



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**  
**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**



**OPTIMIZACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE  $Al_2O_3$  EN  
CATALIZADORES GRAFÉNICOS ( $GnP's$ - $TiO_2$ - $Al_2O_3$ ) CON  
APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN**

**TESIS DE MAESTRÍA**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRA EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

**L.Q. MARÍA ELVIA GONZÁLEZ RAMÓN**

DIRECTOR

DR. ADRIÁN CERVANTES URIBE  
PROFESOR INVESTIGADOR DACB-UJAT

CODIRECTOR

DRA. CLAUDIA GUADALUPE ESPINOSA GONZÁLEZ  
INVESTIGADORA POR MÉXICO SECIHTI-FACULTAD DE  
INGENIERÍA QUÍMICA-UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
YUCATÁN

Cunduacán, Tabasco

Noviembre 2025

## DECLARACIÓN DE ACTORÍA Y ORIGINALIDAD

En la Ciudad de Cunduacán, el día 03 del mes noviembre del año 2025, la que suscribe **María Elvia González Ramón** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Química Aplicada** con número de matrícula **222A27001**, adscrito a la División de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del de **Maestra en Ciencias en Química Aplicada** y titulada **“OPTIMIZACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE  $Al_2O_3$  EN CATALIZADORES GRAFÉNICOS ( $GnP's - TiO_2-Al_2O_3$ ) CON APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN”** dirigida por el **Dr. Adrián Cervantes Uribe**.

### DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita. Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Villahermosa, Tabasco a 04 de noviembre 2025.



LQ. María Elvia González Ramón



# UJAT

UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

“ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE”



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



2025  
AÑO DE LA  
Mujer  
Indígena

DIRECCIÓN

22 de octubre de 2025

**L.Q. MARÍA ELVIA GONZÁLEZ RAMÓN**  
**EGRESADA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS**  
**EN QUÍMICA APLICADA**  
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que se le **AUTORIZA** la impresión del trabajo titulado **“OPTIMIZACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE  $Al_2O_3$  EN CATALIZADORES GRAFÉNICOS ( $GnP's-TiO_2-Al_2O_3$ ) CON APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN”** dirigido por el Dr. Adrián Cervantes Uribe de la DACB y la Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González de UADY, bajo la modalidad de titulación por Tesis.

La Comisión revisora conformada por el Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez y Dr. José Gilberto Torres Torres, aprobó el documento en virtud de reunir los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Química Aplicada**.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL**  
**DIRECTORA**

C.C.P.- Archivo.

Dir 'Dra.HPV/JP' Dra.EAM/jkal *J*

|Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

Villahermosa, Tabasco a 04 de noviembre del 2025.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTORA en la producción, creación y realización de la obra denominada **“OPTIMIZACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE  $Al_2O_3$  EN CATALIZADORES GRAFÉNICOS ( $GnP's - TiO_2-Al_2O_3$ ) CON APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN”**

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco; entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

### COLABORADORES



LQ. María Elvia González Ramón

### TESTIGO



Dr. Adrián Cervantes Uribe

## CRÉDITOS

El presente trabajo de tesis fue realizado en el **Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental**, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (**CICTAT**) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (**UJAT**), en Cunduacán, Tabasco.

Esta investigación contó con el apoyo financiero de los proyectos:

- PNPC-CONACYT CVU 1229973
- Cátedras CONACYT No. CIR/039/2024.

Los análisis de muestras por Fisisorción de Nitrógeno (**N<sub>2</sub>**), Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB**) y Análisis termogravimétricos (**TGA**) fueron realizados por colaboración del **Dr. Uriel Sierra**, en el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (**LNMG**) del Centro de Investigación en Química Aplicada (**CIQA**), en Saltillo, Coahuila.

Las mediciones de Difracción de Rayos X (**DRX**) y Espectroscopía **Uv-Vis** fueron realizadas con la colaboración del **Dr. David S. García Zaleta**, en el **Laboratorio de Física Aplicada** de la División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez (**DAMJM**).

Las **Evaluaciones de Fotodegradación** se llevaron a cabo en el **Laboratorio de Preparación, Caracterización y Evaluación de Materiales Fotocatalíticos, Cerámicos y Adsorbentes**, perteneciente a la **División de Ciencias Básicas e Ingeniería** de la Universidad de Guanajuato (**UG**), en Guanajuato, Guanajuato.

## DECICATORIAS

### **A Dios:**

Por concederme el don de la vida, la salud y la inteligencia necesarias para alcanzar las metas y sueños que me he propuesto. Agradezco su guía constante y por colocar en mi camino a las personas adecuadas en cada etapa de este proceso.

### **A mis padres:**

A mi madre y a mi padre†, les expreso mi más sincero agradecimiento por su amor, consejos y enseñanzas a lo largo de mi vida. Gracias por impulsarme a no rendirme ante las dificultades, por su apoyo incondicional y por procurar siempre mi bienestar. Valoro profundamente sus palabras de aliento, sus historias y los momentos compartidos.

### **A mi hermana:**

A mi hermana Ali, gracias por ser ejemplo de fortaleza y determinación, por enseñarme a disfrutar la vida y por acompañarme en cada paso con nuestro inquebrantable lazo fraternal.

### **A mi familia:**

A mi abuelito Inocente†, que siempre lo recuerdo con mucho amor por sus relatos, su alegría, sus enseñanzas y el amor que siempre me brindó. A mis abuelas, tías, tíos y primos, por su constante apoyo, cariño y afecto.

*Este logro representa el fruto de su amor y respaldo.*

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincera gratitud y profundo respeto al Dr. Adrián Cervantes Uribe por su paciencia, profesionalismo y constante apoyo. Agradezco su disposición para escucharme, orientarme y guiarme en cada etapa de este proceso. Su compromiso con la investigación, su vocación docente y su ejemplo han dejado una huella invaluable en mi formación académica y personal. Gracias por fomentar en mí el amor por la ciencia, inculcar valores y sembrar el conocimiento que hoy da fruto.

Agradezco igualmente a quienes dedicaron parte de su tiempo a la revisión de este trabajo, contribuyendo con sus valiosos comentarios y observaciones que enriquecieron el contenido de esta tesis:

- Dr. Ignacio Cuauhtémoc López
- Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez
- Dr. José Gilberto Torres Torres
- Dr. José Guadalupe Pacheco Sosa

A mis amigos del laboratorio, con quienes compartí valiosos momentos durante el desarrollo de esta tesis, les agradezco profundamente su amistad, sus enseñanzas, sus consejos y todos los instantes compartidos: las charlas, las comidas y los cumpleaños celebrados. Bien dicen que los amigos son la familia que uno elige, y ustedes han sido una parte esencial de este camino.

Agradezco la oportunidad de haber realizado estancias en otros centros de investigación, donde pude aprender el manejo de diversos equipos, ampliar mis conocimientos, conocer nuevas líneas de trabajo y fortalecer mis habilidades en el ámbito científico. Estas experiencias también me permitieron interactuar con investigadores y estudiantes de distintas áreas, enriqueciendo tanto mi formación profesional como personal.

Finalmente, a todas las personas que, de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta tesis, extiendo mi más sincero agradecimiento.

## ABREVIATURAS

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de Aluminio.
<b>AOP</b>	Proceso de Oxidación Avanzada.
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X.
<b>FAO</b>	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. .
<b>GnP's</b>	Nanoplaquetas de Grafeno.
<b>GO</b>	Óxido de Grafeno.
<b>MEB</b>	Microscopía Espectroscopia de Barrido.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Óxido de Titanio
<b>TiO<sub>2</sub>/CNDS/NIP</b>	Óxido de Titanio, nanopartículas de carbono, nitruro de fosforo

# Índice de contenido

DECLARACIÓN DE ACTORÍA Y ORIGINALIDAD.....	II
AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN.....	II
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS .....	IV
CRÉDITOS.....	V
DECICATORIAS.....	VI
AGRADECIMIENTOS.....	VII
ABREVIATURAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	11
ÍNDICE DE TABLAS .....	12
ANEXOS.....	12
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES .....	19
1. HERBICIDAS .....	20
2. DIURÓN.....	23
3. FOTODEGRADACIÓN .....	26
CAPÍTULO 2: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	29
2.1. JUSTIFICACIÓN .....	30
2.2. HIPÓTESIS.....	31
2.3. OBJETIVO GENERAL .....	31
2.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	32
3.1. MÉTODO DE SÍNTESIS SOL-GEL .....	33
3.2. EXFOLIACIÓN DE LAS GNP'S (XG SCIENCES IN, XGNP®) .....	34
3.3 MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTERMAL .....	34
3.4 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA POR LUZ UV .....	35
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	36
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37

4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) SIN TRATAMIENTO TÉRMICO .....	38
4.2. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITRÓGENO .....	39
4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	42
4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	48
4.5. ESPECTROSCOPIA UV-VIS .....	50
4.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	54
4.7. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA .....	56
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....	62
5.0. CONCLUSIONES .....	63
BIBLIOGRAFÍA .....	64

## Índice de Figuras

FIGURA 1: ENFERMEDADES POR EL USO DE HERBICIDAS .....	21
FIGURA 2: CONTAMINACIÓN DEL DIURÓN .....	24
FIGURA 3: TGA-DTG DEL MATERIAL TiAl 1 SIN CALCINAR.....	39
FIGURA 4: (A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESERCIÓN DE N <sub>2</sub> Y (B) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS MATERIALES TiAl 25 Y TiAl 10. ....	40
FIGURA 5: (A) ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESERCIÓN DE N <sub>2</sub> Y (B) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE LOS MATERIALES GTiAl 25 Y GTiAl 10.....	41
FIGURA 6: DIFRACTOGRAMA DE RX DE LOS MATERIALES TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 Y TiAl 1 POR SOL-GEL.....	45
FIGURA 7: DIFRACTOGRAMA DE RX DE LOS MATERIALES GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 Y GTiAl 1 POR HIDROTERMAL. ....	47
FIGURA 8: ESPECTRO RAMAN DE LAS XG SCIENCES IN, XGNP® (GNP's) Y GNP's EXFOLIADAS (GNP's E) .....	48
FIGURA 9: MICROSCOPIAS DE MEB DE LAS MUESTRAS A) GNP's Y B) GNP's E .....	49
FIGURA 10: ESPECTRO UV-VIS DE LOS MATERIALES TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 Y TiAl 1 POR SOL-GEL.....	50
FIGURA 11 ESPECTRO UV-VIS DE LOS MATERIALES GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 Y GTiAl 1 POR HIDROTERMAL. ....	52
FIGURA 12: (A-B) MICROGRAFÍAS DE SEM Y (C) DIÁMETRO DE PORO DEL MATERIAL TiAl 10.....	54
FIGURA 13: (A-B) MICROSCOPIA DE SEM Y (C) DIÁMETRO DE PORO DEL MATERIAL GTiAl 10.....	55
FIGURA 14: (A-B) MICROSCOPIA DE SEM Y (C) DIÁMETRO DE PORO DEL MATERIAL TiAl 25.....	55
FIGURA 15: (A-B) MICROSCOPIA DE SEM Y (C) DIÁMETRO DE PORO DEL MATERIAL GTiAl 25.....	56
FIGURA 16: CONCENTRACIÓN DE DIURÓN NORMALIZADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LOS MATERIALES TiAl.....	57

FIGURA 17: CONCENTRACIÓN DE DIURÓN NORMALIZADA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE LOS DE LOS MATERIALES GTiAl .....	59
FIGURA 18: CONSTANTE CINÉTICA DE LAS SERIES DE LOS MATERIALES TiAl Y GTiAl .....	60
FIGURA 19: TOC Y TIEMPO DE VIDA DE TODOS LOS MATERIALES .....	61

## Índice de Tablas

TABLA 1: REGISTROS SANITARIOS DE HERBICIDAS ALTAMENTE PELIGROSOS EN MÉXICO 2020.....	16
TABLA 2: SIMBOLOGÍA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL .....	33
TABLA 3: SIMBOLOGÍA DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS POR HIDROTHERMAL .....	34
TABLA 4: TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN LOS MATERIALES. ....	36
TABLA 5: PROPIEDADES TEXTURALES Y ÁREA ESPECÍFICA DE LOS MATERIALES GTA 25, GTA 10, TiAl 25, TiAl 10, GTiAl 25 Y GTiAl 10. ....	41
TABLA 6 : TAMAÑO PROMEDIO DEL CRISTAL, DISTANCIA INTERPLANAR, BAND GAP, TAMAÑO DE CRISTAL POR WILLIAMSON-HALL E ÍNDICE DE MICRODEFORMACIONES DE LOS MATERIALES TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 Y TiAl 1 POR SOL-GEL. ....	43
TABLA 7 : TAMAÑO PROMEDIO DEL CRISTAL, DISTANCIA INTERPLANAR, BAND GAP, TAMAÑO DE CRISTAL POR WILLIAMSON-HALL E ÍNDICE DE MICRODEFORMACIONES DE LOS MATERIALES GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 Y GTiAl 1 POR HIDROTHERMAL. ....	47

## Anexos

ANEXO 1: CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO.....	75
ANEXO 2: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	76
ANEXO 3: CURVAS DE CALIBRACIÓN DE 40 PPM DEL DIURÓN.....	77
ANEXO 4: EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA POR LUZ SOLAR .....	78
ANEXO 5: ALOJAMIENTO DE TESIS EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL .....	79

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México

# INTRODUCCIÓN

## Introducción

Dentro de la clasificación de los plaguicidas se encuentra los herbicidas que constituye un grupo de compuestos químicos específicamente diseñados para inhibir o eliminar el crecimiento de especies vegetales no deseadas, que interfieren con la producción agrícola, forestal y con la gestión de áreas urbanas. De acuerdo con el artículo 278 de la Ley General de Salud de México, los plaguicidas se definen como una sustancia o mezcla de sustancias que se destina a controlar cualquier plaga, incluidos los vectores que transmiten las enfermedades humanas y de animales, así como organismos que afectan negativamente las actividades productivas agropecuarias y forestales. [1]

El uso desmedido e inadecuado no regulado de herbicidas ha provocado efectos negativos en la salud pública. Diversos estudios han documentado que su persistencia y toxicidad pueden provocar contaminación de matrices ambientales como en agua, el suelo y el aire, lo cual altera significativamente los ecosistemas. A nivel de la salud humana, la exposición prolongada o aguda a determinados herbicida se ha asociado con trastorno endocrinos, inmunológicos, reproductivos, hepáticos, renales e incluso con la aparición de enfermedades crónicas como el cáncer y la enfermedad del Parkinson, malformaciones en fetos humanos, problemas cardiovasculares y digestivos [2],[3].

En México, el uso, comercialización y regulación de los herbicidas está coordinado por diversas instituciones federales. La Comisión Federal para la protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) supervisa los aspectos relacionados con la salud humana, La Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales ( SEMARNAT) evalúa el impacto ambiental y la Secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural (SANDER) a través del Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA), regula los aspectos técnicos de su aplicación, tales como cultivo, tipo de plaga, dosis recomendadas e intervalos de aplicación.

Estas instituciones se apoyan en normas oficiales mexicanas, como por ejemplo la NOM-232-SSA1-2009 [4], que establece los requisitos del envase, y etiquetado del herbicida.

Uno de los herbicidas de mayor preocupación a nivel ambiental y toxicológico es el diurón [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea], un compuesto derivado de la urea ampliamente utilizado en cultivos de algodón, caña de azúcar, maíz y banano. Este herbicida actúa mediante la inhibición de fotosíntesis, bloqueando específicamente la transferencia de electrones en el fotosistema de plantas y microorganismos fotosintéticos [5]. Su persistencia en el medio ambiente se atribuye a su alta estabilidad química, baja solubilidad en agua y fuerte adsorción al suelo, características que facilitan su bioacumulación y lo convierten en un contaminante prioritario acuático y terrestre [6],[7].

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) han clasificado al diurón como un carcinógeno conocido/probable para los seres humanos y lo ha incluido dentro de las sustancias prioritarias de vigilancia por su potencial tóxico en ambientes acuáticos y terrestres. Por esta razón, su uso ha sido restringido o prohibido en varias regiones, incluida la Unión Europea [8].

En México, de acuerdo con datos del 2020, se identificaron 183 ingredientes activos clasificados como plaguicidas altamente peligrosos, de los cuales cuatro son herbicidas (véase en la [Tabla 1](#)).

**Tabla 1:** Registros sanitarios de herbicidas altamente peligrosos en México 2020

	<b>Ingrediente activo</b>	<b>Categoría toxicológica</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Cultivos utilizados</b>	<b>Total de registros</b>	<b>Porcentaje %</b>
1	Atrazina	IV	Trianzina	14	144	42.2
2	Diurón	IV	Derivado de la urea	4 <sup>a</sup>	3	0.9
3	Glifosato	IV	Fosfometilglicina	82	165	48.4
4	Trifluralina	IV	Nitrosamina	36	29	8.5
<b>Total</b>	<b>4</b>	<b>IV</b>	<b>4</b>	<b>136*</b>	<b>341</b>	<b>100.0</b>

- \*Se pueden repetir cultivos
- /a no todos los cultivos son considerados

Los herbicidas como el 2,4-D, diurón, glifosato y atrazina, clasificados como inhibidores del fotosistema, afectan la fotosíntesis al interrumpir la producción de oxígeno en organismos fotosintéticos como fitoplancton y algas, esta inhibición reduce la disponibilidad de recursos alimentarios para organismos acuáticos superiores, incluyendo cangrejos, camarones y peces [9], [10].

