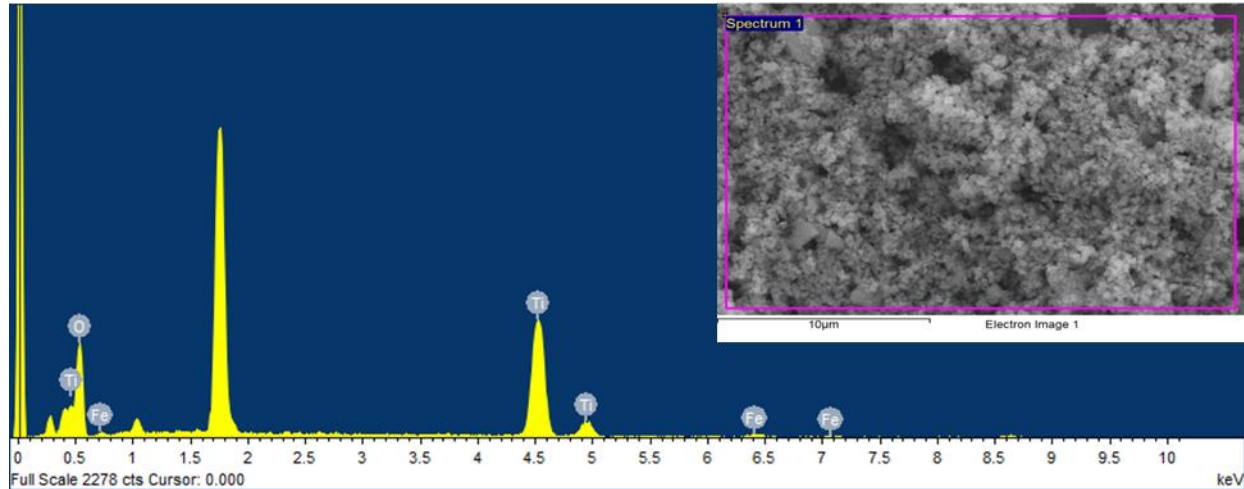


Figura 4.3. Espectro EDS representativo de la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4%. La imagen insertada muestra la región a la que corresponde este espectro.

Utilizando los espectros de EDS de las 4 muestras, prístina, dopada al 1%, 4% y 8%, se estimó la composición elemental de cada muestra. Para eso se analizaron por lo menos 3 espectros (adquiridos en diferentes locaciones similares al mostrado en la micrografía marcada en el área rosa de la **Figura 4.3**) de cada muestra. La composición elemental estimada a partir del análisis EDS se presenta en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Composición elemental estimada por análisis EDS de las 4 muestras, TiO_2 prístino, dopado al 1%, 4% y 8%.

Muestra	Oxígeno (O) % atómico	Titanio (Ti) % atómico	Hierro (Fe) % atómico	% atómico de Fe nominal
TiO_2	75.39	24.61	-	0.0
$\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1%	77.06	22.71	0.20	1.0
$\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4%	78.37	20.70	0.92	4.0
$\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 8%	77.10	20.89	2.01	8.0

Como se observa en la **Tabla 4.1** de composición elemental, el porcentaje de dopaje nominal de hierro utilizado en la síntesis de las muestras es diferente al porcentaje real determinado por EDS. Los datos sugieren que solo se incorporó aproximadamente entre 20 y 25% del hierro previsto en la síntesis de cada muestra. EL análisis composicional indica que las muestras dopadas al 1 y 4% nominal tienen un porcentaje atómico real de hierro de 0.20% y 0.92%, respectivamente. En contraste con la morfología, este porcentaje de hierro no ocasiono un cambio significativo en el diámetro promedio de las nanopartículas respecto a la muestra prístina. Por otra parte, la incorporación de un porcentaje atómico real de hierro del 2.01% en la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 8 % causó una disminución del tamaño promedio de la nanopartícula del 27% respecto a la muestra prístina.

4.2. Caracterización estructural de las nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ por difracción de rayos X

Para determinar la fase cristalina de las nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ sintetizadas y la posible presencia de alguna otra fase de un compuesto diferente, las nanoestructuras fueron analizadas con la técnica de difracción de rayos X (XRD). Los espectros de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro (PANALYTICAL - EMPYREAN) equipado con una fuente de rayos X característicos de cobalto que emite un haz filtrado con longitud de onda de $K_{\alpha 1} = 0.178901$ nm. La medición se realizó en un rango de 2θ de 20° a 100° .

En la **Figura 4.4** se presenta el patrón de difracción de la muestra TiO_2 y el patrón de los primeros picos de la carta cristalográfica del TiO_2 en fase anatasa. Se puede observar que el patrón de difracción de TiO_2 coincide correctamente con la fase anatasa, sin evidencia de la presencia de otros picos que indiquen alguna otra fase de TiO_2 como rutilo o brookita.

Los patrones de difracción para las muestras $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ (1%, 4% y 8%) se presentan en la **Figura 4.5**. Los picos correspondientes a la fase anatasa de TiO_2 se han indicado con un símbolo (\blacklozenge) en todas las muestras. La muestra dopada al 1% presenta los mismos picos de difracción que la muestra TiO_2 pura, pero con un aumento de la cristalinidad. La muestra dopada al 4% presenta un ensanchamiento de los picos más pronunciado en comparación con las muestras anteriores; además, el pico correspondiente al plano (112) es demasiado

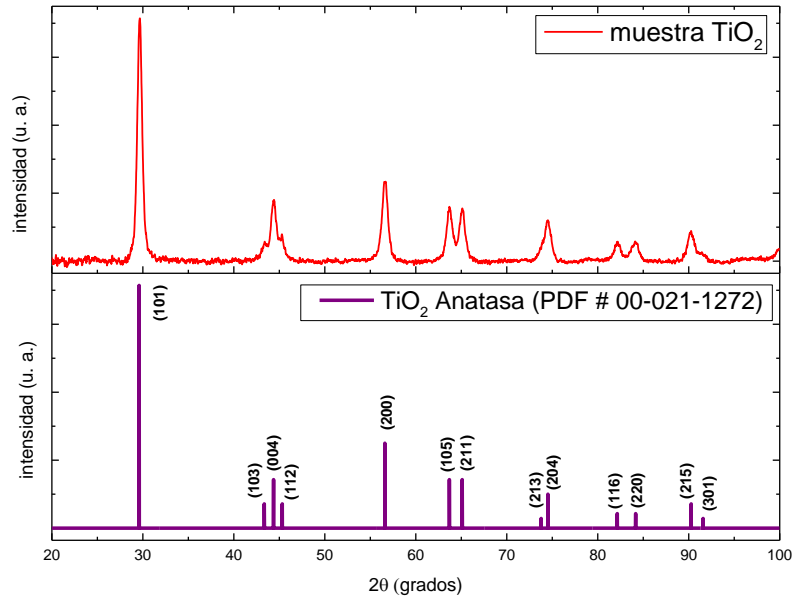


Figura 4.4. Patrón de difracción de la muestra TiO_2 (arriba) y patrón de difracción que representa la carta cristalográfica de TiO_2 anatasa (PDF #00-021-1272).

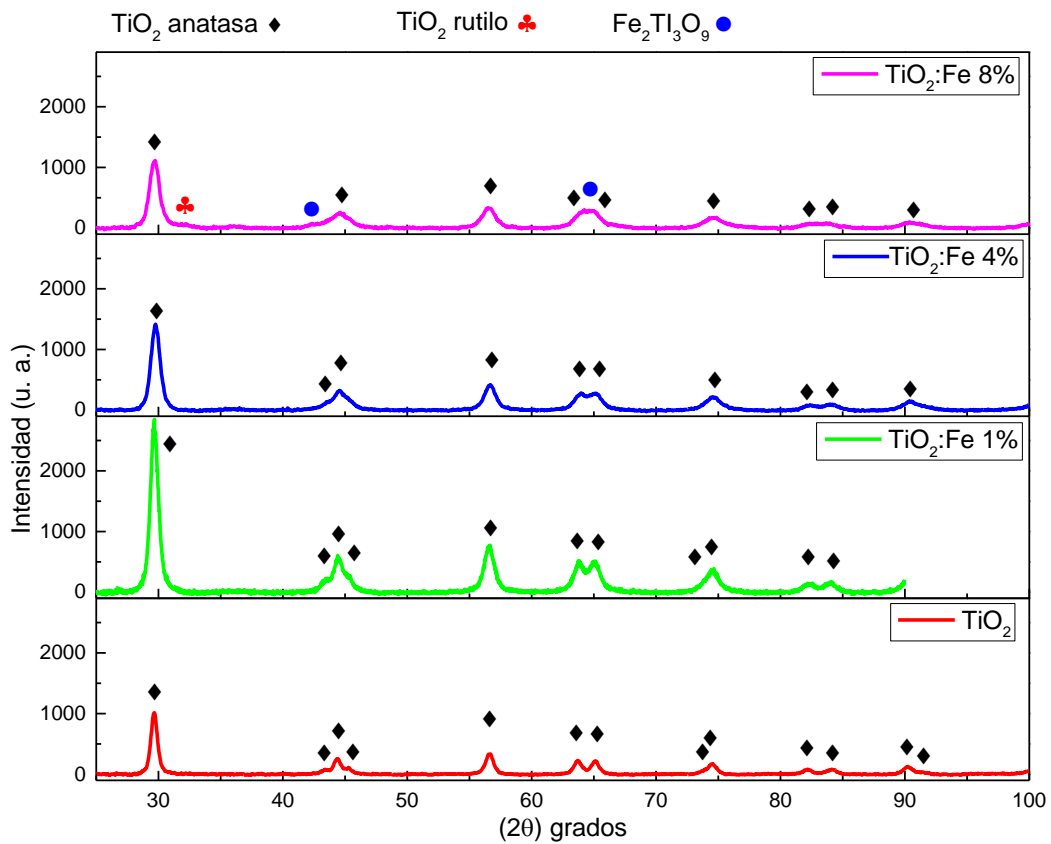


Figura 4.5. Patrones de difracción de las cuatro muestras de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ con la identificación de los picos correspondientes a la fase anatasa, y rutilo y del compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$.

