



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuO/TiO₂/NTC PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS EN LA REGIÓN VISIBLE

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

GERARDO JIMÉNEZ BOLAINA

Director:

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES

Co-Director:

**DR. FRANCISCO PARAGUAY DELGADO
(CIMAV S.C, CHIHUAHUA)**

Cunduacán, Tabasco, México.

Octubre de 2023

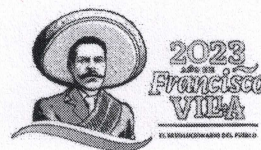


**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/3931/2023
FECHA: 18 de octubre de 2023
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

ING. GERARDO JIMÉNEZ BOLAINA
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuO/TiO_2 /NTC PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS EN LA REGIÓN VISIBLE"**

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis al Dr. Erik Ramírez Morales.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. Archivo

DRA'DMFM / JCSC



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



**2023
Año del
Francisco
VILLA**
EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO

JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 18 de octubre de 2023.

MEM/MCI/02/2023

PARA **DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ**
DIRECTORA DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CuO/TiO_2 /NTC PARA APLICACIONES
FOTOCATALÍTICAS EN LA REGIÓN VISIBLE"**

Desarrollado por el Ing. **Gerardo Jiménez Bolaina**, de la Maestría en Ciencias en Ingeniería, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL

DR. DAVID SALVADOR GARCÍA ZALETÁ
PRESIDENTE

DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ RAMÍREZ
SECRETARIO

DR. ÉRIK RAMÍREZ MORALES
VOCAL 1

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
VOCAL 2

DR. ILDEFONSO ZAMUDIO TORRES
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "síntesis de películas delgadas de $\text{CuO/TiO}_2/\text{NTC}$ para aplicaciones fotocatalíticas en la región visible" de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 25 días del mes de octubre del año 2023.

AUTORIZÓ

Gerardo Jiménez Bolaina
202D19014

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo económico concedido para la realización de mi estudio de posgrado.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, mi alma mater por haberme permitido realizar mis estudios nuevamente en sus instalaciones.

Al Dr. Erik Ramírez Morales por la paciencia, motivación y consejos siempre oportunos, y sobre todo por la constancia que me impulsó a culminar este proyecto.

Al Dr. David Salvador García Zaleta por haberme animado a realizar un estudio de posgrado, por sus sugerencias y sobre todo por amable y accesible cuando le requería.

Al Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez por la orientación, por mostrarme una perspectiva diferente pero enfocado en pequeñas metas paso a paso, y por su amistad y confianza.

A mis compañeros del laboratorio enormemente por acogerme y aportarme cada quien parte de sus técnicas y conocimientos los cuales fueron parte fundamental en este proyecto.

A mi mamá que se preocupa por mí, por brindarme siempre su apoyo y su amor, mostrarme la fortaleza para seguir avanzando cada día.

A mi papá, sé que se habría sentido alegre y orgulloso, un abrazo hasta el cielo.

A mi esposa por ser parte fundamental en este proceso, por su apoyo, comprensión y mostrar interés en cada obstáculo que se me presentaba ayudándome a superarlo.

A mis niñitos, por ser el motor principal de superarme día a día, por transmitirme un amor inigualable, alegría y motivación para hacer bien las cosas.

A mis hermanos por proporcionarme su apoyo incondicional.

Dedicatoria

Mi tesis se la dedico a
mi esposa, Sandra Luz,
Por siempre estar a mi lado,
Por ser esa amiga con la que puedo contar,
Por siempre estar apoyándome cuando te necesito,
Y por acompañarme en este camino llamado vida,
Gracias.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Contenido

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Simbología.....	3
Capítulo 1: Introducción.....	4
1.1. Antecedentes.....	4
1.2. Objetivos.....	8
1.2.1. Objetivo general.....	8
1.2.2. Objetivos específicos.....	8
1.3. Planteamiento del problema.....	9
1.4. Justificación.....	10
1.5. Hipótesis.....	11
Capítulo 2: Marco teórico.....	12
2.1. Aguas residuales.....	12
2.1.1. Tipos de contaminantes.....	12
2.1.2. Tratamiento de aguas residuales.....	13
2.1.3. Procesos de oxidación avanzada.....	14
2.2. Dióxido de titanio.....	16
2.2.1. Propiedades del dióxido de titanio.....	17
2.2.2. Método de síntesis por sol-gel.....	18
2.2.3. Fase sol.....	20
2.3. Depósito de películas por dip-coating.....	20
2.3.1. Tratamiento térmico.....	21
2.4. Óxido de cobre.....	22
2.5. Nanotubos de carbono.....	24
2.6. Espectroscopía UV-Vis.....	25
2.7. Difracción de rayos X (DRX).....	26
2.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	27
2.9. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).....	29
2.10. Espectroscopía Raman.....	30