Además, estos herbicidas presentan alta afinidad por las partículas del suelo, lo que facilita su transporte hacia cuerpos de agua y manglares en forma de sedimentos, este proceso ocurre principalmente a través de la erosión del suelo durante lluvias intensas y vientos, especialmente durante aplicaciones aéreas donde los herbicidas pueden ser transportados hasta 1, 600 m fuera de la zona de aplicación [3].

La aplicación repetida de herbicidas puede alterar la composición microbiana del suelo, reduciendo la biodiversidad de microorganismos esenciales para la descomposición de materia orgánica y la fertilidad del suelo. Además, algunos herbicidas como los ya antes mencionados afectan la capacidad de las plantas para absorber nutrientes, debilitar su crecimiento y aumentando su susceptibilidad a enfermedades [11].

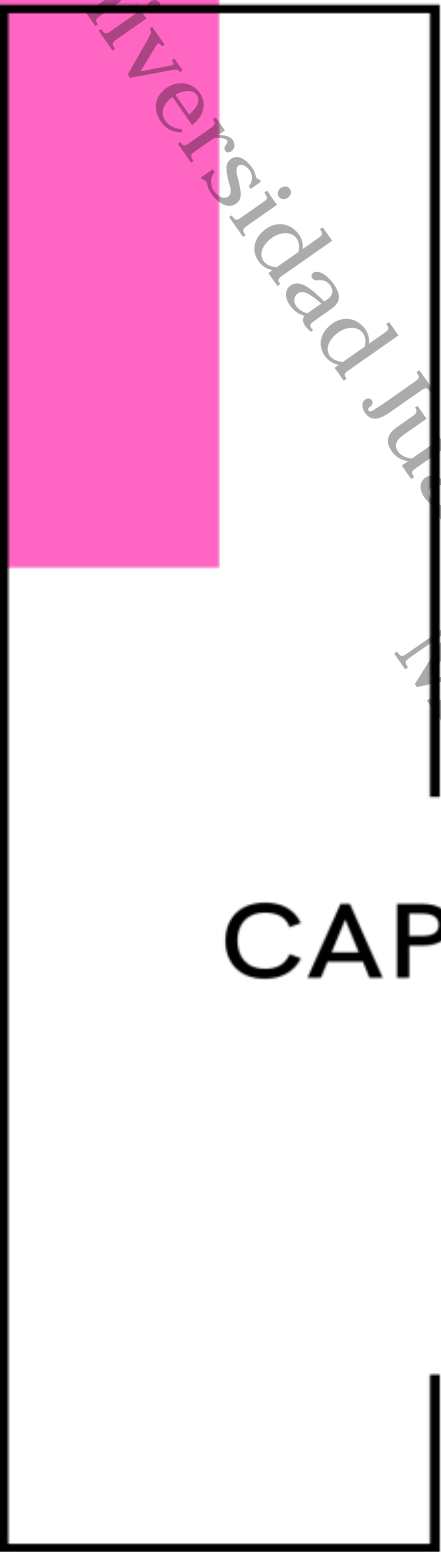
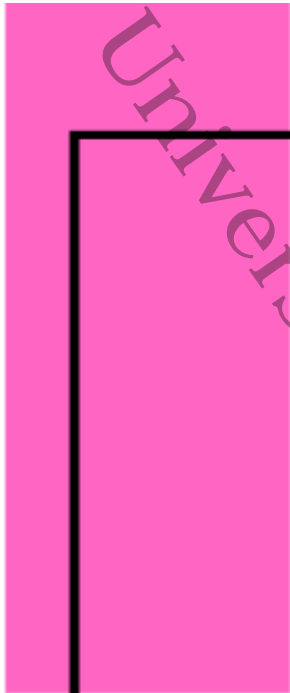
Dada la creciente preocupación por la acumulación de herbicidas como el diurón en el medio ambiente, se han propuesto diversas tecnologías avanzadas para su eliminación. En este contexto, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo la optimización del porcentaje de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en el óxido de titanio y nanoplaquetas de grafeno ( $\text{TiO}_2$ -GnP's), para fotodegradación de un herbicida (diurón), con el fin de mejorar la eficiencia en la fotodegradación, esta propuesta se enmarca dentro de las tecnologías de oxidación avanzada (AOTs), las cuales han demostrado ser efectivas en la degradación de compuestos orgánicos persistentes mediante la generación de especies reactivas de oxígeno bajo irradiación UV [12], [13].

La utilización de este material ternario GnP's - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para la fotodegradación, está basada en la literatura, ya que el  $\text{TiO}_2$ , es un semiconductor que puede ser modificado en sus propiedades a partir del método de síntesis y la incorporación de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y nanoplaquetas de grafeno (GnP's), se ha visto beneficiada su capacidad de degradación en el rango de adsorción de luz visible [14].

La aplicación del material ternario compuesto por GnP's - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en procesos de fotodegradación se fundamenta en estudios recientes que evidencia sus propiedades mejoradas en conjunto, el  $\text{TiO}_2$ , un semiconductor ampliamente utilizado en fotocatalisis presenta limitaciones en la absorción de la luz visible debido a su amplio ancho de banda. Sin embargo, su combinación con GnP's- $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha mostrado mejorar significativamente su eficiencia fotocatalítica, estas modificaciones estructurales favorecen la separación de pares de electrón-hueco, amplía la absorción hacia el espectro visible y mejora la adsorción de contaminantes, lo que potencia la degradación del compuesto orgánico persistente bajo irradiación UV [15], [16].

Investigaciones recientes han demostrado que la incorporación de una capa bidimensional de óxido de grafeno y el  $\text{TiO}_2$  induce un dopaje p del grafeno y un desplazamiento constante en los estados d del Ti, lo que reduce la recombinación de portadores de carga y mejora la actividad fotocatalítica de la heteroestructura. Además,

los nanocompuestos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GnP's}$  presentan una mayor área superficial específica y una mejor capacidad de adsorción, lo que facilita la interacción entre los fotocatalizadores y los contaminantes, mejorando así la fotodegradación [17], [18]. Estas propiedades hacen que el material ternario  $\text{GnP's TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sea una opción prometedora para aplicaciones de remediación ambiental, especialmente en la degradación de contaminantes orgánicos bajo condiciones de luz visible.



# CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 1. Herbicidas

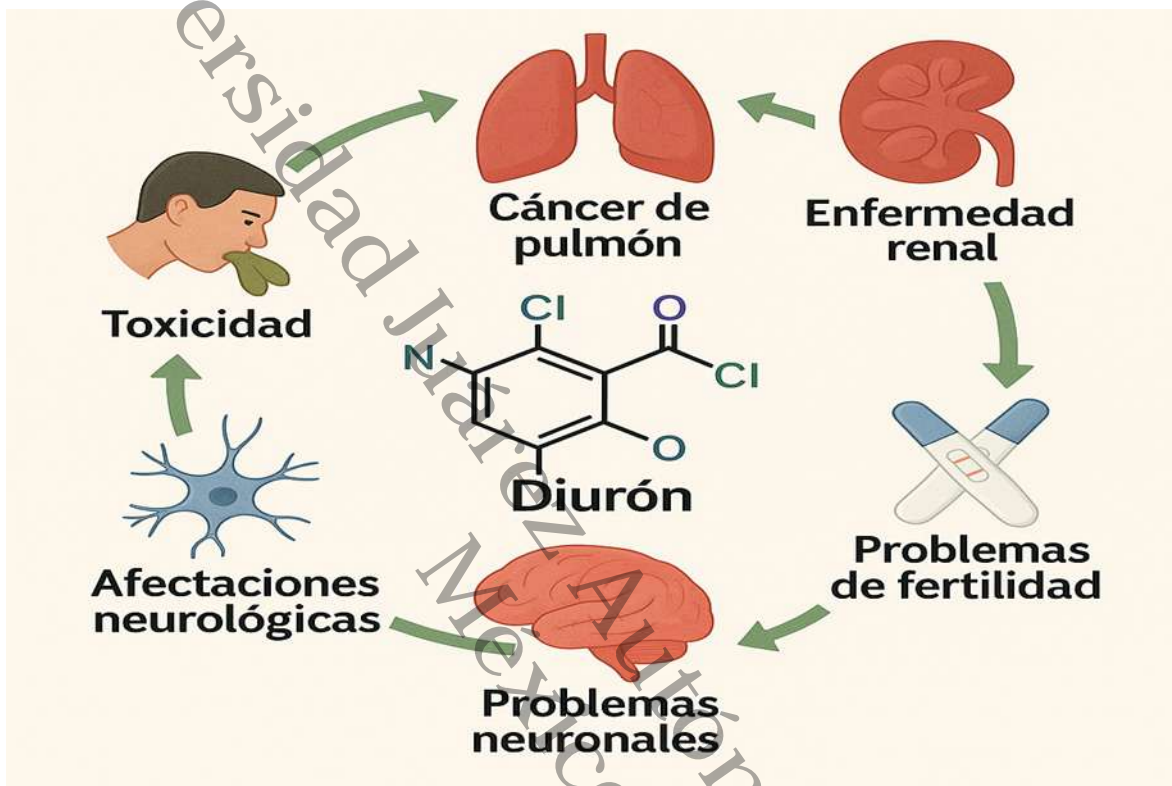
El plaguicida es uno de los contaminantes emergentes y el herbicida es un tipo de plaguicida diseñado para atar y controlar el crecimiento no deseado de las plantas [19], estos productos químicos se utilizan para matar o suprimir las malas hierbas y la vegetación no deseada en una amplia variedad de entornos.

Los herbicidas se componen de moléculas muy pequeñas alrededor de 500 MW (megavatio) que actúan interviniendo en los procesos metabolitos de las plantas para provocar su muerte [20]. Hay diferentes tipos de herbicidas que varían en función de su modo de aplicación, estos pueden ser, de acción total o selectivo, de aplicación residual (suelo) o foliar (hoja) y momento pre-siembra o post-siembra (pre o post emergencia). Los herbicidas sustituyeron otros métodos de eliminación de maleza dado por su mayor eficacia, rentabilidad, selectividad y costos.

Los herbicidas son químicamente y fotoquímicamente estables en condiciones suaves, por lo cual se dificulta su degradación por procesos fisicoquímicos y biológicos en el tratamiento de aguas residuales [21]. Los herbicidas aumentan la productividad, mejoran la calidad de los productos, disminuyen la erosión del suelo y la pérdida de la capa superficial de la tierra, generando un incremento de la contaminación ambiental y la salud humana en relación con las enfermedades tanto respiratorias, como neuronales hasta cáncer [21] (véase en la [Figura 1](#)).

Tostado y Bollmohr reportaron que el uso mundial de los plaguicidas se ha duplicado entre 1990 y 2022 hasta alcanzar un total de 4 millones de toneladas [22]. Con una tasa de crecimiento anual, mayor a 4% desde 2015, el tamaño del mercado mundial de los plaguicidas creció a 84.5 millones de dólares en 2019, y es probable que la tasa de crecimiento aumente en el futuro alrededor del 60% de los pesticidas utilizados en la actualidad son herbicidas.

Los pesticidas evitan la propagación de enfermedades que arruinen las cosechas y permiten que los cultivos crezcan y maduren proporcionando un suministro de alimentos [23]



**Figura 1:** Enfermedades por el uso de herbicidas.

Los herbicidas más utilizados en tierras agrícolas son el glifosato, imazetapir, tifensulfurón como inhibidores de aminoácidos, la atrazina, la cianacina como inhibidores de la fotosíntesis, el 2,4-D, el dicamba como reguladores sintéticos del crecimiento de auxinas, la trifluralina, la pendimetalina y el metolacoloro como inhibidores de la división celular. Otros tipos de herbicidas son la urea, el propacloro, la metribuzina, el feurón, el fluometurón y el monurón estos se han encontrado como contaminantes de agua [21].

El modo de aplicación es sobre el follaje, el suelo y los sistemas acuáticos. La contaminación causada por los herbicidas se divide en 4 formas, 1) Por aplicación directa al agua, 2) Migración desde los cultivos al suelo, 3) Uso excesivo en la agricultura, 4) Acumulación en los medios acuáticos [24]. El uso excesivo de los herbicidas ocasionadas que las plantas desarrollen resistencia a ellos.

Ya se han tomado medidas de precaución, concientización y ejecución para poder minimizar la liberación de los herbicidas, los residuos persisten en las aguas subterráneas, en investigaciones recientes se ha encontrado trazas de herbicidas en pozos de agua potable de Estados Unidos, Canadá, China, Japón, Brasil y Vietnam, estos contaminantes se extendiendo por todo el mundo y perturba el ecosistema [25]–[27], por lo cual se están llevando diversas investigaciones para poder reducir el impacto ambiental del herbicida.

La degradación se inicia a través de microbios, reacciones químicas y fotodegradación y generando metabolitos simples, estos algunas veces pueden ser más potentes que el mismo herbicida lo que aumenta su persistencia en el medio ambiente [28].

Los herbicidas pre-siembra son aplicados al suelo uno o dos días después de la siembra para eliminar las malas hierbas que compiten con los cultivos durante la germinación y post-siembra se aplican después de que emergen las malas hierbas y el cultivo, estos en su mayoría son muy selectivos. En estos tipos de herbicidas se encuentran la *atrazina*, el *alacloro*, el *butacloro*, el *metribuzin*, el *2,4-D*, el *sulfurón*, el *isoproturón* y el *diurón*. [29], [30].

## 2. Diurón

El [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetil-urea] mayor conocido como diurón, es un herbicida de urea sustituida, tiene baja solubilidad en el agua, el cual presenta volatibilidad de baja a moderada, es parcialmente polar, no ionizable. Es utilizado ampliamente para el control en pre o postemergencia de varios tipos de mala hierbas de hoja ancha y en diversos cultivos como el algodón, frutales y cereales, así como el control de algas en estanques de producción piscícola con dosis de aplicación que oscilan entre 0.45 y 3.0 kg [31], [32], también se ha utilizado en pinturas antiincrustantes para actividades náuticas y aplicaciones no relacionadas con los cultivos, como carreteras, caminos ajardinados y vías férreas [33].

El uso continuo de diurón ha provocado la contaminación del medio ambiente y ha suscitado la preocupación pública por el impacto en la salud humana y en mamíferos. El diurón (0.05-0.5  $\mu\text{g/L}$ ) tiene efectos carcinogénicos, mutagénicos y neurotóxicos, causando, citotoxicidad embriotoxicidad e inmunotoxicidad, así como una alteración en el procesos endocrinos, respiratorios y cardiovasculares [34][35]. El diurón también es nocivo para los peces, plantas, invertebrados acuáticos, algas de agua dulce y especies microbianas [36], [37]. Además, algunos metabolitos del diurón como la 3,4-dicloroanilina y la 3-(3,4-diclorofenil)-1-metilurea, muestran más efectos ecotoxicológicos, también, el diurón puede volver a liberarse al suelo tras la formación de residuos ligados mediante adsorción física [31].

Los residuos del diurón se encuentran en el agua, el suelo y los sedimentos [38],[39], el diurón pertenece a la lista de sustancias prioritarias de la comisión Europea del 2019, [40]. El valor de acuerdo a la guía de la Unión Europea para el diurón en agua potable es de 0.1  $\mu\text{g/L}$ , además del compuesto diuron, también se han detectado metabolitos de degradación del diurón en los suelos y medios acuáticos de todo el mundos [41]. Su solubilidad relativamente alta y su larga vida media de fotólisis acuosa hacen que esté disponible en fracciones de agua como ríos, lagos y agua de mar [42].

En la **Figura 2**, el diurón se encuentra en las aguas superficiales y subterráneas a través del riego, el drenaje y depósitos de agua naturales.



**Figura 2:** Contaminación del diurón.

El diurón se considera de débil a moderadamente móvil, siendo fuertemente retenido en la capa superior del suelo, pero menos retenido en regiones más profundas, esto se asocia con el contenido de carbono orgánico y la textura del suelo, se descubrió que la persistencia del diurón era mayor en los suelos francos arenosos que en los suelos francos arcillosos [43], [44]

Los residuos del diurón se distribuyen principalmente dentro de la capa más superficial del suelo desde los 10 cm superiores del suelo y no se detectan residuos a profundidades superiores de 70 cm. La concentración del diurón tiende a disminuir con la profundidad del suelo [45],[46].

Han surgido varias tecnologías para la eliminación del diurón en el medio ambiente y reducir sus efectos nocivos, entre ellas la adsorción física avanzada, la degradación química, los tratamientos biológicos y la degradación fotocatalítica [34],[47]. El diurón se puede volver a liberar en el suelo tras la formación de residuos ligados mediante la adsorción física [48].

Las estrategias de remediación deberían disminuir su persistencia, evitar su transferencia y tener un impacto positivo en los organismos vivos y reducir el impacto ambiental.

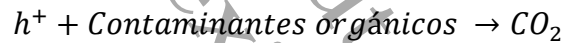
### 3. Fotodegradación

En los últimos 25 años se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los contaminantes tóxicos de las aguas residuales, como la degradación por microondas, la adsorción, el intercambio iónico, los métodos electroquímicos y la fotocatalisis.

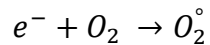
La fotocatalisis se ha mostrado como un método eficaz para el tratamiento de las aguas residuales debido a su eficiencia de eliminación fotocatalítica, por el proceso de oxidación, se considera una estrategia ecológica y sostenible para hacer frente a la contaminación ambiental y energéticos, ya que este método trabaja con los radicales libres hidroxilos (-OH). La reacción que ocurre en la degradación fotocatalítica a través de la luz Uv, es la siguiente:



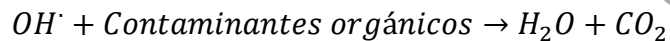
Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Degradación de contaminantes orgánicos:



El  $h^{+}$  es un agente oxidante, y  $e^{-}$  es un agente reductor, de acuerdo con lo anterior el proceso de la oxidación fotocatalítica es generar un radical hidroxilo y que en presencia de oxígeno evitar la recombinación del par electrón-hueco y actuar como oxidante.