tenue para ser apreciado claramente. En la muestra dopada al 8%, aparece un pico en la posición correspondiente a la fase rutilo de TiO_2 identificada con la carta cristalográfica (PDF#00-021-1276) y marcada con el símbolo (♣). También se identifican dos picos adicionales correspondientes a la fase pseudorutilo, de acuerdo con la carta cristalográfica (PDF#00-047-1777) del compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, marcados con el símbolo (●). El compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ se ha sintetizado en trabajos reportados utilizando síntesis similares a este trabajo, empleando nitrato férrico noahidratado como precursor de hierro [54, 55].

La correlación entre los espectros experimentales y las fases cristalinas presentes en las muestras se determinó calculando las distancias interplanares correspondientes a cada posición de los picos de difracción, utilizando la ecuación de Bragg (ec. 3.1): $2 d \sin\theta = \lambda$. Las distancias interplanares calculadas se presentan en la **Tabla 4.2**, junto con los planos cristalográficos correspondientes a la fase anatasa, rutilo y pseudorutilo. Para las muestras dopadas con al 4% y 8%, no se pudieron calcular todas las distancias interplanares debido a la superposición o baja intensidad de algunos picos de difracción.

Tabla 4.2. Distancias interplanares calculadas para cada muestra (blanco). Distancias interplanares de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 y del compuesto pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) con sus correspondientes índices de Miller (hkl).

Muestra TiO_2	Muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe 1\%}$	Muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe 4\%}$	Muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe 8\%}$	TiO ₂ anatasa (PDF #00-021-1272)		
				d interplanar [Å]	intensidad	plano
d interplanar [Å]	d interplanar [Å]	d interplanar [Å]	d interplanar [Å]	d interplanar [Å]		
3.495	3.493	3.482	3.491	3.52	100	(101)
2.417	2.416	2.422	-	2.431	10	(103)
2.369	2.366	2.359	2.357	2.378	20	(004)
2.326	2.32	-	-	2.33	10	(112)
1.886	1.887	1.885	1.888	1.892	35	(200)
1.694	1.692	1.688	-	1.699	20	(105)
1.662	1.663	1.662	-	1.666	20	(211)
1.491	1.498	-	-	1.493	4	(213)
1.477	1.476	1.476	1.475	1.48	14	(204)
1.361	1.358	1.359	1.359	1.364	6	(116)
1.335	1.336	1.335	1.34	1.337	6	(220)
1.262	-	1.261	1.261	1.264	10	(215)
1.249	-	-	-	1.25	4	(301)
Rutilo (PDF#00-021-1276)			3.224	3.247	100	(110)
Pseudorutilo (PDF#00-047-1777)			2.467	2.481	80	(100)
Pseudorutilo (PDF#00-047-1777)			1.673	1.686	100	(102)

La fase anatasa está formada por una celda unitaria tetragonal, en la cual los parámetros de red satisfacen la relación: $a = b$ y $c > a$ con ángulos axiales $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Los parámetros de red de la celda unitaria de TiO_2 en fase anatasa se calcularon utilizando las distancias interplanares obtenidas de los espectros de XRD y con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Donde h, k, l son los índices de Miller del plano asociados a la distancia interplanar d . Los parámetros red se calcularon utilizando los picos más intensos de la fase anatasa, correspondientes a los planos (101) y (200). En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de red calculados, así como el volumen de celda unitaria, y se comparan con los parámetros de red reportados en la carta cristalográfica de anatasa.

Tabla 4.3. Parámetros de red estimados para las cuatro muestras y su diámetro promedio de cristalito semiesférico. Valores de referencia de la carta cristalográfica de anatasa PDF 00-021-1272.

Muestra	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{:Fe 1\%}$	$\text{TiO}_2\text{:Fe 4\%}$	$\text{TiO}_2\text{:Fe 8\%}$	TiO_2 (anatasa estándar)
a=b [Å]	3.77	3.77	3.77	3.78	3.79
c [Å]	9.29	9.23	9.08	9.16	9.51
Volumen de celda unitaria [Å ³]	132.20	131.39	129.10	130.6	136.31
Tamaño promedio de cristal [nm]	13.64	10.13	9.14	7.93	-----

A medida que aumenta el porcentaje real de hierro en las muestras, se puede notar que el parámetro de red a permanece relativamente constante, mientras que el parámetro c disminuye en las muestras dopadas en comparación con la muestra sin dopar. Esto provoca una disminución en el volumen por celda unitaria. En particular el volumen de la celda

unitaria para la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4% es menor que el de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1%, y ambos son menores que el volumen de la muestra de TiO_2 puro. Esta reducción en el parámetro c se evidencia en los patrones de difracción y puede explicarse mediante la ley de Bragg ($\sin\theta = \lambda/2d$); una reducción en las distancias interplanares, en comparación con la muestra de TiO_2 puro, desplaza el ángulo de Bragg hacia valores mayores (hacia la derecha), como se muestra en la **Figura 4.6**. Esta disminución de volumen de la celda unitaria puede atribuirse a una tensión compresiva, generada por la sustitución de los átomos del Ti^{4+} por Fe^{3+} , ya que el radio iónico del hierro trivalente (Fe^{3+}) es de 0.69 Å siendo ligeramente menor al del titanio tetravalente (Ti^{4+}), que es de (0.745 Å). Este fenómeno ha sido reportado previamente en estudios donde se observa una contracción de la red cristalina debido a la incorporación de Fe^{3+} en la estructura de TiO_2 [56,57].

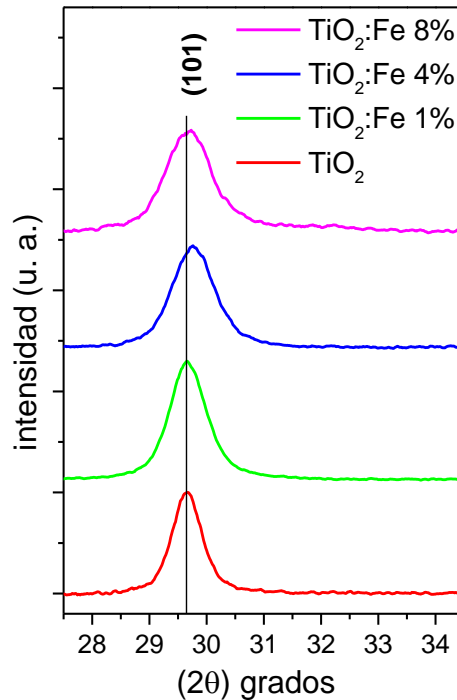


Figura 4.6. Patrones de difracción de las muestras de TiO_2 , donde se observa un corrimiento de las posiciones de los picos de Bragg del plano (101) de la fase anatasa.

La muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 8% no presenta un volumen de celda unitaria más pequeño en comparación con la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4%, a pesar del mayor contenido de hierro. Esto puede explicarse por la incorporación parcial del hierro en la red cristalina de la anatasa, lo que resultó en la formación de un compuesto diferente identificado como pseudorutilo

(Fe₂Ti₃O₉), debido al exceso de hierro. Esto coincide con lo encontrado en el patrón de difracción de rayos X. Además, la disminución del diámetro promedio de nanopartícula para TiO₂:Fe 8% puede deberse a la formación del compuesto (Fe₂Ti₃O₉).

El tamaño promedio de cristalito D de la fase anatasa fue calculado con la ecuación de Scherrer, considerando que los cristalitos tienen forma cuasiesférica, ya que en trabajos similares, el TiO₂ en fase anatasa tiende a formar cristales semiesféricos [57].