2.11. Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática	32
Capítulo 3: Metodología.....	33
3.1. Síntesis TiO ₂ por método sol-gel.....	33
3.2. Síntesis TiO ₂ /CuO (Cu= 1, 2 y 3% en peso) por el método sol – gel	35
3.3. Síntesis TiO ₂ /NTC (NTC 0.5%) por el método sol – gel	37
3.4. Síntesis TiO ₂ /NTC/CuO (NTC 0.5%, Cu 1 y 2%) por el método sol – gel ..	38
3.5. Depósitos de películas en sustratos.....	38
Capítulo 4: Resultados y discusiones.....	40
4.1. Caracterización	40
4.1.1 Espectrofotometría Uv-vis.....	40
4.1.2. Banda Prohibida	47
4.1.3. Espesor de películas.....	48
4.1.4. Difracción de rayos X (DRX)	49
4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	53
4.1.6. Espectroscopia de Energía dispersiva de Rayos X (EDS).....	55
4.1.7. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).....	56
4.1.8. Raman	59
4.1.9. Evaluación fotoelectroquímica	64
4.2. Actividad fotocatalítica.....	66
4.2.1. Actividad fotocatalítica con luz UV	66
4.2.2. Actividad fotocatalítica luz visible	71
Capítulo 5. Conclusión	77
Referencias bibliográficas	78

Índice de figuras

Figura 1: Número de publicaciones en el ámbito de fotocátalisis y fotocátalisis en presencia de luz visible.....	5
Figura 2: Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras.....	16
Figura 3: Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de una partícula de un semiconductor bajo excitación luminosa.....	17
Figura 4: Esquema de las rutas del método sol-gel.....	19
Figura 5: Etapas del proceso 'dip-coating'.....	21
Figura 6: Estructura cristalina de CuO.....	23
Figura 7: Esquema de nanotubos de carbono de a) pared múltiple y b) pared sencilla.....	24
Figura 8: Región espectral correspondiente al ultravioleta y visible abarca desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm, UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm.....	25
Figura 9: Difracción de rayos X por una red periódica.....	26
Figura 10: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	28
Figura 11: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	30
Figura 12: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.....	31
Figura 13: Representación de la cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática.....	32
Figura 14: Proceso de síntesis por método sol-gel para TiO ₂	35
Figura 15: Representación de metodo 'dip-coating'.....	38
Figura 16: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 2 inmersiones de los compósitos TiO ₂ /n-CuO (n= 0, 1, 2 y 3 %).....	40
Figura 17: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 2 inmersiones de los compósitos TiO ₂ /NTC/n-CuO (n= 0,1 y 2%) y TiO ₂	41

Figura 18: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 3 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%).....	42
Figura 19: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 3 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1$ y 2%) y TiO_2	43
Figura 20: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 4 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%).....	44
Figura 21: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 4 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1$ y 2%) y TiO_2	46
Figura 22: Calculo de bandgap para las películas de 4 capas con intercepción de la tangente al extrapolar con el eje X, obteniendo así el valor de E_g directamente en la gráfica.....	47
Figura 23: Patrones de DRX de las películas de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	49
Figura 24: Tamaño de cristal (D) de las películas delgadas de TiO_2 con concentraciones de NTC y CuO.....	51
Figura 25: Parámetros estructurales de las películas delgadas con concentraciones de NTC y CuO.....	51
Figura 26: Micrografía SEM de NTC utilizados en preparación de películas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 2%).....	52
Figura 27: A) Micrografía SEM de TiO_2 , B) TiO_2/CuO , C) TiO_2/NTC y D) $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	53
Figura 28: Análisis elemental EDS TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	54
Figura 29: Patrón de difracción de electrones del TiO_2	55
Figura 30: Patrón de difracción de electrones del TiO_2/CuO	56
Figura 31: Patrón de difracción de electrones del TiO_2/NTC	57
Figura 32: Patrón de difracción de electrones del $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	58
Figura 33: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 y TiO_2/CuO	59