Se han empleado diversos métodos para la eliminación del diurón en el medio ambiente, entre los cuales destacan el uso de fotocatalizadores. Estos han demostrado ser eficaces en la reducción de los efectos nocivos del compuesto mediante mecanismos como la adsorción avanzada, la degradación fotocatalítica, la degradación química y los tratamientos biológicos. [49],[50].

Las nanoplaquetas de grafeno (GnP's), el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se utilizan en diversas investigaciones como en los materiales cerámicos, nanotecnología, salud entre otras ramas de las industrias. Las GnP's es un material que está conformado por pequeños fragmentos de grafeno, que es un material compuesto por una sola capa de átomos de carbono dispersos en una estructura tipo panal, el cual tiene diversas aplicaciones en la electrónica, con materiales compuestos, almacenamiento de baterías y en la adsorción de partículas [51].

El  $\text{TiO}_2$  es un material muy abundante y tiene una variedad de aplicaciones por sus propiedades únicas, que le favorecen en las diferentes áreas. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un compuesto incoloro y muy resistente con diversas aplicaciones en la industria debido a sus propiedades de buena conductividad eléctrica y su alta resistencia térmica.

No podemos dejar de mencionar el titanio comercial P25, el cual por sí solo tiene una eficiencia entre el 50 y 65% de degradación del diurón en aguas residuales por luz UV [52],[53]. De acuerdo con Katsumata et al, el material  $\text{TiO}_2$ -Pt 0.2% tiene una eficiencia del 97% en reacciones de fotodegradación del herbicida diurón por luz UV en aguas residuales [54].

Los materiales con GO y sus derivados tienen un mayor porcentaje de degradación en compuestos orgánicos bajo la luz visible, dado que el GO reduce las bandas de valencia e incrementa el espectro de interacción; así, el  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{rGO}$ , este material ternario, tiene una degradación del 99%, dado por las cargas que proporcionan el rGO a los óxidos mixtos [51].

TiO<sub>2</sub>/CNDS/NIP ha demostrado una degradación de 87% con los CNDS, dado por las quasiesferas de carbono [52]. Los nanocompuestos de GO-ZnO mostraron una degradación del 98% debido a las nanohojas del GO, que redujeron el band gap y dieron mayor área superficial [55].

En trabajos anteriores realizados por el grupo de investigación, se demostró que el TiO<sub>2</sub> en combinación con GnP's y óxido de aluminio (TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GnPs) produce un material fotoeficaz, favoreciendo las interacciones entre las GnP's -TiO<sub>2</sub> y aumentando el área superficial con el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que resultó en un 52% de degradación del diurón [15]. Posteriormente, se determina la cantidad óptima de las GnP's, obteniendo el material TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GnP's 0.75, que logró una degradación del 91.5% con un tiempo de reacción de 240 min [16].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# CAPÍTULO 2

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS  
Y OBJETIVOS

## 2.1. Justificación

El diurón es un herbicida utilizado desde hace más de 15 años para el control de malezas y plagas en cultivos agrícolas. Sin embargo, su uso extensivo ha generado una considerable contaminación en el suelo y los cuerpos de agua, debido a su toxicidad, baja biodegradabilidad y persistencia en el ambiente [56].

En la actualidad se están probando a nivel laboratorio diversas alternativas de descontaminación tanto biológicas, químicas y físicas para la eliminación de compuestos orgánicos en aguas, tomando en cuenta las propiedades, como la toxicidad, los subproductos, la recombinación y la solubilidad [57].

El proceso de oxidación fotocatalítica heterogénea ha demostrado ser una tecnología ventajosa para la degradación de contaminantes orgánicos como herbicidas de igual manera la fotocatalisis solar, está siendo de gran ayuda en el estudio de la degradación de diurón a pequeña escala.

En función de lo anterior, se propone investigar la variación de 50, 25, 10, 5 y 1% en peso del óxido de aluminio del material ternario ( $\text{GnP's-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), que tiene una actividad fotocatalítica bajo la luz visible debido a las heterouniones de las estructura de bandas y las propiedades ópticas y fotocatalíticas [52]. Las GnP's son foto-eficaces en combinación con el  $\text{TiO}_2$ , esta combinación potencializa la fotodegradación de contaminantes orgánicos, debido a la adsorción energética y eficiencia de transferencia de electrones entre fases [58]. La incorporación del óxido de aluminio, favorece las interacciones entre  $\text{GnP's-TiO}_2$ , logrando un efecto sobre las propiedades electrónicas del material [59].

## 2.2. Hipótesis

La variación de la proporción del óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en el sistema óxido de titanio nanoplaquetas de grafeno ( $\text{TiO}_2$ -GnP's), influirá sobre el ancho de banda gap y se traducirá en su desplazamiento al visible, dichos cambios en las propiedades del sistema darán como resultado final un favorecimiento en la actividad fotocatalítica y degradación del diurón.

## 2.3. Objetivo general

Sintetizar nanomateriales grafénicos ternarios de GnP's- $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , regulando la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para entender su efecto sobre las propiedades y actividad catalítica, mediante la caracterización fisicoquímica, fotocatalítica y del desempeño en la degradación del herbicida diurón.

## 2.4. Objetivos específicos

1. Sintetizar los materiales grafénicos GnP's- $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con contenido de 25, 10, 5 y 1% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por el método de sol-gel.
2. Caracterizar los nanomateriales grafénicos por métodos fisicoquímicos. (Adsorción-Desorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Ultravioleta (UV-vis).
3. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en la degradación del diurón mediante Espectroscopía Ultravioleta (UV-Vis) y Carbono Orgánico Total (COT).
4. Correlacionar los resultados de caracterización con la actividad de fotodegradación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# CAPÍTULO 3

DESARROLLO  
EXPERIMENTAL

### 3.1. Método de síntesis Sol-Gel

La síntesis de los materiales se realizó por sol-gel el cual se desarrolló en medio acuoso, en un matraz de tres bocas se añadió el butóxido de titanio (Aldrich, St. Louis, MI, USA, 97%) con diferentes concentraciones (%) en peso, el tri-sec-butóxido de aluminio (97%, Aldrich), lavados con 1-butanol (99.4%, Aldrich) y 2-butanol (99.4%, Aldrich) respectivamente, se añadió por un embudo de separación el agua con un goteo lento y constante. La mezcla de reacción se dejó en reflujo por 24 h, con agitación constante y con una temperatura aproximada de 68 °C. Obtenido el gel se dejó secar en la estufa por 24 h a 120 °C, posteriormente se calcinó a 750 °C.

En la **Tabla 2** se presenta los nombres claves de los materiales  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizados por el método sol-gel, con la cantidad correspondientes en % peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de cada uno de ellos.

**Tabla 2:** Simbología de los materiales sintetizados por el método sol-gel

Materiales	% Peso	Simbología
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	<b>TiAl 50</b>
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	25	<b>TiAl 25</b>
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	<b>TiAl 10</b>
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	<b>TiAl 5</b>
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	<b>TiAl 1</b>

### 3.2. Exfoliación de las GnP's

La exfoliación de las nanoplaquetas de grafeno GnP's, realizó en el baño de ultrasonido durante 45 min en medio acuoso, en un vaso de precipitado de 50 mL se añadieron 0.750 g de GnP's con una solución 1:1 de etanol-agua. (en el [Anexo 1](#), se describen las características del material utilizado)

### 3.3. Método de síntesis Hidrotermal

En la [Tabla 3](#) se indica los nombres claves de los materiales GnP's-  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el cuales el óxido mixto se realizó por el método sol-gel. La incorporación las GnP's se llevó a cabo en la autoclave, se añadió el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con contenido 50, 25, 10, 5 y 1% peso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y la suspensión de las GnP's previamente exfoliada, se dejó en la estufa por 3 h a 120 °C.

**Tabla 3:** Simbología de los materiales sintetizados por hidrotermal

Material Final	% Peso	Simbología
GnP's- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	GTiAl 50
GnP's- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	25	GTiAl 25
GnP's- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	GTiAl 10
GnP's- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	GTiAl 5
GnP's- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	GTiAl 1

### 3.4 Evaluación Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó por medio de la degradación de diurón a 20 ppm con 0.100 mg de catalizador. De la solución acuosa de diurón se tomaron 200 mL y se colocó en un reactor tipo Batch junto con el catalizador, el cual se mantuvo en recirculación para conservar la temperatura de 25 °C. La solución se mantuvo con agitación constante y flujo de aire durante 30 min de oscuridad, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente en el sistema UV de lampara, fue encendida, emitiendo 254 nm, con un voltaje de 13 W. Con la lampara totalmente sumergida en la solución durante 120 min, se recolectaron las muestras a diferentes tiempos (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 min) durante la reacción en un espectrofotómetro varian UV-Vis-cary-100.

$$\text{onden 1: } \ln \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = kt \quad (1)$$

$$\% \text{Degradacion} = \left( 1 - \frac{c}{c_0} \right) * 100 \quad (2)$$

### 3.5 Técnicas de caracterización

En la Tabla 4 se encuentran las técnicas utilizadas en la caracterización y evaluación de los materiales.

**Tabla 4:** Técnicas utilizadas en la caracterización y evaluación los materiales.

Técnica	Información esperada
<b>Análisis Termogravimétrico (TGA)</b>	Temperaturas de estabilidad del material y la pérdida de peso del material. Termo Scientific TA-Q500 en un intervalo de 25 – 800 °C con rampa de 10 °C/min en atmósfera de oxígeno.
<b>Adsorción - Desorción de Nitrógeno</b>	Isotermas y propiedades texturales (área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro).
<b>Difracción de Rayos X (DRX)</b>	Identificación de las fases cristalinas, propiedades estructurales, tamaño del cristalito. Bruker modelo D-8, con radiación de Cu K $\alpha$ $\lambda$ = 1.54059 Å, 300 W.
<b>Espectroscopía Raman</b>	Deformaciones, estructura química, cristalinidad y dinámica molecular. Espectrómetro InVia MICRORAMAN, RENISHAW, equipado con láser verde de longitud de onda de 514 nm.
<b>Espectrofotometría Uv-Vis</b>	Cálculos de ancho de banda y regiones espectral de activación. Espectrofotómetro marca Varían-Vis-Cary-100 con intervalos de 800 – 190 nm.
<b>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</b>	Morfología de materiales y distribución de nanoestructuras. JEOL JM600.
<b>Carbono Orgánico Total (COT)</b>	Cantidad de compuestos orgánicos presentes en el agua. El equipo Shimadzu SSM-5000A TOC-L + TNM-L.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# CAPÍTULO 4

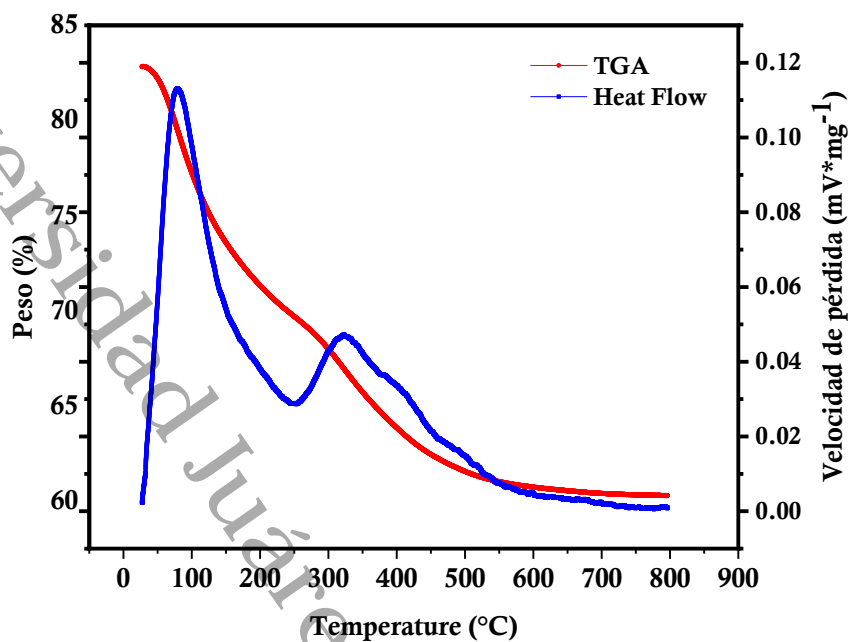
RESULTADOS Y  
DISCUSIONES

## 4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico para investigar los cambios en el peso de la muestra TiAl 1 en función de la temperatura. Se observó una pérdida de peso en el rango de 25-83 °C, atribuida a la eliminación del agua físicamente adsorbida en el material. Este fenómeno se respaldó con el flujo de calor, que mostró un aumento notable a los 120 °C. Entre 83-253 °C, se registró una pérdida de peso del 5%, indicando que el material alcanzó un estado de estabilidad. Sin embargo, el flujo de calor mostró un cambio significativo a los 253 °C, sugiriendo un segundo proceso endotérmico. Durante el proceso de sol-gel, es común que se formen hidroxilos en la superficie, los cuales pueden eliminarse a temperaturas relativamente bajas [60], [61].

Por lo tanto, el consumo de energía a los 324 °C podría estar asociado con la pérdida de estos grupos -OH superficiales. A los 386 °C, se observó otro proceso endotérmico, posiblemente relacionado con la combustión de material orgánico remanente. Se identificó un tercer proceso endotérmico a los 538 °C, que podría estar vinculado con la nucleación, posiblemente la formación de anatasa de óxido de titanio. Posteriormente, el material alcanzó estabilidad térmica en 600 °C. Según la literatura, se esperaría otro proceso endotérmico, quizás asociado con la formación de brokita. Sin embargo, no se pudo identificar este proceso, lo que sugiere que el material se estabilizó en la fase anatasa y permanece estable incluso a altas temperaturas [62], [63]. Este fenómeno podría estar relacionado con la presencia de aluminio en el material, (véase en la

**Figura 3).**

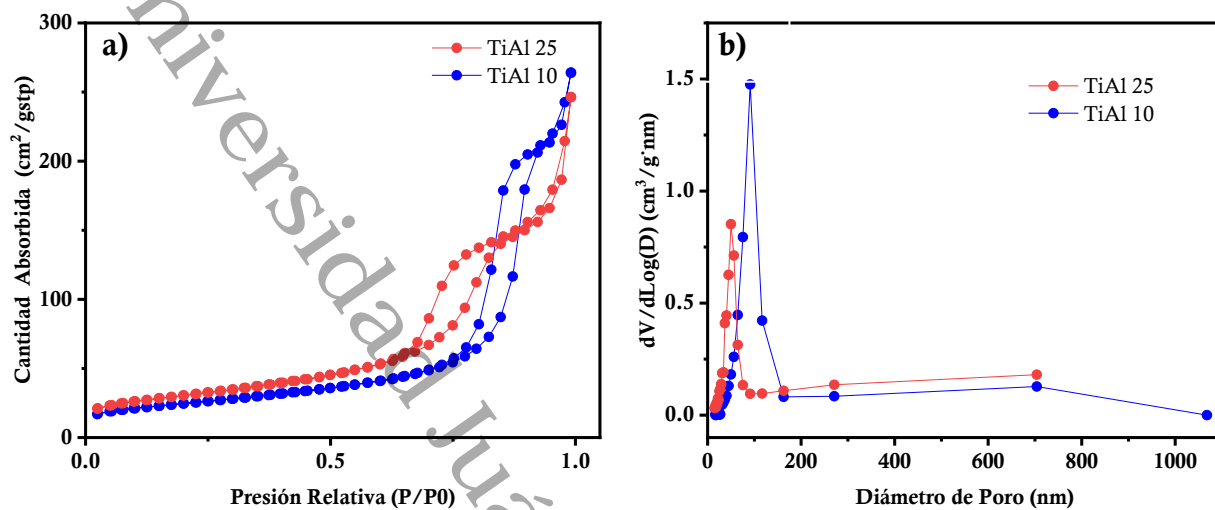


**Figura 3.** TGA-DTG del material TiAl 1

## 4.2. Adsorción y Desorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los materiales TiAl 25, TiAl 10, GTiAl 25 y GTiAl 10, se analizaron con la técnica de adsorción y desorción de nitrógeno, calculando con el método BET el área específica y con el método BJH se calculó el tamaño y volumen de poro, lo cual permitió conocer las propiedades estructurales de los diferentes materiales.

En la **Figura 4a** se muestran las isotermas de adsorción y desorción de los materiales TiAl 25 y TiAl 10, que presentan isotermas tipo IV, mostrando interacciones débiles entre el adsorbato y adsorbente, característicos de los materiales mesoporosos (2-50 nm), el TiAl 25 tienen un el lazo de histéresis H4 y el TiAl 10 tiene un lazo de histéresis H5 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [64].



**Figura 4:** (a) Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> y (b) Distribución de tamaño de poro de los materiales TiAl 25 y TiAl 10.

Se observa la distribución de poro unimodal en la **Figura 4b**, hay una disminución significativa en el TiAl 25 con respecto a TiAl 10 en el diámetro de poro, estos se pueden deber a la cantidad de aluminio, cuando va disminuyendo la cantidad del aluminio va a aumentando el tamaño de poro y el área específica del material.