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.2)$$

Donde k es el factor de forma (para cristales semiesféricos, $k = 0.9$), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X ($\lambda = 0.178901$ nm), β es el ancho completo a la mitad del máximo del pico de difracción (FWHM, por sus siglas en inglés, *Full Width at Half Maximum*) y θ es el ángulo de Bragg en radianes. El valor de β se determinó mediante un ajuste gaussiano a los picos del patrón de difracción. El tamaño promedio del cristalito se calculó para las cuatro muestras utilizando los picos más intensos, correspondientes a los planos (101), (200) y (204). Los valores obtenidos se promediaron para obtener el tamaño promedio de los cristalitos, cuyos resultados se presentan en la **Tabla 4.3**. Se observa que el tamaño promedio de cristalito disminuye a medida que aumenta la concentración de hierro en las muestras. Este fenómeno podría deberse a que los defectos estructurales ocasionados por la incorporación del hierro en la red cristalina del TiO₂ afectan el crecimiento ordenado del cristal, limitando su tamaño [12,57].

4.3. Caracterización óptica de las nanopartículas TiO₂ y TiO₂:Fe por espectroscopia de reflectancia difusa

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Varian Cary 5000) con un accesorio de reflexión difusa (DRS) para obtener los espectros de reflexión difusa de las muestras de TiO₂ dopado con hierro en concentraciones molares nominales de 0%, 4% y 8%. Para la muestra TiO₂ dopada al 1% se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific (Evolution 220). Las mediciones se realizaron en un rango de longitud de onda de 200 nm a 800 nm. La **Figura 4.7** muestra el espectro de la reflectancia relativa en porcentaje de las tres muestras.

El espectro de reflectancia para la muestra TiO_2 presenta una reflectancia relativamente constante en el rango visible, con una disminución en un rango de 400 a 350 nm, lo que indica que la absorción ocurre en el rango UV. En el espectro de la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% existe una disminución en la reflectancia en un rango de 450 a 350 nm, lo que significa que la absorción tiene un ligero corrimiento al espectro visible. Para las muestras $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% y 8%, se observa una primera disminución de la reflectancia en el rango de 700 a 500 nm y una segunda disminución más pronunciada en un rango de 475 a 350 nm. Estas disminuciones en la reflectancia se asocian con un borde de absorción en la muestra de TiO_2 prístino y dopado al 1%, mientras que para las muestras dopadas al 4 y 8% se asocian dos bordes de absorción. Además, se infiere que la absorción se ha desplazado hacia el espectro visible en las muestras dopadas en comparación con la muestra sin dopar. Esto sugiere que la incorporación del hierro afecta las propiedades ópticas del TiO_2 , mejorando la absorción en el espectro visible. Este desplazamiento al visible puede deberse a la introducción de nuevos estados electrónicos dentro de la banda prohibida del material [30,56].

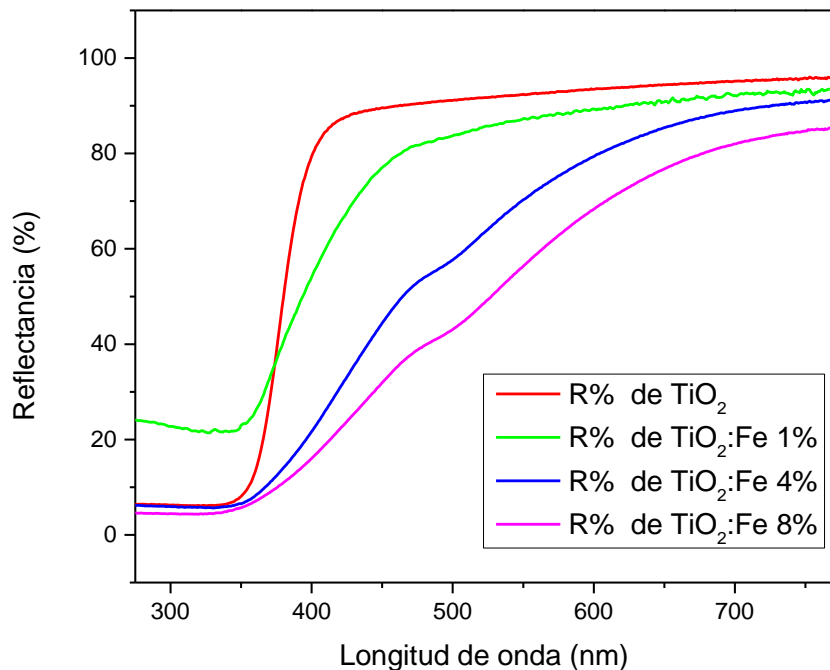


Figura 4.7. Espectro de reflectancia relativa en porcentaje de las muestras de TiO_2 y $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ dopadas con hierro.

A partir de los datos de reflectancia difusa, se calculó la función de reemisión de Kubelka-Munk, la cual se utilizó para realizar el análisis mediante el formalismo de Tauc. En la **Figura 4.8** se presenta la gráfica Tauc obtenida a partir de la función de reemisión de Kubelka-Munk, donde se estimó el valor de la energía de banda prohibida (E_g). Para ello, se extrapoló la región lineal del gráfico de $(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/2}$ en función de hv donde $F(R_\infty)$ es la función de reemisión de Kubelka-Munk y hv la energía del fotón. El valor de (E_g) se determinó a partir de la intersección de la extrapolación de la región lineal con el eje de las abscisas. Además, se especificó el coeficiente de correlación de la regresión lineal utilizada para la extrapolación.

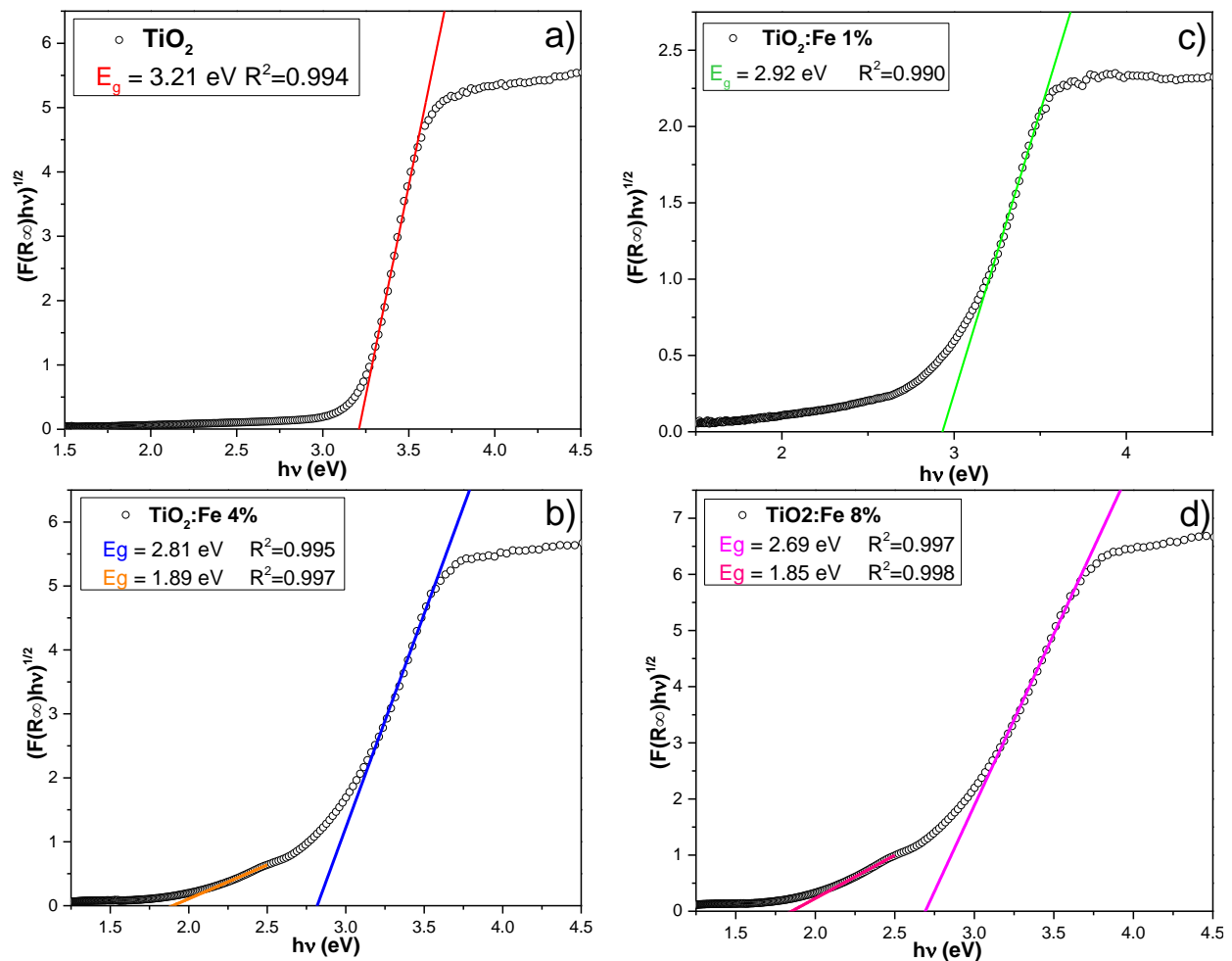


Figura 4.8. Gráfica de Tauc utilizando la función de Kubelka-Munk para las muestras TiO_2 (a), $TiO_2:Fe$ 1% (b), $TiO_2:Fe$ 4% (c) y $TiO_2:Fe$ 8% (d), mostrando los valores estimados de E_g obtenidos a partir del ajuste lineal en cada región.