Figura 34: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 y TiO_2/NTC	60
Figura 35: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	61
Figura 36: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	62
Figura 37: Cronoamperogramas del TiO_2 y TiO_2/CuO	63
Figura 38: Cronoamperogramas de a) TiO_2 y TiO_2/NTC y b) TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	64
Figura 39: a) Adsorción-desorción y b) fotólisis de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	66
Figura 40: Espectros de degradación de la película de TiO_2 de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.....	67
Figura 41: Espectros de degradación de la película de TiO_2/CuO de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.....	67
Figura 42: Espectros de degradación de la película de TiO_2/NTC de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.....	68
Figura 43: Espectros de degradación de la película de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.....	69
Figura 44: Comparativos de espectros de degradación de las películas TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ en azul de metileno.....	70
Figura 45: Espectros de degradación de la película de TiO_2 con un borde de absorción a los 664 nm.....	71
Figura 46: Espectros de degradación de la película de TiO_2/CuO con un borde de absorción a los 664 nm.....	72
Figura 47: Espectros de degradación de la película de TiO_2/NTC con un borde de absorción a los 664 nm.....	73
Figura 48: Espectros de degradación de la película de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ con un borde de absorción a los 664 nm.....	74

Figura 49: Espectros de degradación del AM en función del tiempo de reacción de los fotocatalizadores en forma de películas.....75

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Índice de tablas

Tabla 1: Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada.....	15
Tabla 2: Ventajas y desventajas del método sol-gel.....	19
Tabla 3: Propiedades cristalinas del CuO.....	22
Tabla 4: Compósitos sintetizados a diferentes concentraciones e inmersiones aplicadas sobre el sustrato.....	33
Tabla 5: Reactivos utilizados en la síntesis de TiO ₂	34
Tabla 6: Mezclas utilizadas en la síntesis de TiO ₂	34
Tabla 7: Soluciones utilizadas en la síntesis de TiO ₂ /CuO (Cu 1%).....	36
Tabla 8: Soluciones utilizadas en la síntesis de TiO ₂ /NTC (NTC 0.5%).....	37
Tabla 9: Parámetros estructurales de las películas delgadas con concentraciones de NTC y CuO.....	50
Tabla 10: Distancia interplanar de película TiO ₂ /NTC/CuO.....	57
Tabla 11: Calculo de parámetros de fotosensibilidad.....	65
Tabla 12: Porcentajes de degradación fotocatalítica.....	74

Resumen

En este estudio se sintetizaron compósitos de TiO_2/NTC con sal de Cu [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$] en películas delgadas sobre sustratos de vidrio Corning con tratamiento térmico a 500°C con flujo de aire por una hora. Mediante el método sol-gel se preparó la solución 'sol' depositadas por el método dip-coating. Utilizando como precursor tetrabutoóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Con espectroscopia UV-Vis se evaluaron propiedades ópticas de las películas presentando un 90% de transmitancia en la región visible, siendo las de menor valor de bandgap en 3.54 eV para las películas conformadas por TiO_2/NTC . Con Microscopía Raman se exhibieron vibraciones características de los espectros de la fase cristalina anatasa en los 147, 199, 398, 516, 641 cm^{-1} . Las caracterizaciones estructurales y morfológicas de las películas se realizaron mediante Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en la cual se observó una morfología homogénea sin cúmulos de material, no porosa y sin grietas visibles de las películas, se calculó el tamaño de cristal con difracción de rayos X (DRX) los cuales estaban en el rango de 13 a 18 nm. Mediante EDS se identificó la presencia de titanio, oxígeno, carbón y cobre. Se midió la resistividad eléctrica en la oscuridad y en la luz. Con un foto-reactor tubular con una lámpara de irradiación UV y UV-visible se realizó la actividad fotocatalítica de las películas de TiO_2 degradando azul de metileno (AM) en solución acuosa. Las películas delgadas de TiO_2 mostraron una degradación del 73.5% del MB a los 240 min de irradiación, se incrementó con el compuesto de TiO_2/NTC ; registrando una actividad una degradación de 78.5%.