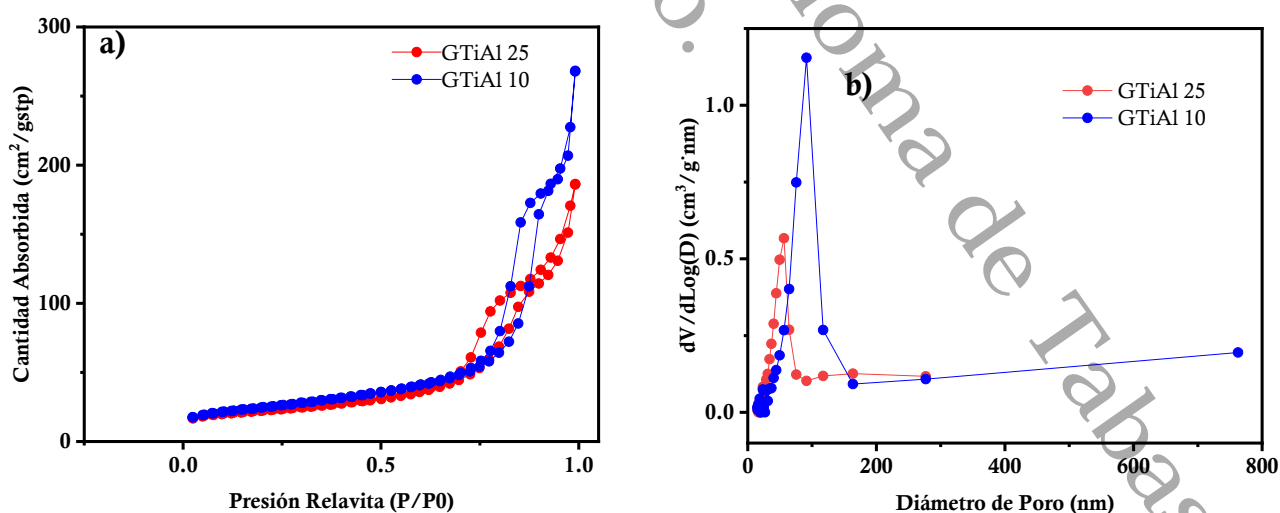
En la **Tabla 5**, se observan los resultados obtenidos de los materiales TiAl 25, TiAl 10, GTiAl 25 y GTiAl 10. Se observa un valor máximo en el área específica de 107 m<sup>2</sup>/g y la distribución de tamaño de poro muestran un comportamiento unimodal no mayor a 10 nm, el cual representa a los materiales mesoporosos.

La temperatura de calcinación (750 °C) redujo significativamente el área específica dando como consecuencias materiales más compactos y con mayor cristalinidad (véase en la **Tabla 5**), los materiales TiAl 25, TiAl 10, tiene un área específica de 73 nm y 83 nm respectivamente.

**Tabla 5:** Propiedades texturales y área específica de los materiales GTA 25, GTA 10, TiAl 25, TiAl 10, GTiAl 25 y GTiAl 10.

Material	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{BJH}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de Poro (nm)
TiAl 25	73	0.377	6
TiAl 10	83	0.407	9
GTiAl 25	107	0.285	5
GTiAl 10	87	0.411	9

Los materiales obtenidos por el método hidrotérmal presentan un 20% menos de área superficial en comparación con los materiales calcinados a 750 °C. Además, poseen tamaños de poro pequeños, entre 5 y 9 nm. A medida que aumenta la temperatura de calcinación, el tamaño de poro tiende a disminuir.



**Figura 5:** (a) Isotermas de Adsorción y desorción de N2 y (b) Distribución de tamaño de poro de los materiales GTiAl 25 y GTiAl 10.

Los materiales TiAl 10, TiAl 25, GTiAl 10 y GTiAl 25 (véase en las [Figura 5a](#) y [Figura 5b](#)) presentaron similitud en las isotermas tipo IV con un lazo de histéresis H5, característicos de los materiales mesoporosos. Los materiales presentaron una distribución unimodal, la presencia de este tipo de poros se relaciona con la formación de poros tipo cuello de botella. Se observa una distribución más compacta en los materiales TiAl 25 y GTiAl 25 esto podría tener influencia en la cantidad de aluminio creando obstrucción en los poros.

### 4.3. Difracción de Rayos X

La temperatura ejerce un papel esencial en la formación de estructuras cristalinas ya que con ella da lugar a la formación de las fases cristalinas anatasa y  $\gamma$ -alúmina. En la

[Figura 6 6](#) se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados por el método sol-gel calcinados a 750 °C.

Las muestras TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1 presentan patrones de difracción en ángulos  $2\theta$  de 25, 37, 47, 53 y 75°; correspondientes a la estructura de la fase anatasa del óxido de titanio. En la muestra TiAl 50 no se identificó la fase cristalina anatasa del óxido de titanio solo presenta patrones de baja intensidad de  $\gamma$ -alúmina en  $2\theta$  estos en 36, 39 y 62°. Los ángulos de difracción de la estructura anatasa y  $\gamma$ -alúmina fueron corroborados por las cartas cristalográficas JCPDS 21-1272 y JCPDS 10-0425 respectivamente [65][66].

Se calculo el tamaño promedio del cristal con la ecuación de Scherrer (Véase en la [Tabla 6](#) y [Tabla 7](#)).

Ecuación de Scherrer:

$$\left(\beta = \frac{K\lambda}{D \cos\theta}\right)$$

En las muestras TiAl 5 y TiAl 1 se determinó un tamaño de cristal de aproximadamente 17 nm correspondiente a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>. Este tamaño de cristal relativamente uniforme sugiere una nucleación y crecimiento controlados, con el aluminio presente en la estructura de forma dispersa. A medida que aumentó el contenido de aluminio, se observó una disminución en el tamaño de cristal (TiAl 10, TiAl 25 y TiAl 50). Esto sugiere que la presencia de aluminio genera tensiones internas en la estructura del TiO<sub>2</sub> y en consecuencia el crecimiento se ve afectado, lo anterior sugiere que la incorporación de Al provoca tensiones internas en la estructura del TiO<sub>2</sub>, lo cual impacta la cinética de crecimiento cristalino. En consecuencia, se favorece la formación de cristales de menor tamaño y se incrementa a probabilidad de una mayor dispersión de fases.

Además, los resultados de difracción de rayos X mostraron un desplazamiento de la señal de difracción característico del plano (101), por consiguiente, se calculó la distancia interplanar (d); los resultados se muestran en la [Tabla 6](#).

**Tabla 6 :** Tamaño promedio del cristal, distancia interplanar, band gap, tamaño de cristal por Williamson-Hall e índice de microdeformaciones de los materiales TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1 por sol-gel.

Materiales	Tamaño de cristal (nm)	d(hkl) (Å)	Band Gap (eV)	L (nm)	ε (%)
<b>TiAl 50</b>	13	---	3.0	5	0.50
<b>TiAl 25</b>	12	3.8	3.0	12	0.31
<b>TiAl 10</b>	15	3.9	3.1	13	0.01
<b>TiAl 5</b>	17	4.0	2.9	15	0.05
<b>TiAl 1</b>	17	3.9	2.9	16	0.02

El aluminio tiene un radio atómico de 1.43 Å, mientras que el titanio de 1.71 Å lo que puede influir en la estructura cristalina del óxido de titanio cuando se incorpora en la red cristalina [67]. A bajas concentraciones, la incorporación de átomos de Al puede inducir distorsiones en la red cristalina de anatasa, provocando una ligera expansión de

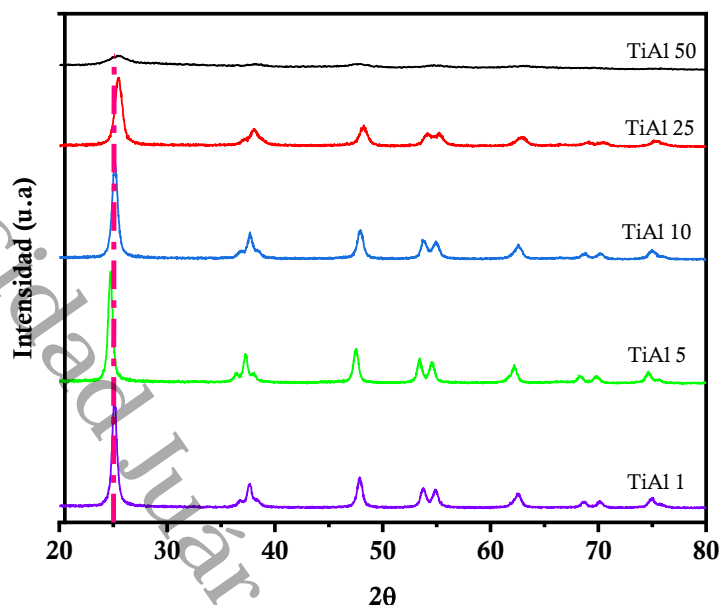
la distancia interpelaran. Esto sugiere que los átomos de Al no sustituyen directamente a los átomos de Ti, sino que, de acuerdo con los resultados obtenidos, se incorporan en posiciones intersticiales, generando así una expansión en la estructura del TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, a concentraciones más altas de aluminio, la presencia excesiva de átomos de aluminio puede provocar una compresión de la estructura cristalina debido a la menor compatibilidad entre los átomos de aluminio y los de titanio [68] [69]. Para comprender que ocurre con la estructura de los materiales, se recurrió a emplear el modelo de Williamson-Hall. Este modelo considera tanto el tamaño de cristal (L) como las micro deformaciones ( $\epsilon$ ) proporcionando una visión más completa de la microestructura.

Los resultados se muestran en la **Tabla 6 y Tabla 7**, de acuerdo con los resultados, los tamaños de cristal obtenidos por los métodos de Scherrer y Williamson-Hall, se observa que, en la mayoría de los casos, los tamaños de cristal calculados por Scherrer son mayores que los obtenidos por el modelo de Williamson-Hall. Esta diferencia se atribuye al hecho de que el método de Scherrer no considera las micro deformaciones, lo que puede llevar a una sobreestimación del tamaño de los cristales [70].

Por otra parte, las microdeformaciones ( $\epsilon$ ) observadas en las muestras de óxido de titanio con diferentes porcentajes de aluminio, muestran cambios significativos en función de la concentración de aluminio. Las muestras con altas concentraciones (TiAl 50 y TiAl 25) presentan tensiones internas de tracción elevadas, mientras que las muestras con bajas concentraciones (TiAl 1 y TiAl 5) muestran menores microdeformaciones, indicando una estructura cristalina más estable y menos defectuosa. Este efecto se debe a la diferencia que existe en el radio iónico del Ti y Al generando tensiones internas, esto quiere decir que existe una incompatibilidad entre las estructuras de los óxidos y en consecuencia cambios en la estabilidad mecánica como en la actividad fotocatalítica del material

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco



**Figura 6:** DRX de los materiales TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1.

En la **Figura 7**, se muestran los difractogramas para los materiales con incorporación por hidrotérmal de GnP's. A pesar de la adición de GnP's, todas las muestras conservaron la estructura de anatasa. Esto sugiere que las GnP's no favorecen una transformación de fase en la estructura cristalina de las muestras, al menos en los materiales con baja concentración de aluminio (TiAl 1, TiAl 5, TiAl 10 y TiAl 25).

Sin embargo, el material GTiAl 50, que inicialmente no mostraba una estructura cristalina definida, ahora exhibe la presencia de la estructura de rutilo después de la adición de GnP's. Esto sugiere que dicha cantidad de GnP's añadida a través del proceso hidrotérmal promovió la formación de una fase cristalina adicional que, según la intensidad de la señal, es más abundante que la fase anatasa [71]. Las GnP's actúan como centros de nucleación para la formación de fases más ordenadas como la del rutilo [72]. Este efecto también puede interpretarse como que un pico de rutilo bien definido a  $2\theta = 27^\circ$  con una intensidad significativa se manifiesta cuando el contenido de GnP's es

bastante alto y, por el contrario, la intensidad del pico de anatasa a  $2\theta = 25^\circ$  disminuye con el contenido de GnPs.

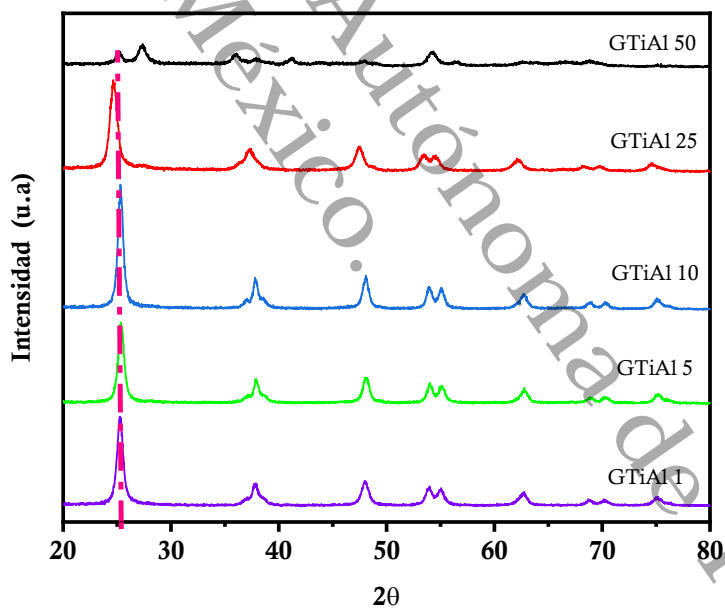
La presencia de GnP's en la matriz de óxido de titanio proporciona sitios de anclaje donde los átomos de titanio y oxígeno pueden unirse para iniciar la nucleación y el crecimiento del rutilo, en las imágenes de SEM (que serán discutidas a detalle más adelante) de los materiales GTiAl 25 y GTiAl 10 se pueden observar dichos sitios de anclaje. Este hallazgo destaca el potencial de las GnP's para influir en la cristalización y la estructura de los materiales, incluso en concentraciones relativamente bajas como el 1%. Por lo tanto, alguna interacción de tipo Ti-O-GnP's, en la interfase con cristales de pequeño tamaño, deben estar contribuyendo a la transformación de anatasa a rutilo.

Esta transformación de la fase anatasa a rutilo en la muestra GTiAl 50 se acompañó de un aumento significativo en las microdeformaciones ( $\epsilon = 1.33\%$ ), indicando que la presión de vapor (1.95 atm) no solo afecta el crecimiento de los cristales, sino también la estabilidad de las fases y la introducción de tensiones internas. Además de que la muestra GTiAl 50 presentó la mayor microdeformación, el tamaño de cristalito (L) por el método de Williamson-Hall se estimó como el valor más pequeño, es decir, 2 nm. Estos parámetros de deformación parecen razonables considerando que en esta muestra hay presencia de una fase de rutilo más densa y rígida, con el tamaño de grano más pequeño.

**Tabla 7:** Tamaño promedio del cristal, distancia interplanar, band gap, tamaño de cristal por Williamson-Hall e índice de microdeformaciones de los materiales GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 y GTiAl 1 por hidrotermal.

Materiales	Tamaño de cristal (nm)	d(hkl) (Å)	Band Gap (eV)	L (nm)	ε (%)
GTiAl 50	17 A/14 R*	3.9	2.2	2	1.33
GTiAl 25	12	4.0	2.8	8	0.11
GTiAl 10	16	3.9	2.9	13	0.01
GTiAl 5	14	3.9	2.9	16	0.03
GTiAl 1	14	3.9	2.8	16	0.02

\*A Fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, R fase rutilo del TiO<sub>2</sub>

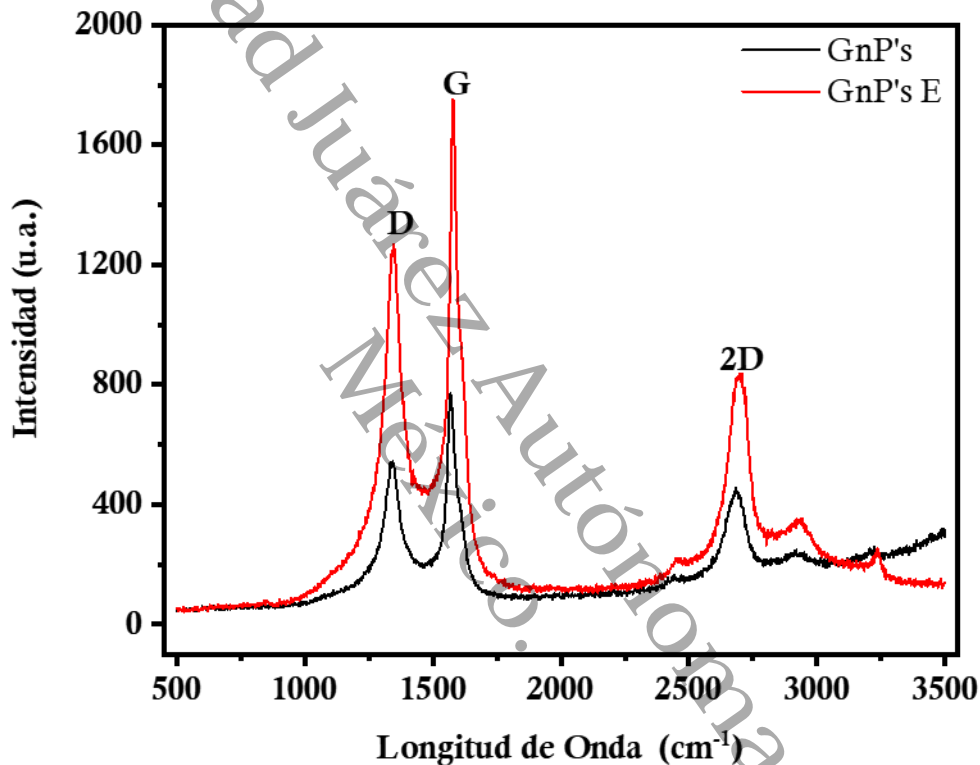


**Figura 7:** DRX de los materiales GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 y GTiAl 1.

#### 4.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica avanzada empleada para investigar las vibraciones, rotaciones y otras modalidades de excitación molecular para poder determinar los defectos, el desorden de la estructura del material. En la

**Figura 8** se presentan los espectros correspondientes a las GnP's prístinas y las GnP's E exfoliadas por baño de ultrasonido, donde se identifican las bandas D, G y 2D característicos de los materiales de carbono [73], [74].