Para determinar la ventana de datos en el ajuste lineal se considera que en el extremo de baja energía de la gráfica de Tauc, la desviación de la linealidad se asocia a defectos que están cerca del borde de la banda prohibida denominada “cola de Urbach” y en el extremo de alta energía, la saturación de los estados de transición disponibles causa un nivelado de la absorción, por lo que se debe evitar tomar los datos que se encuentren en las curvas de cola de Urbach y de saturación, además de realizar varios ajustes en diferentes ventanas de datos y buscar el que proporcione un coeficiente de correlación R^2 más cercano a uno, tratando de tomar la ventana con más datos [52].

La energía de banda prohibida estimada para TiO_2 es $E_g = 3.21 \text{ eV}$, lo cual concuerda con los valores reportados para la fase anatasa de TiO_2 . La energía de banda prohibida estimada para la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% es de $E_g = 2.92 \text{ eV}$. Para las muestras $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% y 8% se observaron dos regiones lineales en la gráfica de Tac, lo que se sugiere la existencia de dos energías de banda prohibida. Esto es coherente con el espectro de reflectancia, donde también se identifican dos bordes de absorción. Las energías de banda prohibida estimadas para la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% son $E_g = 2.81 \text{ eV}$ y $E_g = 1.89 \text{ eV}$, mientras que para la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 8% los valores de E_g son 2.69 eV y 1.85 eV .

La mayor energía de banda prohibida E_g observada para cada muestra dopada podría atribuirse a la disminución de la energía de banda prohibida de la fase anatasa, causada por la incorporación de iones Fe^{3+} , lo que resulta en un corrimiento de la absorción hacia el espectro visible. Este fenómeno se ha explicado por la distorsión en la estructura cristalina del TiO_2 , generada por la sustitución parcial de Ti^{4+} por Fe^{3+} , lo cual induce la creación de nuevos estados electrónicos dentro de la banda prohibida por varios autores [12, 14, 57].

Según los espectros de XRD, en la muestra de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 8% se observa la presencia de la fase anatasa de TiO_2 , así como una fase cristalina correspondiente al compuesto $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. El segundo valor de E_g podría estar asociado a la energía de banda prohibida de este compuesto. Dado que el valor ($E_g = 1.89 \text{ eV}$) para la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% es muy similar al de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 8% ($E_g = 1.85 \text{ eV}$) es probable que ambos correspondan a la misma fase de $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Debido a que la fase pseudorutilo generalmente aparece en cantidades menores

o como subproducto en materiales dopados con hierro o en transiciones entre otras fases de óxido de titanio, y que puede formarse bajo diferentes condiciones de síntesis, la energía de banda prohibida no está ampliamente reportada, pero algunos estudios publicados estiman su E_g en un rango aproximado de 1.4 y 2.4 eV [16, 58].

Para resumir las propiedades de las nanopartículas sintetizadas de TiO_2 dopadas con hierro, se presentan en la **Tabla 3.4** los resultados más relevantes obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas para cada muestra.

Tabla 4.4. Características morfológicas, composicionales, cristalinas y ópticas más relevantes obtenidas de las caracterizaciones realizadas a las nanopartículas sintetizadas.

	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{:Fe 1\%}$	$\text{TiO}_2\text{:Fe 4\%}$	$\text{TiO}_2\text{:Fe 8\%}$
Tamaño promedio de nanopartícula [nm]	204	207	203	147
Porcentaje estimado de dopaje [% atómico]	0	0.20	0.92	2.01
Volumen de celda unitaria [\AA^3]	132.20	131.39	129.10	130.60
Tamaño promedio de cristalito [nm]	13.54	10.13	9.14	7.93
Energía de banda prohibida (E_g)	3.21 eV	2.92 eV	2.81 eV 1.89 eV	2.69 eV 1.85 eV

4.4. Evaluación catalítica de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$

Con el objetivo de medir las concentraciones desconocidas en el proceso de fotodegradación, se realizó una curva de calibración del tinte orgánico azul de metileno (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) utilizando espectros de absorbancia para concentraciones conocidas de 2, 5, 10, 15 y 25 ppm. La absorbancia máxima de la banda principal en el espectro de absorción se ha registrado a $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ y se utilizó para determinar la curva de calibración [9]. La

Figura 4.9 muestra la curva de calibración para el tinte MB, obtenida mediante un ajuste lineal de los datos conocidos. La curva de calibración se realizó considerando solo una medición de absorbancia para cada concentración conocida. La absorbancia medida en el espectrofotómetro, formalmente llamada densidad óptica $A = -\log(T)$ es una medida de la cantidad de luz absorbida en función de la transmitancia (T) y tiene un rango de 0 a infinito. Como se describe en la ecuación (3.8) es linealmente dependiente de la concentración de la especie absorbente, por lo que la absorbancia es utilizada para hacer la curva de calibración del MB. La ecuación del ajuste se empleó para estimar la concentración de MB en disoluciones acuosas en las pruebas de degradación.

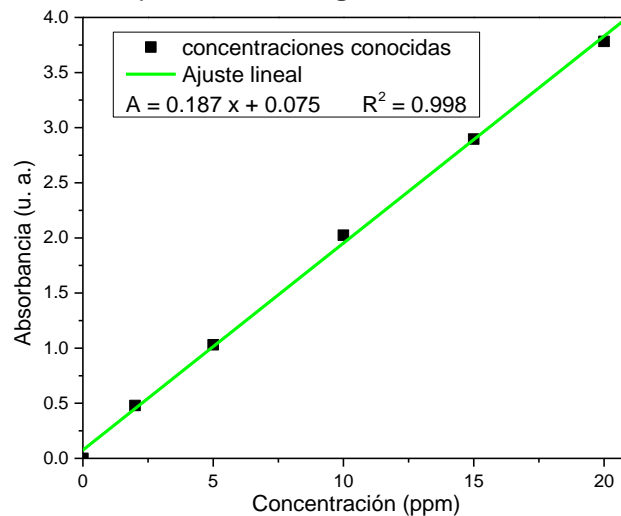


Figura 4.9. Curva de calibración de azul de metileno.

Se describen los tres experimentos de degradación de una disolución de azul de metileno para evaluar la actividad fotocatalítica y catalítica de los cuatro tipos de nanopartículas sintetizadas de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ (0%, 1%, 4%, 8%) descritos en la sección 2.2.

4.4.1. Fotodegradación de MB con nanopartículas $\text{TiO}_2:\text{Fe}$

En la **Figura 4.10a** se presentan los espectros de absorción obtenidos en diferentes tiempos para la solución de MB (20 ppm) con el catalizador $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% en presencia de luz visible durante 270 min. Se observa que las principales bandas de absorción del MB (612 nm y 664nm) [9,24], disminuyen en intensidad, lo que indica una reducción en su concentración. Para evaluar la actividad fotocatalítica, se calcularon las concentraciones en esos intervalos de tiempo a partir de los espectros y la curva de calibración. Según la ley de Beer-

Lambert, la absorbancia es linealmente dependiente de la concentración en una longitud de onda específica, por lo que al integrar el área bajo la curva $A(\lambda)d\lambda$ obtendremos una relación igualmente lineal en función de la concentración, sin embargo el considerar el área bajo la curva podría introducir más errores debido a un mayor procesamiento de la señal, además con este método se podría incluir la contribución de otras especies que estén absorbiendo en el mismo rango, por el contrario medir la absorbancia en λ_{\max} proporciona una mayor precisión y mayor relación entre la señal/ruido a bajas concentraciones y por lo tanto un a mejor linealidad. En la **Figura 3.10b** se muestra el cambio de concentración expresado como la concentración relativa en función del tiempo C/C_0 (que es la razón entre la concentración a un tiempo determinado (C) y la concentración inicial de MB (C_0) antes de mezclarse con el catalizador). Se observa que la concentración de MB disminuye de manera continua, sin alcanzar un valor máximo de degradación constante a los 270 min, lo cual es congruente con lo reportado para fotodegradación de MB con TiO_2 bajo luz visible [13, 18].

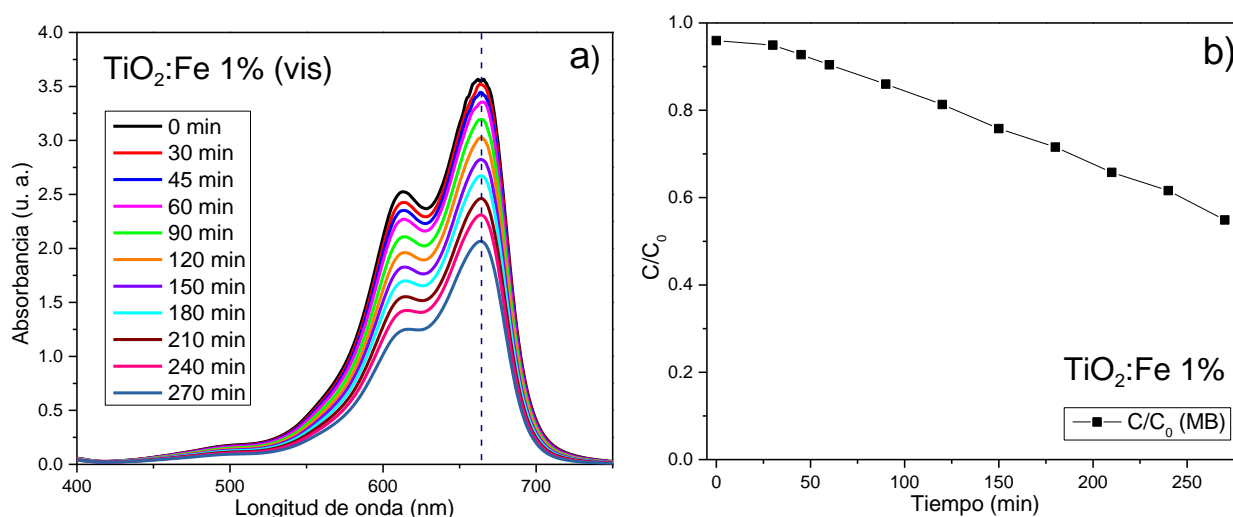


Figura 4.10. a) Espectros de absorbancia de la solución de MB en presencia de la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1% bajo luz visible. b) Concentración relativa de la solución de MB del mismo experimento en función del tiempo.

Para las demás muestras, se siguió el mismo proceso experimental. La **Figura 4.10a** es representativa de los espectros de absorción de la solución de MB en la fotodegradación con las muestras $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 0%, 4% y 8%, ya que la disminución en la absorbancia es similar. La actividad fotocatalítica para cada muestra se presenta en la **Figura 4.11a**, donde se

graficaron las concentraciones relativas para cada muestra en función del tiempo. La mejor respuesta fotocatalítica la presenta la muestra TiO_2 sin dopar, con un valor de $C/C_0 = 0.34$ a los 270 min, seguida por las muestras de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% y 8% que presentan un comportamiento similar, con $C/C_0 = 0.40$ y $C/C_0 = 0.45$, respectivamente. La muestra con menor fotodegradación fue $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1%, con un valor de $C/C_0 = 0.54$.

Para comparar las distintas reacciones de fotocatalisis, se determinó la velocidad de reacción, asumiendo un comportamiento de pseudo primer orden (Ver apéndice). Se graficó $\ln(C/C_0)$ vs tiempo en el intervalo de 30 a 270 min, y se realizó un ajuste lineal para determinar la pendiente y, con ella, la rapidez de reacción (k). En todos los casos, se estimó el coeficiente de determinación R^2 para comprobar la precisión del ajuste, el cual fue muy cercano a 1, indicando que el ajuste es correcto. La gráfica $\ln(C/C_0)$ vs tiempo con el valor de la velocidad de reacción para cada experimento se presenta en la **Figura 4.11 b)**.

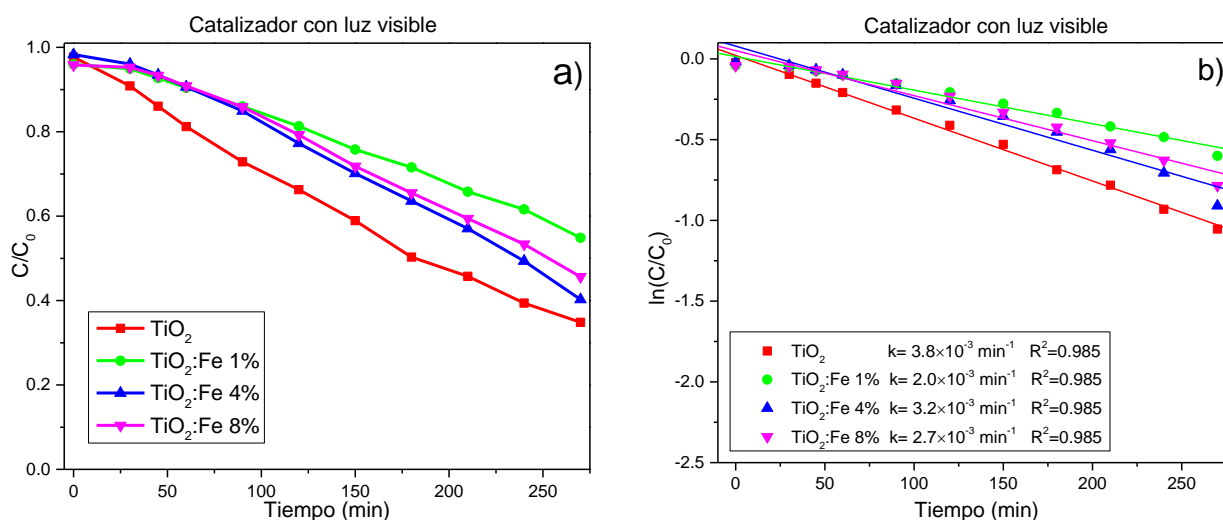


Figura 4.11. (a) Concentración relativa de solución de MB en la fotodegradación. (b) cálculo de la rapidez de reacción con $\ln(C/C_0)$ vs Tiempo y su ajuste lineal.

La muestra TiO_2 presenta una velocidad de reacción mayor que las muestras con hierro. Sin embargo, todas muestran velocidades de reacción dentro del mismo orden de magnitud, en un rango de $2.0 - 3.8 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$. A pesar de que las muestras dopadas con hierro tienen energía de banda prohibida menor en comparación con el TiO_2 puro, lo que implica una mayor absorción de luz en el rango visible, la incorporación de hierro en el TiO_2 no mejora la

actividad fotocatalítica. Una posible causa podría ser que la presencia de hierro en la estructura del TiO_2 provoca un efecto de recombinación más rápido que en la muestra sin dopar, reduciendo así la respuesta fotocatalítica, como se ha observado en diversos estudios anteriores [20, 59]. Otra probable razón podría ser la disminución de sitios activos en la superficie del TiO_2 dopado, como se ha reportado en algunos estudios [30]. Además, según los resultados de XRD, se observa la presencia de la fase cristalina de pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$) en la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 8%, con una energía de banda prohibida menor a la de anatasa. Sin embargo, no se observa una mejora en la actividad fotocatalítica, lo que sugiere que el pseudorutilo no tiene un buen rendimiento en la degradación de azul de metileno.

4.4.2. Degradación de MB con nanopartículas $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ y H_2O_2

La **Figura 4.12** muestra los espectros de absorción de la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% en presencia de 0.5 mL de H_2O_2 en obscuridad, en un intervalo de tiempo de 0 a 120 min. Los espectros indican un cambio en la absorbancia y por lo tanto en la concentración de MB, que es relativamente fuerte durante los primeros 25 min. Posteriormente, el cambio en la absorbancia indica que la concentración de MB disminuye a una tasa menor hasta los 120 min. Este resultado es representativo también para la degradación con las muestras $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 0%, 4% y 8%.

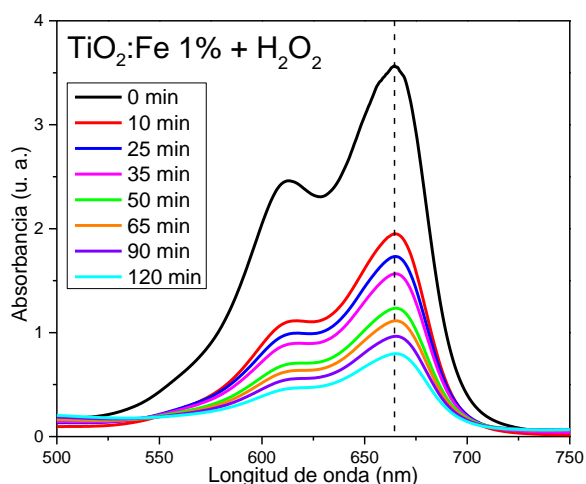


Figura 4.12. Espectros de absorción de la solución de MB en presencia de la muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% y H_2O_2 en obscuridad.