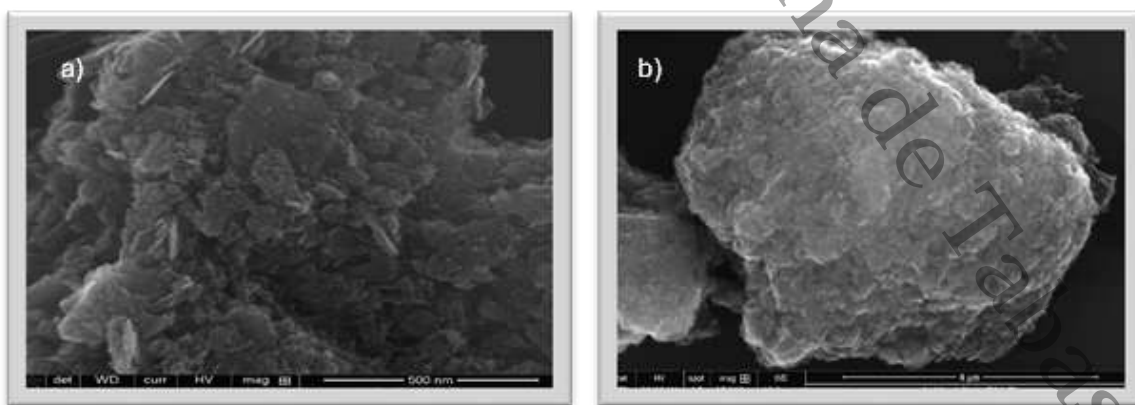
**Figura 8:** Espectros Raman de GnP's prístinas (XG Sciences in, xGnP®) y GnP's exfoliadas (GnP's E)

Se observa que las GnP's es una estructura ordenada y de alta cristalinidad debido a la intensidad y simetría de la banda G, una banda D débil y la banda 2D define el ordenamiento de apilamiento. La relación de las intensidades  $I_D/I_G$  de las bandas D y G es utilizada para indicar el grado de desorden en la estructura grafénica [74]; las GnP's presentaron un grado de desorden comparable al de las GnP's E, 0.85 y 0.86 respectivamente, lo que indica que no hay cambios significativos en la densidad de

defectos en los bordes y plano basal de la estructura grafénica de las muestras exfoliadas con respecto a los GnP's prístinos. Para la determinación del número de capas se utilizó la relación de intensidades  $I_{2D}/I_G$  de las bandas 2D y G [75], el cual ronda por 1.7 capas graficas para ambos materiales, lo cual confirma que son de múltiples capas.

De acuerdo con los resultados, las GnP's corresponden a un material de carbono multicapa con un cierto grado de desorden grafénico; cabe destacar que, tras el proceso de exfoliación, se observa un ligero cambio en la intensidad de la banda D característica, lo cual sugiere un posible cambio en sus propiedades químicas debido al aumento de los defectos estructurales. El aumento de la intensidad de la banda D se atribuye a la presencia de átomos de C con hibridación  $sp^3$  y, entre otros defectos, también a la disminución del tamaño de las láminas grafénicas. Este desorden estructural podría causar cambios en el área superficial y morfología.

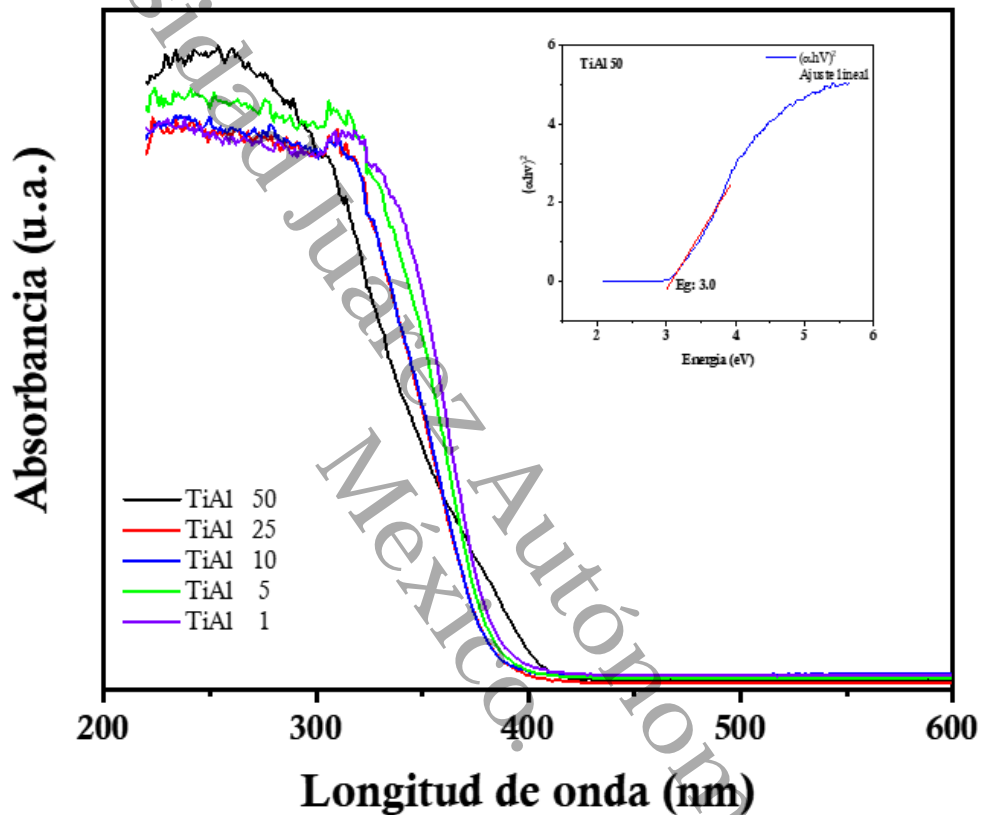
De acuerdo con la **Figura 9** donde se presentan micrografías MEB de las GnP's (en la **Figura 9 a**), a escala de 500 nm y magnificación de x100 000, se observa un cúmulo compuesto por placas grafíticas, con una geometría de láminas. Por otro lado, en la **Figura 9 b**) la micrografía de GnP's E a escala de 4  $\mu\text{m}$ , se identifican estructuras apiladas con morfologías de escamas/láminas de diversos tamaños que conforman aglomerados. La morfología observada las GnP's prístinas y exfoliadas con tratamiento de ultrasonido, presenta similitudes en cuánto al ordenamiento estructural y la geometría, aspectos que son característicos de materiales grafénicos.



**Figura 9:** MEB de las muestras a): GnP's y b): GnP's E.

## 4.5. Espectroscopía Uv-Vis

Los resultados del análisis por Uv-Vis. Se presenta en la **Figura 10** se observan los espectros de los materiales TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1, en los cuales se muestran las bandas de absorción característicos del TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 10:** Espectro Uv-Vis de materiales TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1 preparados por sol-gel.

En cuanto las propiedades ópticas de los materiales, en la Figura 10 la muestra TiAl 1 presentó una absorción cercana a los 365 nm, indica que el material absorbe luz en la región del ultravioleta cercano y visible, lo cual es típico para óxidos de titanio y sugiere la presencia de transiciones electrónicas relacionadas con los electrones en la banda de valencia a la banda de conducción. Presenta un ligera absorción de ancho de

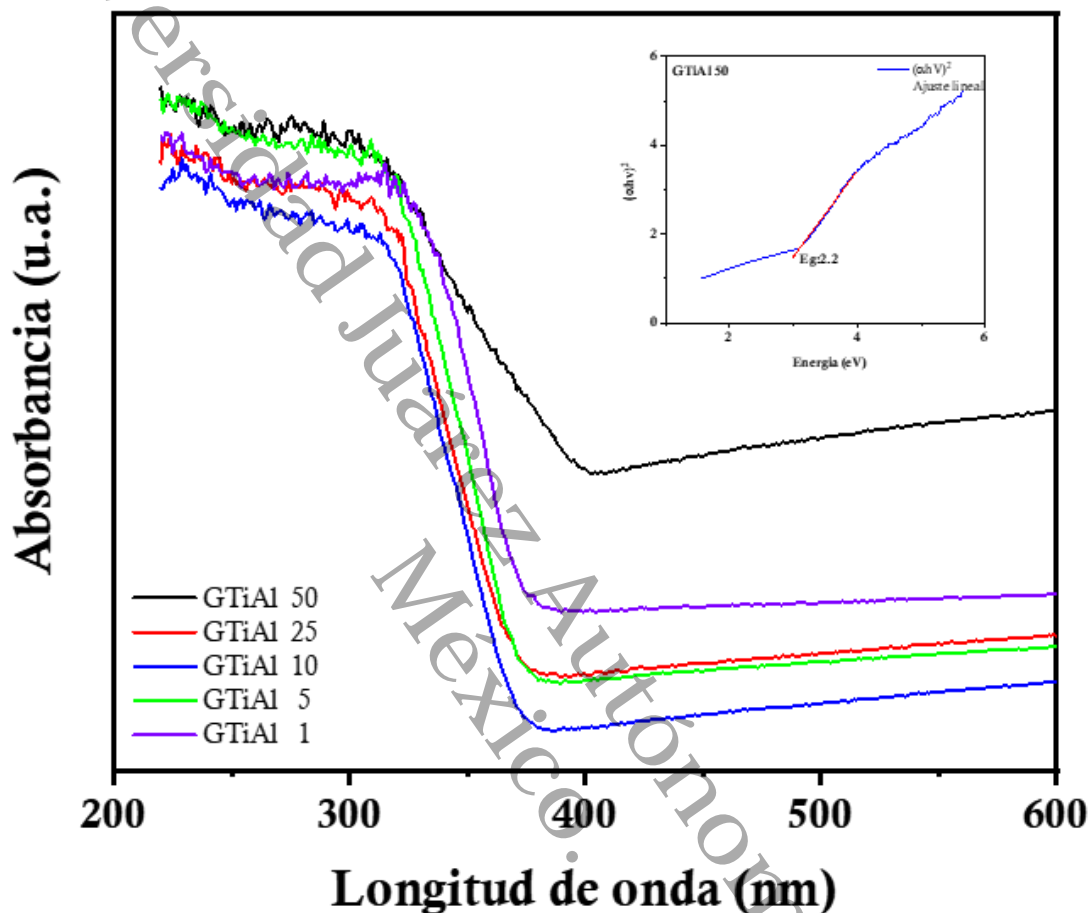
banda en 320 nm, indicativo de la posible presencia de estados de oxidación provenientes del Ti(IV) [76].

Al igual que TiAl 1, la muestra TiAl 5 muestra un inicio de absorción en la región del ultravioleta cercano, lo que sugiere que ambos materiales tienen propiedades ópticas similares en términos de la absorción de luz en esta región del espectro. Sin embargo, en el caso de TiAl 5, la línea de absorción está por debajo de la línea que presentó TiAl 1, lo que sugiere una absorción ligeramente menor en esta región para TiAl 5 en comparación con TiAl 1. Por lo tanto, la diferencia en la absorción y los desplazamientos en los picos de absorción están relacionados con las interacciones electrónicas entre los semiconductores [65].

La muestra TiAl 10 comparte características similares en términos de absorción de luz en comparación con otras muestras (TiAl 1 y TiAl 5). Sin embargo, la línea de absorción está por debajo de la línea que presentó TiAl 5, lo que sugiere una absorción ligeramente menor en esta región para TiAl 10 en comparación con TiAl 1 y TiAl 5; esta diferencia se atribuye al incremento en la proporción de aluminio. En cuanto a la muestra TiAl 25 mostró el mismo comportamiento que la muestra TiAl 10. A pesar de la diferencia en la concentración de aluminio entre las muestras TiAl 10 y TiAl 25, es posible que la distribución espacial y la cantidad relativa de aluminio en la matriz de óxido de titanio sean lo suficientemente similares como para no afectar significativamente las propiedades ópticas.

La muestra TiAl 50 presentó una absorción en la región del ultravioleta cercano, alrededor de los 410 nm. Esta absorción está relacionada con transiciones electrónicas en el material e indica que la respuesta óptica observada está influenciada principalmente por la  $\gamma$ -alúmina. La muestra TiAl 50 analizada mediante difracción de rayos X, presenta únicamente los picos principales correspondientes de la  $\gamma$ -alúmina, mientras que de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  solo se distingue el pico característico en  $25^\circ$ . Este comportamiento se atribuye a la alta concentración de aluminio, lo que sugiere que el material se encuentra en un estado altamente disperso y predominantemente amorfo. La  $\gamma$ -alúmina puede tener propiedades ópticas distintivas, y su presencia en la muestra

TiAl 50 está contribuyendo significativamente al comportamiento observado en el espectro de absorción. La  $\gamma$ -alúmina exhibe bandas de absorción en el rango de longitudes de onda mencionado.



**Figura 11** Espectro Uv-Vis de los materiales GTiAl 50, GTiAl 25, GTiAl 10, GTiAl 5 y GTiAl 1 por hidrotermal.

De acuerdo con los resultados de espectroscopía Uv-Vis de las muestras con GnP's (véase en la **Figura 11**), la muestra GTiAl 1, mostró absorción en el rango de los 400-600 nm esto se debe a la presencia de GnP's, Las placas de grafeno pueden interactuar con las especies de la muestra Ti o Al modificando las propiedades ópticas del material compuesto, lo que se explicaría este comportamiento. El borde de absorción

alrededor de los 400 nm indica que no hubo modificación en la transición electrónica relacionada con los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Las muestras GTiAl 5 y GTiAl 10 muestran un comportamiento similar en sus espectros de absorción UV-vis, con una mayor absorción en comparación con GTiAl 1. Esto sugiere que la interacción de la GnP's se lleva a cabo con el aluminio, y en consecuencia modifica las propiedades ópticas del material, y la adición de GnP's puede estar contribuyendo a la absorción observada en el rango de 600-400 nm. En la región de los 400 nm se observan cambios con respecto a las transiciones electrónicas, existe un ligero desplazamiento a longitudes de onda mayor.

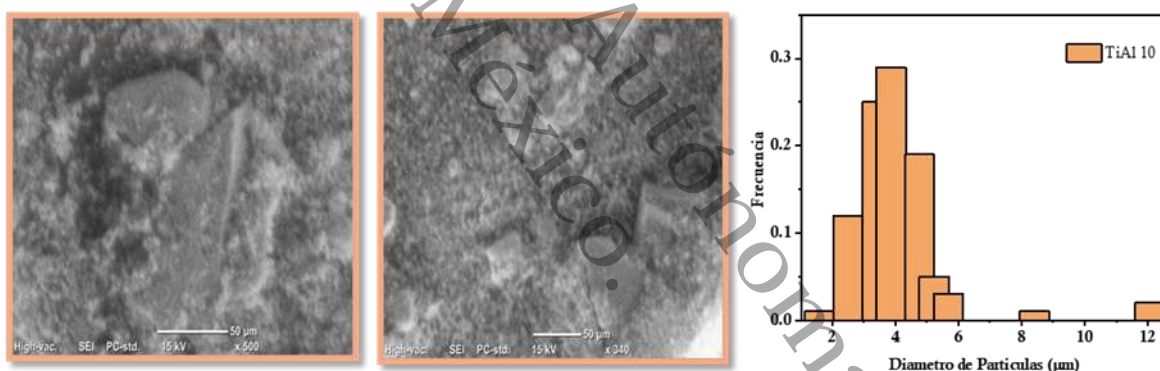
La muestra GTiAl 25 muestra un espectro similar con GTiAl 1 y GTiAl 5, la diferencia radica en la absorción en la región de 400-600 nm; la absorción es mucho mayor. Esto corrobora que la interacción de las GnP's se lleva a cabo con el aluminio. La muestra GTiAl 50 mostró una absorción mayor en la región de los 400-600 nm, lo que indica una mayor capacidad de absorción de luz en esta región.

Este fenómeno sustenta la influencia de la interacción de las GnP's con la alta concentración de aluminio. En cuanto al ancho de banda la adición de GnP's está reduciendo ligeramente el ancho de la banda prohibida en la mayoría de las muestras, ya que los valores calculados para las muestras GTiAl 1, GTiAl 5, GTiAl 10 y GTiAl 25 son ligeramente menores que sus contrapartes sin GnP's, los datos se pueden ver en la **Tabla 6** de la sección 4.3. Sin embargo, es interesante resaltar que para la muestra GTiAl 50, el ancho de la banda prohibida es significativamente menor que en las otras muestras, lo que sugiere que la concentración más alta de aluminio y GnP's están teniendo un efecto significativo en esta muestra en particular.