En la **Figura 4.13a** se presentan las concentraciones relativas de MB para la degradación en presencia de H_2O_2 en obscuridad, utilizando cada una de las muestras de $TiO_2:Fe$ (0%, 1%, 4% y 8%). Además, se realizó una prueba de degradación de MB únicamente con 0.5 mL de H_2O_2 para evaluar su efecto en la degradación de MB. La degradación de MB solo con H_2O_2 mostró una capacidad limitada, logrando reducir únicamente el 3% de la concentración inicial. En comparación con la fotocatalisis, se observa un cambio significativo en la actividad catalítica de las nanopartículas con H_2O_2 . Las muestras $TiO_2:Fe$ 1% y 8% mostraron una actividad catalítica considerablemente mejor que la muestra sin dopar, probablemente porque la muestra dopada al 1% tiene mejor cristalinidad y porque la muestra dopada al 8% es la que tiene menor tamaño de diámetro. En la **Figura 4.13.b** se muestra la gráfica $\ln(C/C_0)$ vs tiempo, con la estimación de velocidad de reacción para cada muestra, que arrojó valores de $k = 1.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ y $k = 1.1 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ respectivamente.

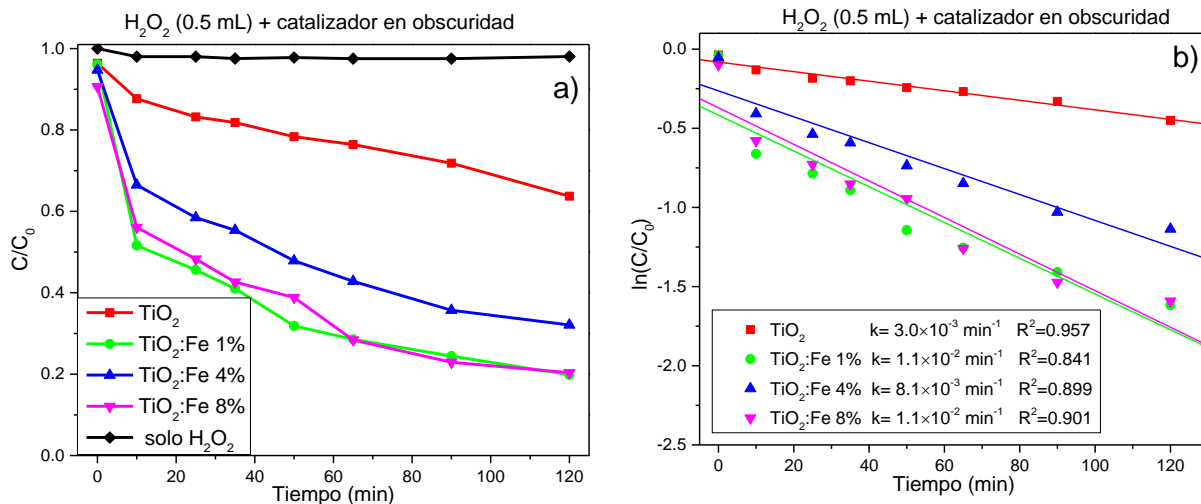


Figura 4.13. (a) Concentración relativa de solución de MB en la degradación con H_2O_2 en obscuridad. (b) Cálculo de la rapidez de reacción con $\ln(C/C_0)$ vs tiempo y su ajuste lineal.

Los resultados muestran que las nanopartículas de TiO_2 dopadas con hierro presentan una mejora significativa en la degradación de MB en presencia de H_2O_2 , en comparación con la fotocatalisis sin peróxido de hidrógeno. Esto sugiere que la capacidad catalítica de las nanopartículas se ve favorecida por la presencia de H_2O_2 , lo que podría estar relacionado con un aumento en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en

inglés *Reactive Oxygen Species*), como los radicales hidróxilos, debido la catálisis heterogénea de tipo Foto-Fenton [31, 32, 33]. Además, el incremento de hierro en la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 8% resulta en una disminución de la actividad de degradación, posiblemente debido a una reducción de sitios activos asociada a un cambio en el tamaño de las nanopartículas. Por otra parte, la muestra de TiO_2 prístino (sin dopar) también presenta una mejora en la actividad fotocatalítica debido a la presencia de H_2O_2 . Esto ha sido reportado en otros estudios y se atribuye a las vacancias de oxígeno en el TiO_2 , y/o la adsorción del tinte en las nanopartículas [60, 61].

4.4.3. Fotodegradación de MB con nanopartículas TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ y H_2O_2

La **Figura 4.14** muestra los espectros de absorción para la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1%, en intervalo de tiempo de 0 min a 120 min después de mezclar la solución de MB con el catalizador y exponerla a luz visible. Los espectros muestran una degradación significativa de MB en los primeros 25 min. Este espectro es representativo para la degradación con las muestras $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 4% y 8%.

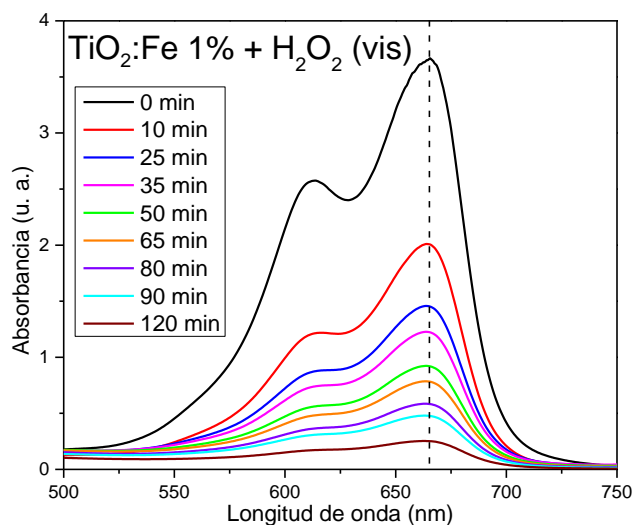


Figura 4.14. Espectros de absorción de la solución de MB en presencia de la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1% y H_2O_2 bajo luz visible.

En la **Figura 4.15a** se presentan las concentraciones relativas de MB para la degradación en presencia de H_2O_2 bajo luz visible, utilizando cada una de las muestras de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ (0%, 1%, 4% y 8%), junto con la fotodegradación debido solo al peróxido de hidrógeno. Por sí solo, el

peróxido de hidrógeno mostró una capacidad de degradación con un valor de $C/C_0 = 0.63$, probablemente debido a su fotólisis, como ha sido reportado en otros estudios [63]. Se observa que la actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% presentó el mejor desempeño, con $C/C_0 = 0.04$. Las muestras $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 4% y 8% mostraron un comportamiento similar entre si, mientras que la muestra de TiO_2 puro (sin dopar) tuvo el menor desempeño, aunque comparable con las demás muestras.

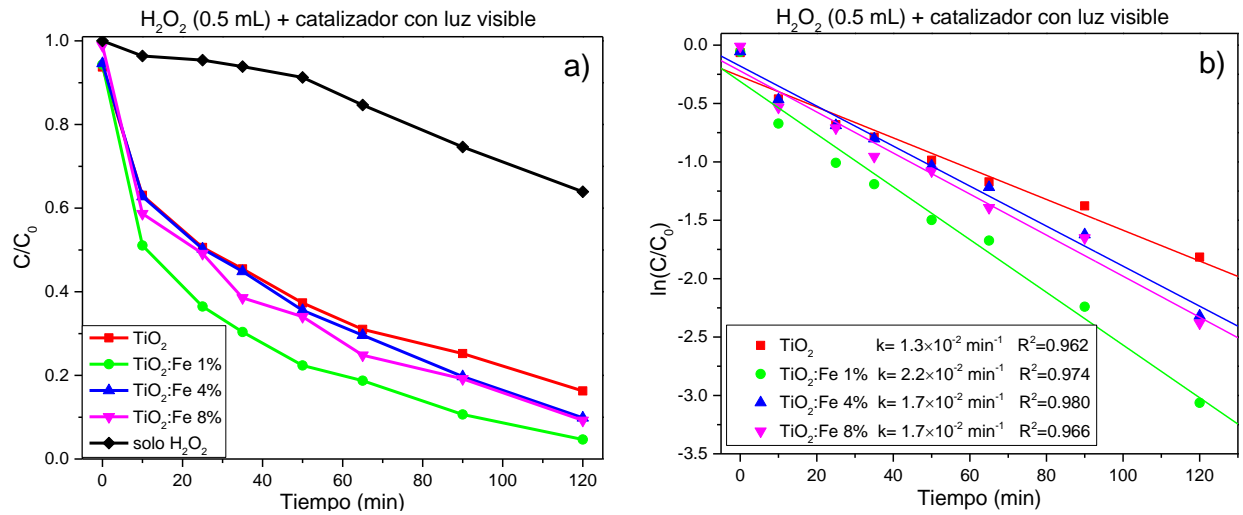


Figura 4.15. (a) Concentración relativa de solución de MB en la degradación con H_2O_2 con luz visible. (b) Cálculo de la rapidez de reacción con $\ln(C/C_0)$ vs tiempo y su ajuste lineal.

En la **Figura 4.15** se presentan las velocidades de reacción para todas las muestras, y se observa que todas son de un orden de magnitud mayor que las obtenidas en los experimentos de fotocatalisis sin H_2O_2 y en oscuridad. La muestra $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 1% reveló la mayor velocidad de reacción con un valor de $k = 2.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

El incremento en la degradación en el experimento de fotodegradación con H_2O_2 podría atribuirse a la combinación de varios fenómenos, tales como la fotodegradación de las nanopartículas bajo luz visible, la fotólisis del H_2O_2 y la catálisis tipo Foto-Fenton por el hierro en las nanopartículas.

Por último, la **Tabla 4.5** presenta el porcentaje de degradación para cada experimento y para cada muestra a los 120 minutos, calculada como $n\% = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%$. Esto muestra que la fotodegradación con nanopartículas de TiO₂ dopadas con hierro presenta una mayor eficiencia en la degradación del tinte orgánico azul de metileno en presencia de H₂O₂ y luz visible.

Tabla 4.5. Porcentaje de degradación de MB a los 120 minutos para las cuatro muestras en los tres experimentos.

Catalizador	luz vis.	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + luz vis.
Sin catalizador	-	2%	36%
TiO ₂	34%	37%	84%
TiO ₂ :Fe 1%	19%	81%	96%
TiO ₂ :Fe 4%	23%	68%	91%
TiO ₂ :Fe 8%	21%	80%	91%

Es importante mencionar que los experimentos de degradación se realizaron durante los cuatro meses posteriores a la síntesis de las muestras, periodo en el cual se puede garantizar la eficiencia reportada. Además, dado que las nanopartículas al estar compuestas de dióxido de titanio en fase anatasa, una estructura altamente estable en condiciones normales de presión y temperatura, se puede asegurar la estabilidad de las nanopartículas. Cabe destacar que solo se realizó una medición por cada experimento de degradación, por lo que para un trabajo futuro y proseguir con la investigación de estas nanopartículas, es necesario mejorar la precisión a los resultados obtenidos repitiendo los experimentos y verificando la reproducibilidad, y considerar un posible estudio sobre la reutilización de las nanopartículas. Por lo anterior, se sugiere llevar a cabo un análisis más detallado, repitiendo los experimentos para reducir la incertidumbre en los datos y evaluar la eficiencia en cada ciclo de reutilización de las nanopartículas.

Capítulo 5 – Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2), tanto prístinas como dopadas con hierro en concentraciones molares nominales de 1%, 4% y 8%, utilizando el método de irradiación por microondas. El análisis mediante SEM reveló que las nanopartículas presentan una morfología cuasiesférica, con un diámetro promedio que varía entre 147-207 nm.

A través de XRD, se identificó que las nanopartículas exhiben una fase cristalina predominante de anatasa. En la muestra $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 8%, además de anatasa, se detectó la formación de una fase adicional de pseudorutilo. El tamaño promedio de los cristalitas disminuyó en comparación con la muestra prístina, lo que se atribuye a la incorporación del hierro en la red cristalina de anatasa, lo cual restringe su crecimiento.

La incorporación de hierro indujo un corrimiento de la absorción hacia la región visible del espectro electromagnético, y se observó una reducción en la energía de la banda prohibida, que paso de 3.21 eV (TiO_2 prístino) a 2.69 eV a medida que aumentaba la concentración de hierro. Sin embargo, este cambio en la energía de banda prohibida no resultó en una mejora en el proceso fotocatalítico, ya que, en las pruebas de degradación del azul de metileno bajo luz visible, las nanopartículas de TiO_2 prístino mostraron una mayor actividad que las muestras dopadas con hierro.

En el caso de catálisis con peróxido de hidrógeno en oscuridad, se observó una mejora en la degradación de azul de metileno, atribuida a la catálisis tipo Foto-Fenton, especialmente en las muestras dopadas con hierro. Sin embargo, un exceso de hierro no mostró un incremento significativo en la actividad fotocatalítica, lo que sugiere la existencia de una concentración óptima de dopaje para maximizar la eficiencia del proceso.

Finalmente, en las pruebas de fotocatalisis con peróxido de hidrógeno bajo luz visible, se observó una combinación de fenómenos que favorecen la degradación de MB. Estos incluyen la mayor eficiencia del catalizador bajo luz visible, la catálisis tipo Foto-Fenton

facilitada por el peróxido de hidrógeno y el hierro, y la fotólisis del peróxido de hidrógeno bajo luz visible. De todos los materiales evaluados, las nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{:Fe}$ 1% mostraron la mejor actividad fotocatalítica en la presencia de peróxido de hidrógeno y luz visible, alcanzando una eficiencia de degradación del 96% en 120 minutos.

Apéndice

Cinética de degradación

El modelo de Langmuir-Hinshelwood es un modelo que describe la cinética de un proceso de catálisis heterogénea. Este modelo describe una reacción por pasos, donde el reactivo es adsorbido y desorbido reversiblemente sobre los sitios activos del catalizador, para formar un complejo adsorbente A, en un segundo paso este complejo A reacciona para transformarse en un producto P irreversiblemente. Ya que típicamente la concentración del reactivo es la que se puede monitorear y no la de los complejos adsorbentes A, el modelo describe la velocidad de reacción en términos de la concentración del reactivo C y las constantes de adsorción y la constante de velocidad aparente, K_a y K respectivamente, de la siguiente forma [63].

$$r = \frac{Kk_a C}{1 + k_a C}$$

Una aproximación del modelo L-H a primer orden es posible cuando la concentración del reactivo (C) es pequeña, entonces $k_a C \ll 1$ y entonces $1 + k_a C \approx 1$ por lo que la ecuación de rapidez se aproxima a una reacción de primer orden [64].

$$r = Kk_a C = k_R C$$

Donde el producto de la constante de adsorción y la constante de velocidad aparente se pueden combinar para tener una sola constante denominada como K_R que realmente será la constante de velocidad en esta aproximación a pseudo primer orden. Para poder determinar la constante k_R podemos integrar la ecuación y reescribirla de la siguiente forma

$$\int_{C_0}^C \frac{1}{C} \frac{dC}{dt} dt = - \int_0^t k_R dt \Rightarrow \ln C - \ln C_0 = -k_R t \Rightarrow \ln \frac{C}{C_0} = -k_R t$$

Donde C_0 es la concentración del reactivo al tiempo $t_0=0$ y C la concentración al cualquier tiempo t. En una reacción de primer orden se puede calcular la constante de rapidez k_R si se graficar el $\ln(C/C_0)$ en función del tiempo y se calcula la pendiente que corresponderá a la constante de rapidez [65].

Referencias

- [1] I. Khan 1, K. Saeed, I. Zekker et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*. **14** (2022) 242.
- [2] M. I. Din, R. Khalid, J. Najeeb, Z. Hussain. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *J. Cleaner Prod.* **298** (2021) 126567.
- [3] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter*. **24** (2012) 195503.
- [4] U. Zurita-Luna, J. Zárate-Medina, A. Gallegos-Hernández, R. Romero-Toledo, J. Apolinar Cortés. Effect of temperature, pressure and power in obtaining TiO₂ and TiO₂-Fe via microwaves and evaluation of photocatalytic activity with synthesis time. *Acta univ.* **29** (2019) e1734.
- [5] J. Zhang, P. Zhou, J. Liub, J. Yu. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 20382-20386.
- [6] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu. Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity. *Nanomaterials*. **13** (2023) 704.
- [7] M. Manzoli, F. S. Freyria, N. Blangettib, B. Bonelli. Brookite, a sometimes under evaluated TiO₂ polymorph. *RSC Adv.* **12** (2022) 3322-3334.
- [8] C. Kittel. Introducción a la física del estado sólido (español). *John Wiley & Sons, Inc.*
- [9] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, O. J. Oyewola. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results. Eng.* **6**(2022) 100678.
- [10] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, P. Reunchan, N. Umezawaace, J. Ye. Recent advances in TiO₂-based photocatalysis. *J. Mater. Chem. A.* **2** (2014) 12642.
- [11] C. Karthikeyan, P. Arunachalam, K. Ramachandran, A. M. Al-Mayouf, S. Karuppuchamy. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *J. Alloys. Compd.* **828** (2020) 15428.