## 4.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

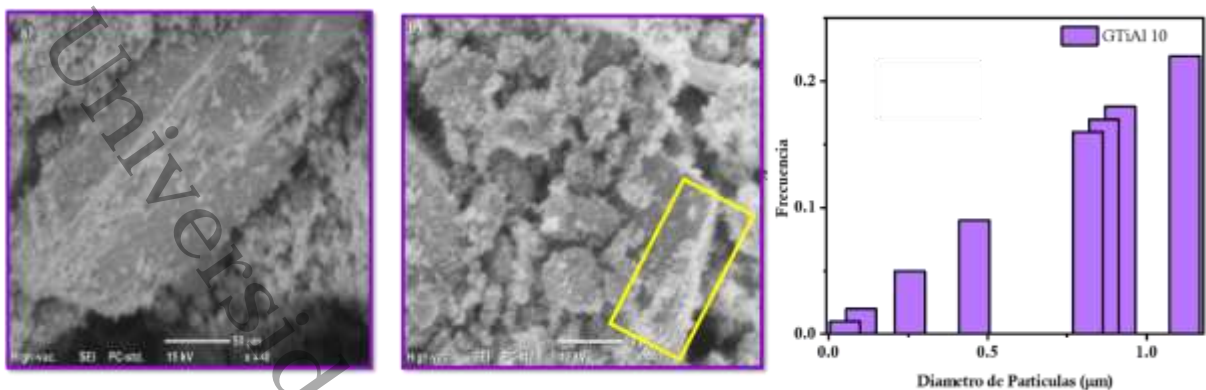
La morfología de los materiales grafénicos fueron determinada por el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) de emisión de campo, el cual proporciona haces de electrones de alta y baja energía. De acuerdo con publicaciones anteriores, dentro del grupo de investigación se ha trabajado con materiales similares, los cuales han tenido propiedades afines y han mostrado una buena actividad fotocatalítica en las reacciones de degradación de diurón[15]. Sin embargo, en esta investigación, se compararon los materiales que presentaron efectos significativos en difracción de rayos X, estos fueron caracterizados morfológicamente.

En la **Figura 12 (a-b)** correspondiente a la muestra TiAl 10, se aprecian partículas de mayor tamaño con forma irregular, acompañadas de cúmulos más pequeños depositados sobre la superficie de estas partículas, por lo cual en la **Figura 12 (c)** se observa el diámetro aproximado que se encuentra entre 2 a 6  $\mu\text{m}$  de la muestra TiAl 10.



**Figura 12:(a-b)** Micrografías de SEM y **(c)** diámetro de poro del material TiAl 10

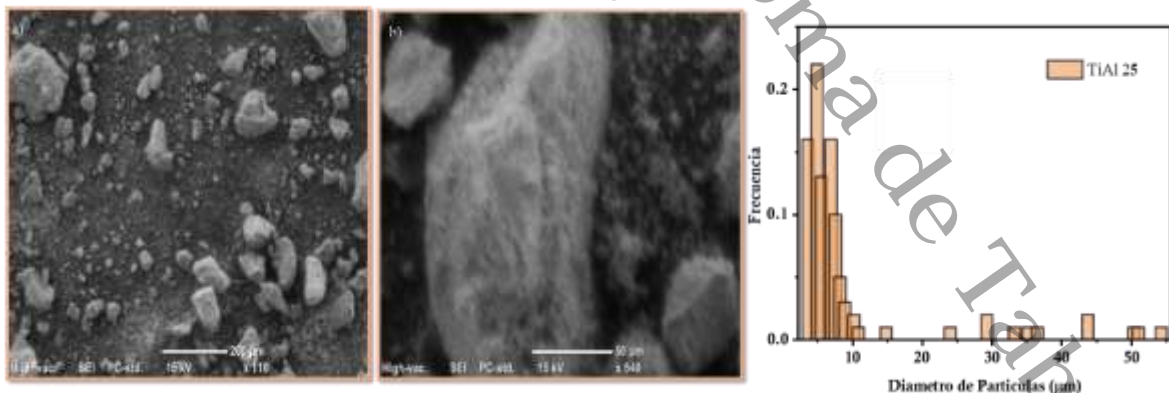
En contraste, en la muestra GTiAl 10, se observan en la **Figura 13 (c)** partículas planas acompañadas de partículas irregulares de mayor tamaño 1.1  $\mu\text{m}$ . Ambas partículas presentan cúmulos más pequeños 0.01  $\mu\text{m}$  en superficie. Cabe destacar que dichos cúmulos se depositan en mayor cantidad en los bordes de las hojas. Se muestran imágenes del material TiAl 10 en diferentes magnificaciones, se observa su morfología el cual son partículas irregulares de diferentes tamaños entre 0.01 a 12  $\mu\text{m}$  véase en la **Figura 12 (a-b)**.



**Figura 13:** (a-b) Microscopía de SEM y (c) diámetro de poro del material GTiAl 10.

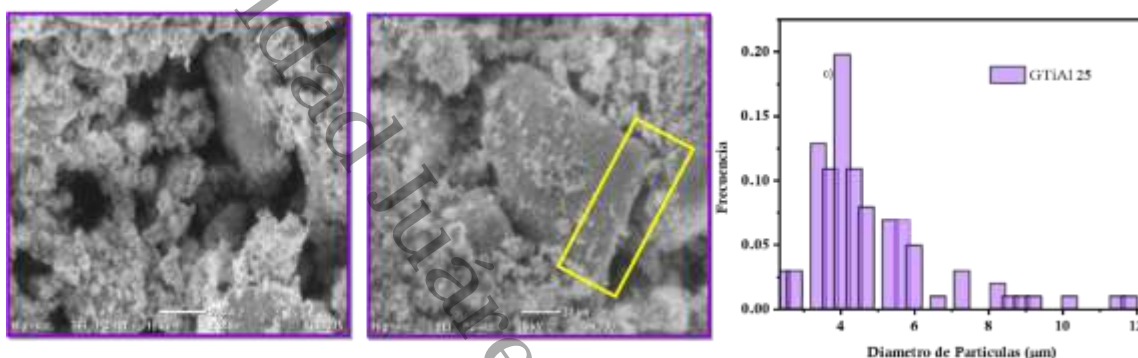
En la **Figura 13 (a-b)** se observa el material GTiAl 10 se enfoca a una sola partícula del óxido mixto y las pequeñas partículas que están sobre la superficie son las GnP's. No presentan geometría relacionada al  $\text{TiO}_2$ , del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hay tendencia a aglomeraciones y/o cúmulos[77]. El material TiAl 10, se observa una morfología porosa, con bordes más delgados tipo laminas con respecto al material GTiAl 25, las micropartículas GnP's se depositaron sobre el óxido mixto.

En la **Figura 14 (c)** se muestra TiAl 25, exhibió partículas de gran tamaño  $12 \mu\text{m}$  con forma irregular, con una menor cantidad de cúmulos más pequeños de  $\sim 1 \mu\text{m}$  en comparación con TiAl 10.



**Figura 14:** (a-b) Microscopía de SEM y (c) diámetro de poro del material TiAl 25

En cuanto a la muestra GTiAl 25, se identificaron partículas planas y otras irregulares (véase en la **Figura 15 (c)**). Es notable que las partículas en forma de hoja están rodeadas por cúmulos más pequeños  $2\ \mu\text{m}$ , los cuales se encuentran principalmente en los bordes. Este fenómeno se asocia con los resultados de difracción de rayos X, donde las GnP's muestran sitios activos en los bordes, los cuales son propicios para la nucleación de estructuras cristalinas oxidadas [78], [79].



**Figura 15:**(a-b) Microscopía de SEM y (c) diámetro de poro del material GTiAl 25

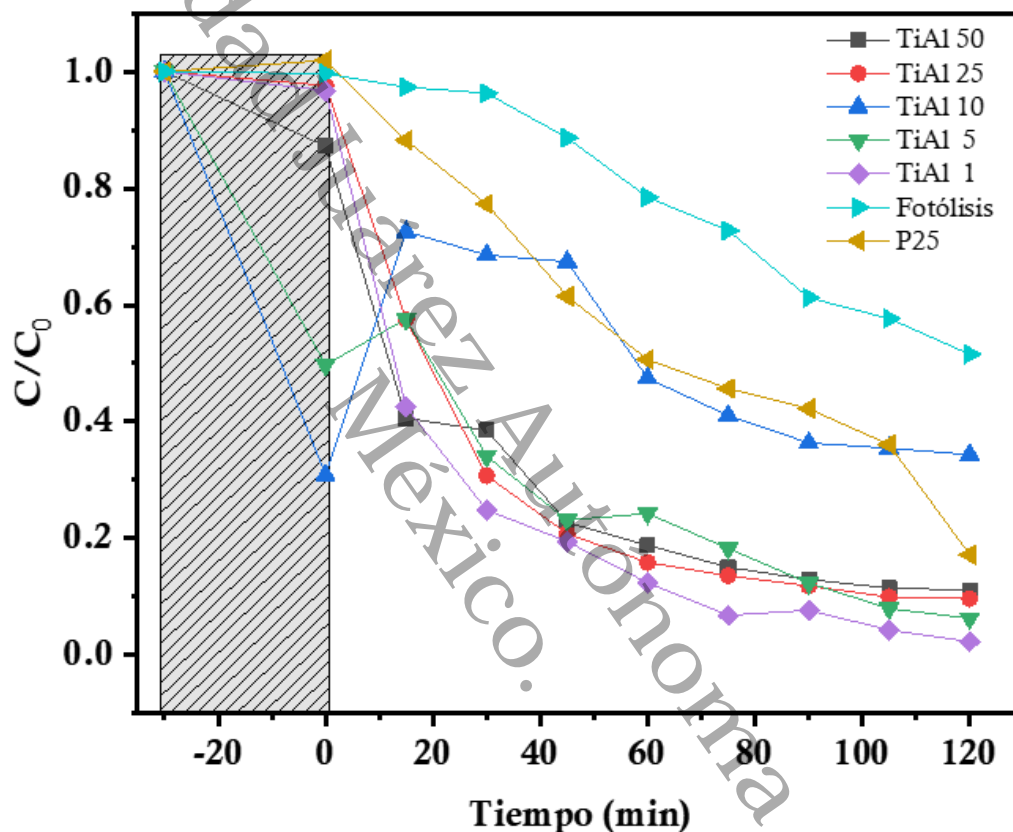
#### 4.7. Evaluación Fotocatalítica

Los resultados de la degradación de las muestras TiAl se observan en la **Figura 16**, el material TiAl 50 absorbió un 10% del contaminante en la etapa de oscuridad y al iniciar la reacción no presentó desorción de este; la degradación se llevó a cabo a una velocidad de  $0.4602\ \text{ppm/s}$  y obtiene una conversión final de 83%.

Por otro lado, la muestra TiAl 25 mostró poca adsorción en la etapa de oscuridad, al iniciar la irradiación degrada la molécula a una velocidad  $0.6559\ \text{ppm/s}$  alcanzando una conversión de 83% en 120 min. La muestra TiAl 10 absorbe 70% de contaminante en la etapa de equilibrio, al iniciar la reacción no se desorbe el contaminante del catalizador e inicia la reacción a una velocidad de  $0.0165\ \text{ppm/s}$ ; logrando una degradación del 86%. La muestra TiAl 5 adsorbió un 50% del contaminante, después de iniciada la etapa de irradiación (20 min) liberó un 10% y disminuyó la concentración del

contaminante a una velocidad de 0.7059 ppm/s; alcanzó un 87% de conversión en 120 min.

Por último, la muestra TiAl 1 mostró una adsorción en la etapa de equilibrio de 0.02%, posteriormente en 30 min llega una degradación del 67% con una velocidad de 1.0383 ppm/s; posteriormente continua la degradación un ritmo más lento hasta alcanzar el 91% de conversión en 120 min.



**Figura 16:** Concentración de Diurón normalizada en función del tiempo de los materiales TiAl

Al considerar TiAl 1 como referencia, se observa que algunas muestras manifiestan una mejora tanto en la conversión como en la velocidad de reacción, mientras que otras muestras experimentan cambios menos favorables en estos aspectos. TiAl 5 muestra una mejora considerable tanto en la conversión como en la velocidad de reacción en comparación con TiAl 1.

Esto sugiere que la adición de una proporción más alta de aluminio puede mejorar la eficiencia global del catalizador en la degradación del contaminante. Por otro lado, TiAl 10 exhibe una mayor adsorción del contaminante e iniciar la etapa de irradiación degrada el contaminante sin liberarlo, esto explica la velocidad lenta de degradación que presentó este material [61], [80]. Además, tanto TiAl 25 como TiAl 50 muestran mejoras en la conversión y la velocidad de reacción en comparación con TiAl 1, aunque en diferentes magnitudes.

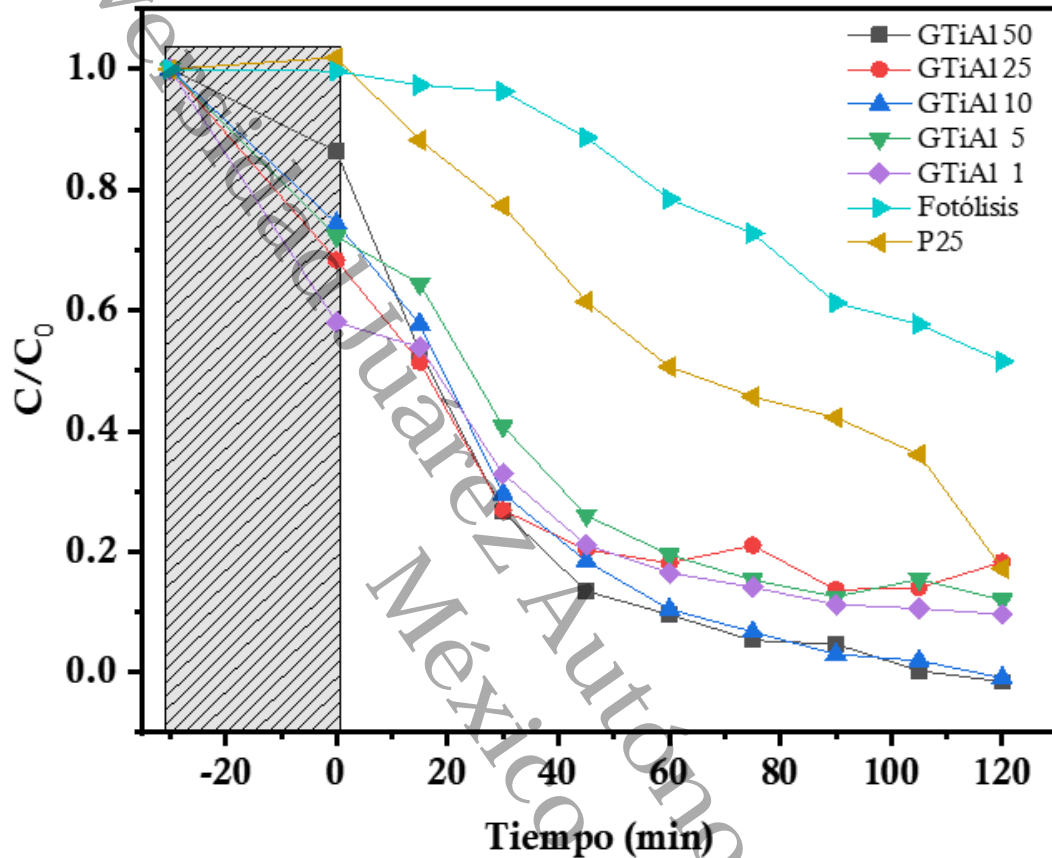
Esto sugiere que las proporciones más altas de aluminio tienen un impacto positivo en la actividad catalítica del óxido de titanio, pero la magnitud de esta mejora depende de varios factores, tal como el tamaño de cristal y el ancho de banda. El tamaño de cristal es un parámetro que puede influir en la actividad catalítica al afectar la accesibilidad de los sitios activos en la superficie del material [81], [82].

Generalmente, se considera que un tamaño de cristal más pequeño proporciona una mayor área superficial específica, lo que puede favorecer la adsorción de los contaminantes y mejorar la actividad catalítica. Mientras un ancho de banda más estrecho puede indicar una mayor cristalinidad y una estructura más ordenada, lo que a su vez puede favorecer una dispersión más uniforme de los sitios activos en la superficie del material y mejorar la actividad catalítica [61], [83], [84].

Los resultados de los materiales con GnP's en la fotodegradación se muestran en la **Figura 17**, el material GTiAl 1 mostró una adsorción en la etapa de equilibrio del 58%. Posteriormente, en la etapa de irradiación, no se liberó el contaminante y continuó la disminución de este a una velocidad de 0.6037 ppm/s, logrando una conversión del 81% en 120 min. El material GTiAl 5 adsorbió el 50% del contaminante. Después de iniciar la etapa de irradiación (20 min), liberó un 10% y disminuyó la concentración del contaminante a una velocidad de 0.6514 ppm/s, alcanzando un 83% de conversión en 120 min.

El material GTiAl 10 adsorbió el 30% del contaminante en la etapa de equilibrio. Al iniciar la reacción, no se desorbió el contaminante del catalizador e inició la reacción a una velocidad de 0.8218 ppm/s, logrando una degradación del 93%. Por otro lado, la

muestra GTiAl 25 mostró adsorción del contaminante en la etapa de equilibrio en un 20%. Al iniciar la irradiación, degradó la molécula a una velocidad de 0.6657 ppm/s, alcanzando una conversión del 86% en 120 min.



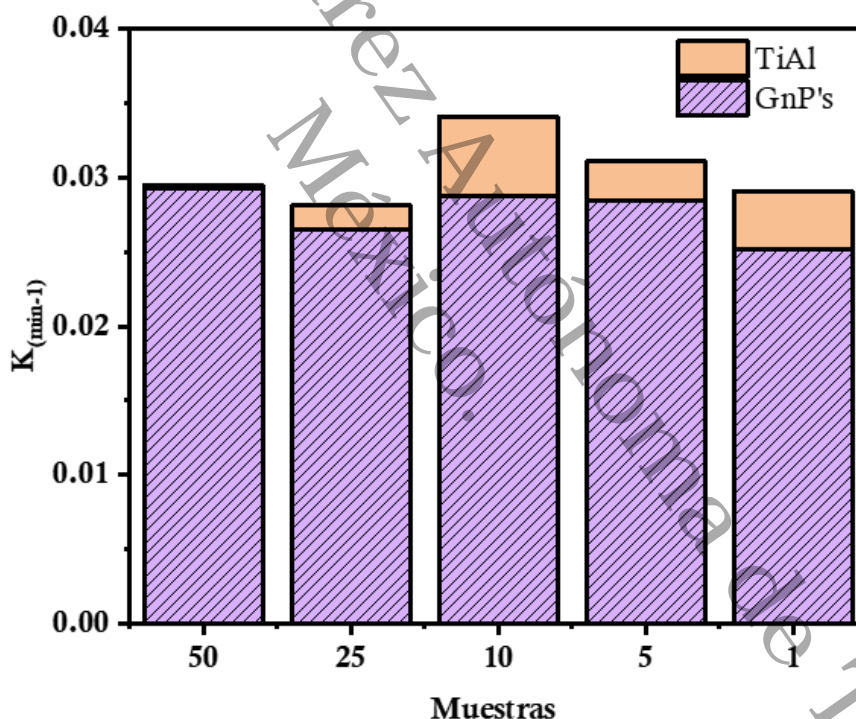
**Figura 17:** Concentración de Diurón normalizada en función del tiempo de los de los materiales GTiAl

Por último, la muestra TiAl 50 adsorbió un 10% del contaminante en la etapa de oscuridad y al iniciar la reacción no presentó desorción de este. La degradación la llevó a cabo a una velocidad de 0.4602 ppm/s y una conversión final del 94%. Se observó un aumento significativo en la adsorción inicial en las muestras con GnP's en comparación con las muestras sin GnP's en la mayoría de los casos, existe una mayor capacidad de retención del contaminante en presencia de nanopartículas de grafeno [85], [86].

En cuanto a la conversión existe una ligera mejora en las muestras con GnP's en comparación con las muestras sin GnP's, excepto en el caso de TiAl 10 y TiAl 50, donde

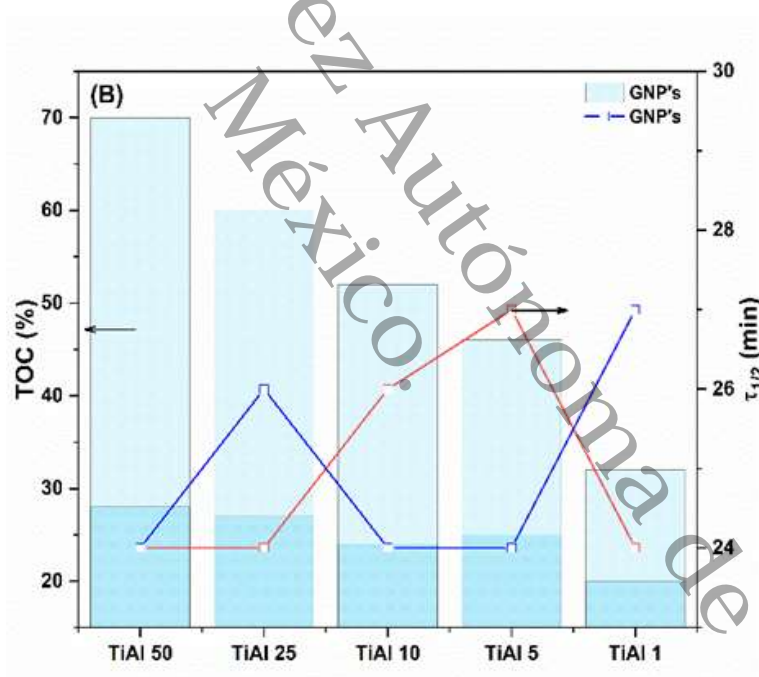
se observa un aumento significativo en el porcentaje de conversión con la adición de GnP's. En cuanto a la velocidad de reacción, se observó una reducción en las muestras con GnP's, indicando que la presencia de nanopartículas de grafeno ralentiza la velocidad de degradación del contaminante.

De acuerdo con los datos cinéticos (véase **Figura 18**), la constante cinética para la serie de catalizadores TiAl presenta valores cercanos entre ellos, destacando la muestra TiAl 10 con el valor más alto. Esto implica que la adición de óxido de aluminio alcanza un máximo en la actividad con un 10% en peso. Por otra parte, la serie de catalizadores con GnP's muestra valores inferiores en comparación con los materiales en ausencia de las nanoplaquetas [87]. Tal como se observó en la gráfica de concentración en función del tiempo de reacción, la presencia de GnP's ralentiza la actividad de los catalizadores.

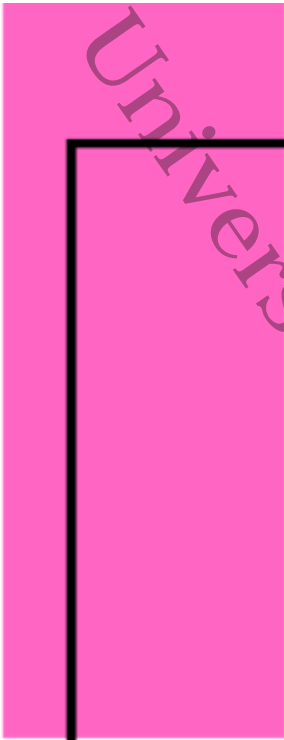


**Figura 18:** Constante cinética de las series de los materiales TiAl y GTiAl

Esto sugiere que las GnP's pueden ofrecer mejoras en otras propiedades, como lo muestran los resultados de carbono orgánico total (TOC); véase la **Figura 19**, los valores de TOC en las muestras con GnP's son superiores en comparación con los materiales sin GnP's. Se indican también los valores del tiempo de vida media para la serie de catalizadores TiAl que presentan valores entre 24-27 min, donde TiAl 5 tiene el valor más alto, TiAl 10 tiene un valor intermedio de 26 min y TiAl 50, TiAl 25 y TiAl 1 están en 24 min, en el caso de los catalizadores con GnP's estos tienen valores similares a los materiales en ausencia de las GnP's, en promedio el  $t_{1/2}$  de los materiales tanto los TiAl como los GTiAl está alrededor de los 24 min en degradar la mitad del contaminante. De acuerdo con los resultados de la evaluación catalítica, la presencia de GnP's actúa como sitio de adsorción, ralentizando ligeramente la actividad del catalizador, pero potenciando la remoción orgánica del contaminante.



**Figura 19:** TOC y tiempo de vida de todos los materiales



# CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

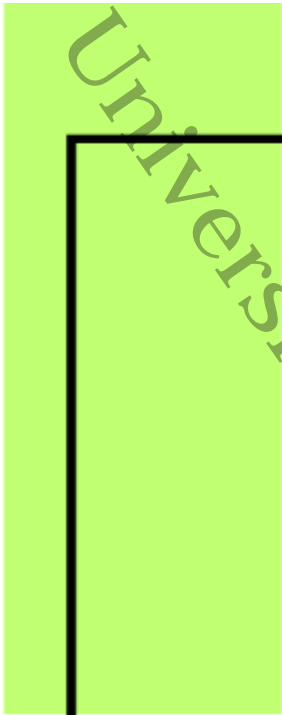
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## 5.0. Conclusiones

Mediante los métodos sol-gel e hidrotermal en condiciones estándar fue posible sintetizar materiales basados en GnP's, los cuales presentaron en su mayoría carácter cristalino, con presencia predominante de las fases anatasa y  $\gamma$ -alúmina.

Los materiales obtenidos exhibieron una morfología caracterizada por cúmulos y aglomeraciones de gran tamaño, lo cual limita el área superficial específica. Este comportamiento se atribuye a las deformaciones estructurales de las nanoplaquetas de grafeno. Asimismo, los catalizadores GTiAl mostraron una mayor porosidad en comparación con los materiales TiAl. Los análisis de difracción de rayos X confirmaron la naturaleza cristalina de los sólidos, y en el caso del material GTiAl-50 se observó la coexistencia de las fases anatasa y rutilo, asociada tanto a la incorporación de GnP's por el método hidrotermal como al mayor contenido de óxido de aluminio.

En la evaluación fotocatalítica, tanto los materiales TiAl como aquellos modificados con GnP's demostraron una alta eficiencia en la degradación de la molécula de diurón. Destaca el material GTiAl-10, el cual alcanzó una conversión del 94% y una remoción parcial del contaminante, efecto directamente relacionado con sus propiedades estructurales y texturales.



# BIBLOGRAFÍA

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## BIBLOGRAFÍA

- [1] “Ley General de Salud Pública,” *Ley Gen. Salud Pública*, pp. 1–180, 2020, doi: 10.2307/j.ctv153k4jj.
- [2] N. F. Wan *et al.*, “Pesticides have negative effects on non-target organisms,” *Nat. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–16, 2025, doi: 10.1038/s41467-025-56732-x.
- [3] J. F. Lebov, L. S. Engel, D. Richardson, S. L. Hogan, J. A. Hoppin, and D. P. Sandler, “Pesticide use and risk of end-stage renal disease among licensed pesticide applicators in the Agricultural Health Study,” *Occup. Environ. Med.*, vol. 73, no. 1, pp. 3–12, 2016, doi: 10.1136/oemed-2014-102615.
- [4] D. E. L. Envase, “NORMA Oficial Mexicana NOM-232-SSA1-2009, Plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico. Al margen un sello con el,” 2009.
- [5] Y. N. Sundukov, “First record of the ground beetle *Trechoblemus postilenatus* (Coleoptera, Carabidae) in Primorskii krai,” *Far East. Entomol.*, vol. 165, no. April, p. 16, 2006, doi: 10.1002/tox.
- [6] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, and C. Richter, “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–15, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(01)00315-0.
- [7] E. Gianni, D. Moreno-Rodríguez, L. Jankovic, E. Scholtzová, and M. Pospíšil, “How herbicides like atrazine and diuron interact with the spiral halloysite structure,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 6, p. 108785, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.JECE.2022.108785.
- [8] O. Arellano and J. Rendón, “La huella de los plaguicidas en México,” *Greenpeace*, vol. 1, p. 21, 2016.
- [9] S. Lamnoi *et al.*, “Residues of atrazine and diuron in rice straw, soils, and air post herbicide-contaminated straw biomass burning,” *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–15, 2024, doi: 10.1038/s41598-024-64291-2.
- [10] S. Ramanathan *et al.*, “Development of rutin-rGO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for electrochemical detection and photocatalytic removal of 2,4-DCP,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 2457–2472, 2021, doi: 10.1007/s13738-021-02205-z.

- [11] C. Trellu *et al.*, “Remediation of soils contaminated by hydrophobic organic compounds: How to recover extracting agents from soil washing solutions?,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 404, p. 124137, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124137.
- [12] M. S. S. Danish *et al.*, “Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–25, 2021, doi: 10.3390/met11010080.
- [13] L. Bo, H. Han, and H. Liu, “Influence of water quality on photocatalytic degradation of trace carbamazepine in real water bodies,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 124, pp. 240–247, 2018, doi: 10.5004/dwt.2018.22931.
- [14] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, “Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 50, pp. 1–26, 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [15] M. E. González Ramón *et al.*, “Photodegradation Diuron herbicide with TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts supported on graphene nanoplatelets,” *Agro Product.*, vol. 16, no. 2, pp. 75–86, 2023, doi: 10.32854/agrop.v16i2.2397.
- [16] A. de J. Zurita-Yduarte *et al.*, “Facile synthesis of a TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GnPs compound and its application in the photocatalytic degradation of Diuron,” *Carbon Trends*, vol. 9, p. 100213, 2022, doi: 10.1016/j.cartre.2022.100213.
- [17] B. B. Shaik, N. K. Katari, J. K. Raghupathi, S. B. Jonnalagadda, and S. Rana, “Titanium Dioxide/Graphene-Based Nanocomposites as Photocatalyst for Environmental Applications: A Review,” *ChemistrySelect*, vol. 9, no. 46, 2024, doi: 10.1002/slct.202403521.
- [18] D. De Angelis *et al.*, “Interfacial two-dimensional oxide enhances photocatalytic activity of graphene/titania via electronic structure modification,” *Carbon N. Y.*, vol. 157, pp. 350–357, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.053.
- [19] M. G. Cullen, L. J. Thompson, J. C. Carolan, J. C. Stout, and D. A. Stanley, “Fungicides, herbicides and bees: A systematic review of existing research and methods,” *PLoS One*, vol. 14, no. 12, pp. 1–17, 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0225743.
- [20] L. G. Copping, “Herbicide Discovery,” *Weed Manag. Handb.*, pp. 93–113, 2002, doi: 10.1002/9780470751039.ch6.
- [21] E. Brillas, “Recent development of electrochemical advanced oxidation of

- herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 290, p. 125841, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.125841.
- [22] J. M. i Campi, *Atlas de los cataros*. 1997.
- [23] M. Dolatabadi, M. T. Ghaneian, C. Wang, and S. Ahmadzadeh, “Electro-Fenton approach for highly efficient degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from agricultural wastewater: Process optimization, kinetic and mechanism,” *J. Mol. Liq.*, vol. 334, p. 116116, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116116.
- [24] C. Li *et al.*, “Temperature and pH sensitive composite for rapid and effective removal of sulfonylurea herbicides in aqueous solution,” *Environ. Pollut.*, vol. 255, p. 113150, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113150.
- [25] M. Kamata, Y. Matsui, and M. Asami, “National trends in pesticides in drinking water and water sources in Japan,” *Sci. Total Environ.*, vol. 744, p. 140930, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140930.
- [26] B. T. Lamb, A. A. McCrea, S. H. Stoodley, and A. R. Dzialowski, “Monitoring and water quality impacts of an herbicide treatment on an aquatic invasive plant in a drinking water reservoir,” *J. Environ. Manage.*, vol. 288, no. October 2020, p. 112444, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112444.
- [27] A. Wang *et al.*, “A nationwide study of the occurrence and distribution of atrazine and its degradates in tap water and groundwater in China: Assessment of human exposure potential,” *Chemosphere*, vol. 252, p. 126533, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126533.
- [28] M. Tudi *et al.*, “Tudi2021.Pdf,” *Environ. Rsearch public Heal.*, vol. 18, no. 1112, pp. 1–23, 2021.
- [29] H. Dong, Y. Huang, and K. Wang, “The development of herbicide resistance crop plants using crispr/cas9-mediated gene editing,” *Genes (Basel)*, vol. 12, no. 6, 2021, doi: 10.3390/genes12060912.
- [30] S. I. Sherwani, I. A. Arif, and H. A. Khan, “Modes of Action of Different Classes of Herbicides,” *Herbic. Physiol. Action, Saf.*, 2015, doi: 10.5772/61779.
- [31] S. O Duke and S. B Powles, “Glyphosate: a once-in-a-century herbicide,” *Pest Manag. Sci.*, vol. 63, no. 11, pp. 1100–1106, 2008, doi: 10.1002/ps.

- [32] M. A. Castillo, N. Felis, P. Aragón, G. Cuesta, and C. Sabater, "Biodegradation of the herbicide diuron by streptomycetes isolated from soil," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 196–202, 2006, doi: 10.1016/j.ibiod.2006.06.020.
- [33] M. Arshad, D. Springael, G. D. Bending, M. Devers-lamrani, Z. Maqbool, and F. Martin-laurent, "Accepted manuscript," pp. 1–97.
- [34] M. S. Da Rocha *et al.*, "Diuron metabolites and urothelial cytotoxicity: In vivo, in vitro and molecular approaches," *Toxicology*, vol. 314, no. 2–3, pp. 238–246, 2013, doi: 10.1016/j.tox.2013.10.005.
- [35] D. Behrens, J. Rouxel, T. Burgeot, and F. Akcha, "Comparative embryotoxicity and genotoxicity of the herbicide diuron and its metabolites in early life stages of *Crassostrea gigas*: Implication of reactive oxygen species production," *Aquat. Toxicol.*, vol. 175, pp. 249–259, 2016, doi: 10.1016/j.aquatox.2016.04.003.
- [36] A. D. Wilkinson, C. J. Collier, F. Flores, L. Langlois, P. J. Ralph, and A. P. Negri, "Combined effects of temperature and the herbicide diuron on Photosystem II activity of the tropical seagrass *Halophila ovalis*," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1038/srep45404.
- [37] S. Pesce *et al.*, "Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach," *Aquat. Toxicol.*, vol. 99, no. 4, pp. 492–499, 2010, doi: 10.1016/j.aquatox.2010.06.006.
- [38] S. Giacomazzi and N. Cochet, "Environmental impact of diuron transformation: A review," *Chemosphere*, vol. 56, no. 11, pp. 1021–1032, 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.061.
- [39] S. Tandon and R. Pant, "Kinetics of diuron under aerobic condition and residue analysis in sugarcane under subtropical field conditions," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 40, no. 1, pp. 86–93, 2019, doi: 10.1080/09593330.2017.1380709.
- [40] T. Mori, S. Sudo, H. Kawagishi, and H. Hirai, "Biodegradation of diuron in artificially contaminated water and seawater by wood colonized with the white-rot fungus *Trametes versicolor*," *J. Wood Sci.*, vol. 64, no. 5, pp. 690–696, 2018, doi: 10.1007/s10086-018-1740-x.
- [41] J. Liu, E. Morales-Narváez, T. Vicent, A. Merkoçi, and G. H. Zhong, "Microorganism-decorated nanocellulose for efficient diuron removal," *Chem. Eng. J.*, vol. 354, pp. 1083–1091, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.08.035.