- [12] T. Ali, P. Tripathi, A. Azam, W. Raza, A. S. Ahmed, A. Ahmed, M Muneer. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. *Mater. Res. Express.* **4** (2017) 015022.
- [13] F. A. Unal, S. Ok, M. Unal, S. Topal, K. Cellat, F. Şen. Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *J. Mol. Liq.* **299** (2020) 112177.
- [14] S. Sood, A. Umar, S. K. Mehta, S. K. Kansal. Highly effective Fe-doped TiO₂ nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. *J. Colloid Interface Sci.* **450** (2015) 213 - 223.
- [15] S. Arunmetha, N.R. Dhineshababu, K. Sakthipandi, R. Jayavel. Exploring the impact of Fe³⁺ ions on TiO₂ nanostructures to enhance photocatalytic efficiency. *J Mater Sci: Mater Electron.* **35** (2024) 1793.
- [16] Y. Kim, S. Yang, E. H. Jeon, J. Baik, N. Kim, H.S. Kim, H. Lee. Enhancement of Photo-Oxidation Activities Depending on Structural Distortion of Fe-Doped TiO₂ Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* **11** (2016) 41.
- [17] D. Liang, S. Liu, Z. Wang, Y. Guo. Coprecipitation synthesis of N, Fe doped anatase TiO₂ nanoparticles and photocatalytic mechanism. *J Mater Sci: Mater Electron.* **30** (2019) 12619–12629.
- [18] D.X. Thu, V.Q. Trung, N.M Nghia, N. C. Khang, T. D. Lam. Effects of Fe Doping on the Structural, Optical, and Magnetic Properties of TiO₂ Nanoparticles. *J. Electron. Mater.* **45** (2016) 6033–6037.
- [19] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations. *J. Phys. Chem. Solids.* **63** (2002) 1909.
- [20] Z. Li, W. Shen, W. He, X. Zu. Effect of Fe-doped TiO₂ nanoparticle derived from modified hydrothermal process on the photocatalytic degradation performance on methylene blue. *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 590 - 594.
- [21] M. Yang, C. Hume, S. Lee, Y. Son, J. Lee. Correlation between Photocatalytic Efficacy and Electronic Band Structure in Hydrothermally Grown TiO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010)15292–15297.
- [22] S. Fan, Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, X. Li. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* **5** (2017) 601.

- [23] R. Prashant, S. D. Jyothi. Methylene blue: revisited. *J. Anaesthesiol. Clin. Pharmacol.* **26** (2010) 517–520.
- [24] S. Mondal, Ma. E. De A. Reyes and U. Pal. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Adv.* **7** (2017) 8633.
- [25] K. Sonu, S. H. Puttaiah, V. S. Raghavan, S. S. Gorthi. Photocatalytic degradation of MB by TiO₂: studies on recycle and reuse of photocatalyst and treated water for seed germination. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **28** (2021) 48742–48753.
- [26] secretaria de gobernación. Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-2021, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Ciudad de México, 2024.
- [27] secretaria de gobernación. NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021, Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación. Ciudad de México, 2024.
- [28] Y. Jiang, J. Ran, K. Mao, X. Yang, L. Zhong, C. Yan, X. Feng, H. Zhang. Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **236** (2022) 113464.
- [29] A. Machulek, J. E. F. Moraes, L. T. Okano, C.A. Silverio, F. H. Quina. Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. *Photochem. Photobiol. Sci.* **8** (2009) 985–991
- [30] A. Kundu, A. Mondal. Structural, optical, physio-chemical properties and photodegradation study of methylene blue using pure and iron-doped anatase titania nanoparticles under solar-light irradiation. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** (2019) 3244–3256.
- [31] B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano, G. Vasapollo. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J. Hazard. Mater.* **176** (2010) 569–574.
- [32] N. Yang, Y. Liu, J. Zhu, Z. Wang, J. Li. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO₂ visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine. *Chemosphere.* **252** (2020) 126333.
- [33] A. Makhatova, G. Ulykbanova, S. Sadyk, K. Sarsenbay, T. S. Atabaev, V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos. Degradation and mineralization of 4-tert-butylphenol in water using Fe-doped TiO₂ catalysts. *Sci. Rep.* **9** (2019) 19284.

- [34] K. Zhang, W. Oh. The photocatalytic decomposition of different organic dyes under UV Irradiation with and without H₂O₂ on Fe-ACF/TiO₂ Photocatalysts. *J. Korean Ceram. Soc.* **46** (2009) 561-567.
- [35] K. G. Mondal, S. Rakshit, B. S. Kar, S. Saha, P. C. Jana. Study of enhancing photocatalytic activity of solvothermal grown MoS₂ nanocrystals under visible light irradiation by the influence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A.* **447** (2024) 115239.
- [36] K.S. Krane. Modern Physics. *John Wiley & Sons, Inc.* 3rd ed. (2012).
- [37] A. Beiser. Concepts of modern physics. Boston: *McGraw-Hill*, 6th ed., (2003).
- [38] D. Hodgkin et al. Britannica. "X-ray diffraction". Encyclopedia Britannica. 2 August (2024), Disponible en <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>. (Accessed September 2024).
- [39] M. Che, J.C. Vadrine. Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. Vol. 2. *Wiley-VCH*. (2012).
- [40] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Springer* 4th ed. (2018).
- [41] N. Gleichmann. SEM vs TEM. Technology Networks Ltd. February (2020). Disponible en <http://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> (Accessed September 2024).
- [42] A.C. Thompson, J. Kirz, D.T. Attwood, E.M. Gullison, M.R. Howells, J.B. Kortright, Y. Liu, A.L. Robinson. X ray data booklet. *LBNL/PUB*. 3rd ed. (2009).
- [43] S.J.B. Reed. Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS). University of California, Riverside. (1995) disponible en <https://cfamm.ucr.edu/document/eds-intropdf>
- [44] E. Hecht. Óptica. *Person education*. 5th edition (2017).
- [45] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino. UV-Vis spectroscopy. *Phys. Sci. Rev.* **4** (2018) 0008.
- [46] A.E. Morales, E.S. Mora, and U. Pal. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.* **53** (2007) 18–22.
- [47] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 6814-6817.

- [48] F. M. Mirabella. Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy, Techniques in Analytical Chemistry Series. Diffuse Reflectance Spectroscopy. *John Wiley & Sons, Inc.* (1998).
- [49] P. Morozzi, B. Ballarin, S. Arcozzi, E. Brattich, F. Lucarelli, S. Nava, P. J. Gomez- Cascales, J.A.G. Orza, L. Tositti. Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmos. Environ.* **252** (2021) 118297.
- [50] P. Kubelka and F. Munk. An Article on Optics of Paint Layers. *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.
- [51] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi.* **15** (1966) 627–637.
- [52] B. D. Viezbicke, S. Patel, B. E. Davis, D. P. Birnie. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi B.* **252** (2015) 1700–1710.
- [53] D. F. Swinehart. The Beer-Lambert Law. *J. Chem. Educ.* **39** (1962) 335.
- [54] B. Karimi, M. H. Habibi, R. Naghiha. Synthesis, Characterization and Biological Properties of Fe₂Ti₃O₉ Nanoparticles: Antimicrobial Activity and DNA Cleavage Ability. Available at SSRN: <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3607696>.
- [55] G. Cheng, Z. Gao, S. Yang, H. Yang, X. Xue. Microstructure and Chemical Transformation of Natural Ilmenite during Isothermal Roasting Process in Air Atmosphere. *Minerals.* **11** (2021) 137.
- [56] I. Ganesh, P. P. Kumar, A. K. Gupta, P. S. C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan. Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications. *Process. Appl. Ceram.* **6** (2012) 21–36.
- [57] D. Apta, S. K. Das, M. Devi. Study of Variation in Optical Properties and Dispersion Parameters of Fe-Doped TiO₂ Nanopowders. *Trans. Electr. Electron. Mater.* **25** (2024) 59–66.
- [58] M. Qamar, B. Merzougui, D. Anjum, A.S. Hakeem, Z.H. Yamani, D. Bahnemann. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide. *Catal. Today.* **230** (2014) 158–165.
- [59] Su, B., Wang, K., Bai, J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Front. Chem. China.* **2** (2007) 364–368.

-
- [60] D. Wiedmer, E. Sagstuen, K. Welch, H. J. Haugen, H. Tiainen. Oxidative power of aqueous non-irradiated $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ suspensions: Methylene blue degradation and the role of reactive oxygen species. *Appl. Catal., B.* **198** (2016) 9-15.
- [61] Z. Wu, K. Guo, S. Cao, W. Yao, L. Piao. Synergetic catalysis enhancement between H_2O_2 and TiO_2 with single-electron-trapped oxygen vacancy. *Nano Res.* **13**, 551–556 (2020).
- [62] H. A. Mohammed, S. A. Khaleefa, M. I. Basheer. Photolysis of methylene blue dye using an advanced oxidation process (ultraviolet light and hydrogen peroxide). *J. eng. sustain. dev.* **25** (2021) 59-57.
- [63] J. A. Ramirez, R. Femat, M. Meraz, C. I. Valdez. Some remarks on the Langmuir–Hinshelwood kinetics. *J Math Chem.* **54** (2016) 375–392.
- [64] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catal. Commun.* **9** (2008) 82-84.
- [65] R. Chang. Química. 10ma edición español. *McGraw-Hill* (2010).