- [42] A. A. Felício *et al.*, “Isolated and mixed effects of diuron and its metabolites on biotransformation enzymes and oxidative stress response of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*),” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 149, no. November 2017, pp. 248–256, 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.009.
- [43] L. Camenzuli, M. Scheringer, C. Gaus, C. A. Ng, and K. Hungerbühler, “Describing the environmental fate of diuron in a tropical river catchment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 440, pp. 178–185, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.037.
- [44] Z. Maqbool *et al.*, “Perspectives of using fungi as bioresource for bioremediation of pesticides in the environment: a critical review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 17, pp. 16904–16925, 2016, doi: 10.1007/s11356-016-7003-8.
- [45] D. Landry, S. Dousset, and F. Andreux, “Leaching of oryzalin and diuron through undisturbed vineyard soil columns under outdoor conditions,” *Chemosphere*, vol. 62, no. 10, pp. 1736–1747, 2006, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.06.024.
- [46] T. J. TWOROSKI, W. V. WELKER, and G. D. VASS, “Soil Residues Following Repeat Applications of Diuron, Simazine, and Terbacil 1,” *Weed Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 191–196, 2000, doi: 10.1614/0890-037x(2000)014[0191:srfrao]2.0.co;2.
- [47] G. Manonmani, L. Sandhiya, and K. Senthilkumar, “Mechanism and kinetics of diuron oxidation by hydroxyl radical addition reaction,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 27, no. 11, pp. 12080–12095, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-07806-4.
- [48] A. Carolina *et al.*, “Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin,” no. Shaner 2014, 2018.
- [49] F. M. de Souza and O. A. A. dos Santos, “Adsorption of Diuron from aqueous solution onto commercial organophilic clay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 41, no. 5, pp. 603–616, 2020, doi: 10.1080/09593330.2018.1505967.
- [50] J. M. Park and S. H. Jung, “Polyaniline-derived carbons: Remarkable adsorbents to remove atrazine and diuron herbicides from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 396, no. December 2019, p. 122624, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122624.
- [51] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. Van Tran, and R. S. Juang, “Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 232, no. August 2019,

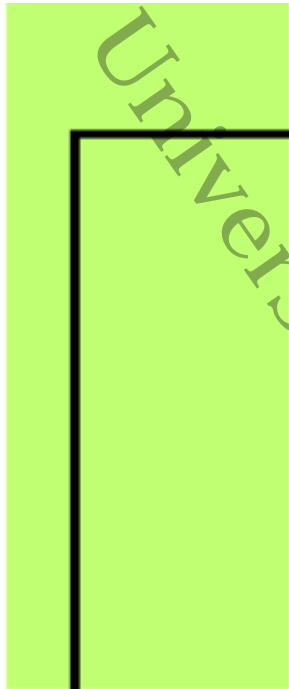
2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115962.

- [52] M. Cruz *et al.*, “Bare TiO<sub>2</sub> and graphene oxide TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 1013–1021, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.268.
- [53] F. J. Benitez, F. J. Real, J. L. Acero, and C. Garcia, “Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 2, pp. 278–287, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.077.
- [54] H. Katsumata, M. Sada, Y. Nakaoka, S. Kaneco, T. Suzuki, and K. Ohta, “Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO<sub>2</sub>,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 1081–1087, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.110.
- [55] R. Garg, R. Gupta, N. Singh, and A. Bansal, “Eliminating pesticide quinalphos from surface waters using synthesized GO-ZnO nanoflowers: Characterization, degradation pathways and kinetic study,” *Chemosphere*, vol. 286, no. P3, p. 131837, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131837.
- [56] A. P. Negri, F. Flores, P. Mercurio, J. F. Mueller, and C. J. Collier, “Lethal and sub-lethal chronic effects of the herbicide diuron on seagrass,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 165, pp. 73–83, 2015, doi: 10.1016/j.aquatox.2015.05.007.
- [57] D. Xu, B. Cheng, S. Cao, and J. Yu, “Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 380–388, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.051.
- [58] S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, and A. M. T. Silva, “Design of graphene-based TiO<sub>2</sub> photocatalysts-a review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, no. 9, pp. 3676–3687, 2012, doi: 10.1007/s11356-012-0939-4.
- [59] J. Escobar, J. A. De Los Reyes, and T. Viveros, “Influence of the synthesis additive on the textural and structural characteristics of sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 3, pp. 666–672, 2000, doi: 10.1021/ie990487o.
- [60] S. Y. Lee and S. J. Park, “TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1761–1769, 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2013.07.012.

- [61] R. A. Mahmud, A. N. Shafawi, K. Ahmed Ali, L. K. Putri, N. I. Md Rosli, and A. R. Mohamed, "Graphene nanoplatelets with low defect density as a synergetic adsorbent and electron sink for ZnO in the photocatalytic degradation of Methylene Blue under UV-vis irradiation," *Mater. Res. Bull.*, vol. 128, no. January, p. 110876, 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110876.
- [62] R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, "OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis," *Langmuir*, vol. 19, no. 1, pp. 160–165, 2003, doi: 10.1021/la025785w.
- [63] A. F. Lotus *et al.*, "Characterization of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite fibers formed by electrospinning a sol-gel and polymer mixture," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 167, no. 1, pp. 55–59, 2010, doi: 10.1016/j.mseb.2010.01.027.
- [64] K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, and M. Thommes, "Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 2, pp. 389–414, 2017, doi: 10.1039/c6cs00391e.
- [65] L. Samain *et al.*, "Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 217, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1016/j.jssc.2014.05.004.
- [66] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. Van Tran, and R. S. Juang, "Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 232, no. July 2019, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115962.
- [67] R. CHANG, *Fundamentos de química*, Mcgraw-Hill Mexico, 2011.
- [68] K. Kornaus, I. Czekaj, N. Sobu's, R. Lach, and A. Gubernat, "Remarkable Structural Modifications of Tialite Solid Solutions Obtained by Different Methods," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 11, 2022, doi: 10.3390/ma15113981.
- [69] H. Zhang, K. Shi, and J. Wen, "EFFECTS OF A CaO ADDITIVE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINIUM TITANATE CERAMICS," *Ceram. - Silikaty*, vol. 68, no. 3, pp. 395–402, 2024, doi: 10.13168/cs.2024.0041.
- [70] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012, doi: 10.4236/wjnse.2012.23020.

- [71] Z. Li *et al.*, “Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 5, pp. 1395–1405, 2005, doi: 10.1016/j.jssc.2004.12.034.
- [72] P. Cataldi, A. Athanassiou, and I. S. Bayer, “Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 9, 2018, doi: 10.3390/app8091438.
- [73] J. H. Lee, H. Y. Cho, H. K. Choi, J. Y. Lee, and J. W. Choi, “Application of gold nanoparticle to plasmonic biosensors,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 7, 2018, doi: 10.3390/ijms19072021.
- [74] C. Ramirez and M. I. Osendi, “Characterization of graphene nanoplatelets-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by Raman spectroscopy,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 3, pp. 471–477, 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.014.
- [75] Z. Li, T. J. A. Slater, X. Ma, Y. Yu, R. J. Young, and T. L. Burnett, “The taxonomy of graphite nanoplatelets and the influence of nanocomposite processing,” *Carbon N. Y.*, vol. 142, pp. 99–106, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.10.043.
- [76] K. S. Raja, M. Misra, V. K. Mahajan, T. Gandhi, P. Pillai, and S. K. Mohapatra, “Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light,” *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 1450–1457, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.044.
- [77] R. Verma and A. K. Srivastava, “efficient synthesis , growth mechanism , probing health,” no. i, pp. 44199–44224, 2017, doi: 10.1039/c7ra06925a.
- [78] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst,” vol. 4, no. 1.
- [79] M. Radecka, “Structural properties of TiO<sub>2</sub> nanomaterials,” *J. Mol. Struct.*, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.064.
- [80] V. Etacheri, C. Di, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, “Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments,” *J. Reprod. Immunol.*, vol. 25, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [81] N. Kaur, S. Kaur, J. S. Shahi, S. Sandhu, R. Sharma, and V. Singh,

- “Comprehensive review and future perspectives of efficient N-doped , Fe-doped and (N , Fe )-co-doped titania as visible light active photocatalysts,” *Vacuum*, vol. 178, no. November 2019, p. 109429, 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109429.
- [82] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, “Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 28, pp. 6716–6723, 1996, doi: 10.1021/ja954172l.
- [83] T. Ochiai and A. Fujishima, “Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 247–262, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001.
- [84] A. Miyoshi, S. Nishioka, and K. Maeda, “Water Splitting on Rutile TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysts,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18204–18219, 2018, doi: 10.1002/chem.201800799.
- [85] H. Banno *et al.*, “Effect of TiO<sub>2</sub> Crystallite Diameter on Photocatalytic Water Splitting Rate,” no. May, pp. 87–94, 2014.
- [86] M. Nan, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology : A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [87] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, “Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>- production activity of graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 15, pp. 7355–7363, 2011, doi: 10.1021/jp200953k.



# ANEXOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## Anexo 1: Características de las nanoplaquetas de grafeno

### Caracterización de materiales xGnP® Grado C

XG Sciences ofrece sus materiales de «grado C» con una variedad de áreas específicas diferentes, que van desde unos  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ . Todos estos materiales tienen una morfología de «escamas pequeñas», con tamaños de partícula mayores en los materiales de menor superficie y menores en los de mayor superficie.

El tamaño de una muestra típica de grado C presenta una distribución que va desde copos muy pequeños (menos de  $100 \text{ nm}$ ) hasta copos relativamente grandes ( $1\text{-}2 \mu\text{m}$ ). El grado C-750 tiene el tamaño medio más pequeño.

Los materiales de grado C suelen aglomerarse y formar polvos esféricos de mayor tamaño. Cuando se separan los polvos aglomerados, se observan partículas con morfología de escamas de diferentes tamaños. Con morfología esférica oscura y pequeña. Esto podría interpretarse erróneamente como carbono amorfo, pero está demostrado que la mayoría son aglomerados de escamas muy pequeñas, véase en la ilustración 1.

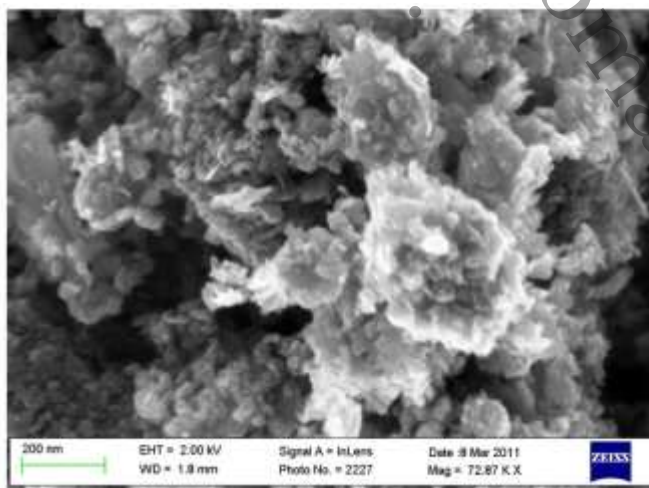


Figura A1: Imagen MEB de C-750. Los copos pequeños se apilan sobre copos más grandes y forman aglomerados.

## Anexo 2: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Tabla A1: Análisis Elemental EDS de los materiales TiAl 25 y TiAl 10

	TiAl 25		TiAl 10	
Elemento	% Masa	% Átomo	% Masa	% Átomo
C	6	20	3	14
Al	15	20	18	12
Ti	79	60	79	74

Tabla A2: Análisis Elemental EDS de los materiales GTiAl 25 y GTiAl 10

	GTiAl 25		GTiAl 10	
Elemento	% Masa	% Átomo	% Masa	% Átomo
C	11	30	18	46
Al	12	15	6	7
Ti	77	55	76	47

### Anexo 3: Curvas de calibración de 40 ppm del diurón

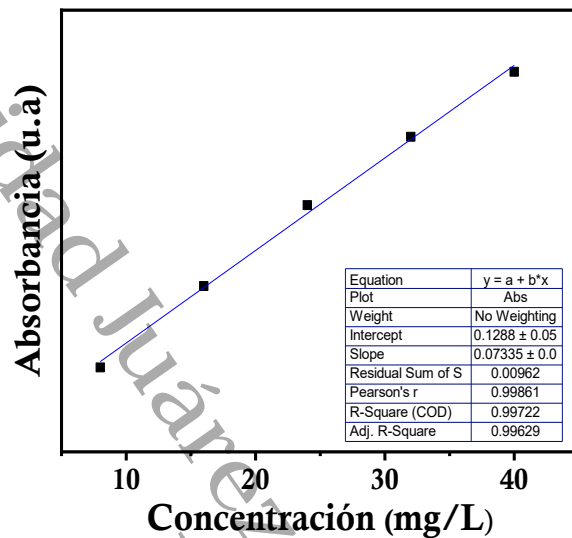


Figura A2: Curva de calibración de 40 ppm de diurón

#### Anexo 4: Evaluación Fotocatalítica por luz solar

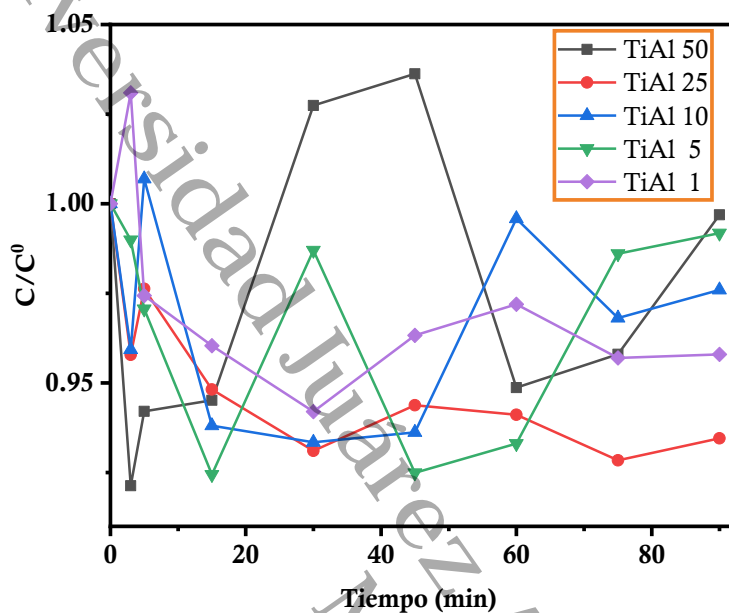


Figura A3: Evaluación de los materiales TiAl 50, TiAl 25, TiAl 10, TiAl 5 y TiAl 1 por luz solar con una concentración de 30 ppm de diurón.

## Anexo 5: Alojamiento de tesis en el repositorio institucional

<b>Alojamiento de tesis en el repositorio institucional</b>	
<b>Título</b>	<b>“OPTIMIZACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN CATALIZADORES GRAFÉNICOS (GnP's -TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) CON APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN DE DIURÓN”</b>
<b>Autora</b>	María Elvia González Ramón
<b>ORCID</b>	0000-0002-2860-7483
<b>Resumen</b>	<p>El diurón, herbicida persistente y tóxico, se elimina eficientemente mediante Procesos de Oxidación Avanzada, destacando la fotocatalisis UV con TiO<sub>2</sub>. Se sintetizaron óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por sol-gel (750 °C) y por vía hidrotermal (TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GnP's). Las muestras se caracterizaron por TGA, DRX, Raman, UV-Vis, SEM y TOC. DRX mostró anatasa para TiAl 1-25 y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dominante en TiAl 50; con GnP's se conservó anatasa y en GTiAl 50 emergió rutilo en baja intensidad, sugiriendo a las GnP's como centros de nucleación. Los tamaños de cristal se ubicaron en ~12-17 nm; el análisis Williamson-Hall evidenció mayores microdeformaciones en composiciones ricas en Al y en GTiAl 50 (ε≈1.33%). UV-Vis indicó ligeras variaciones del band gap y su reducción al añadir GnP's (caso marcado: GTiAl 50 ≈2.2 eV). En fotodegradación de diurón (20 ppm, 254 nm), la serie TiAl alcanzó hasta 91% (TiAl 1); con GnP's aumentó la adsorción inicial y la conversión máxima llegó a 93-94% (GTiAl 10), aunque con constantes cinéticas algo menores. El TOC fue superior en materiales con GnP's, señalando mayor mineralización. En conjunto, optimizar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y añadir GnP's mejora conversión y mineralización; GTiAl 10 destacó como el mejor equilibrio entre estructura y desempeño (≈94% de conversión, t<sub>1/2</sub> ≈24-27 min). La combinación TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> optimizada y dopada con GnP's (especialmente GTiAl 10) logra alta conversión de diurón y mejor mineralización, gracias a ajustes en fase, microestructura y propiedades ópticas.</p>
<b>Palabras claves</b>	Diuron, Procesos de Oxidación Avanzada, Fotodegradación, TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - GnP's, solgel/hidrotermal
<b>Referencias</b>	Las referencias se encuentran en las páginas comprendidas de la 65 a la 73