Abstract

In this study, TiO_2/NTC composites with Cu salt $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}]$ were synthesized in thin films on Corning glass substrates with heat treatment at 500°C with air flow for one hour. Using the sol-gel method, the 'sol' solution deposited by the dip-coating method was prepared. Using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ titanium tetrabutoxide as precursor. UV-Vis spectroscopy was used to evaluate the optical properties of the films, presenting 90% transmittance in the visible region, being the lowest bandgap value of 3.54 eV for the TiO_2/NTC films. With Raman Microscopy characteristic vibrations of the anatase crystalline phase spectra were exhibited at 147, 199, 398, 516, 641 cm^{-1} . Structural and morphological characterizations of the films were performed by Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in which a homogeneous morphology without clusters of material, non-porous and without visible cracks of the films was observed, the crystal size was calculated with X-ray diffraction (XRD) which were in the range of 13 to 18 nm. The presence of titanium, oxygen, carbon and copper was identified by EDS. Electrical resistivity was measured in the dark and in the light. Using a tubular photo-reactor with a UV and UV-visible irradiation lamp, the photocatalytic activity of TiO_2 films was performed by degrading methylene blue (MB) in aqueous solution. The TiO_2 thin films showed a degradation of 73.5% of MB at 240 min of irradiation, it increased with the TiO_2/NTC composite; registering a degradation activity of 78.5%.

Simbología

AM	Azul de metileno
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	Nitrato de cobre dos puntos cinco hidratado
CVD	Deposición en Fase Vapor
DRX	Difracción de rayos X
e^-	Electrón
EBC	Banda de conducción
EBV	Electrones desde la banda de valencia
Eg	Brecha de bandas
FMWH	Anchura a media altura
h^+	Huecos
MWNT's	Nanotubos de carbono de pared múltiple
Nm	Nanómetro
NTC	Nanotubos de carbono
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
SAED	Patrón de Difracción de Electrones de Área Seleccionada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SPR	Resonancia plasmónica superficial
SWNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
TBT	Tetrabutóxido de titanio
TEM	Microscopía electrónica de Transmisión
TiO_2	Dióxido de titanio
TiO_2/NTC	Dióxido de titanio con nanotubos de carbono
$\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	Dióxido de titanio con nanotubos de carbono y óxido de cobre
UV	Ultravioleta

Capítulo 1: Introducción

1.1. Antecedentes

La contaminación ambiental representa uno de los mayores retos mundiales en el presente; ya que el uso inadecuado de los recursos naturales ha provocado que estos mismos se vean afectados. Un ejemplo de ello es la falta de tratamientos adecuados a las aguas residuales; la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) estima que más del 80% de las aguas residuales en los países en vías de desarrollo se descarga sin tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras siendo la industria uno de los principales factores que influyen vertiendo a los ríos grandes cantidades de residuos contaminantes de sus procesos. [1]

En México, en el año 2022 se realizaron campañas de monitoreo realizadas por la Comisión Nacional del Agua de México (CONAGUA), indicaron que solamente un 26% y 42% de las aguas superficiales y subterráneas, respectivamente, cumplen con los estándares de calidad del agua destinada para uso potable, de consumo o en riego agrícola. [2]

Para contrarrestar esta problemática surgió la implementación de la fotocatalisis que es uno de los métodos químicos que ha adquirido mayor aceptación para la aplicación de descontaminantes; esto principalmente a las propiedades que presentan las sustancias, entre ellas se encuentran TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SrTiO_3 . Estos compuestos han demostrado propiedades fotoquímicas muy interesantes. [3]

El inicio de la fotocatalisis heterogénea surgió en el año 1972 con la publicación de las investigaciones de Honda y Fujishima con el descubrimiento de la hidrólisis electroquímica fotoasistida del agua con un monocristal de TiO_2 como electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino, bajo la aplicación de un potencial químico o electroquímico. [4]

En años recientes ha aumentado (figura 1) la tendencia hacia las investigaciones relacionadas con las tecnologías aplicadas a la fotocátalisis principalmente con la producción de energía limpia y métodos de remediación de contaminantes. Es por esto que la fotocátalisis ha adquirido gran interés por la comunidad científica.

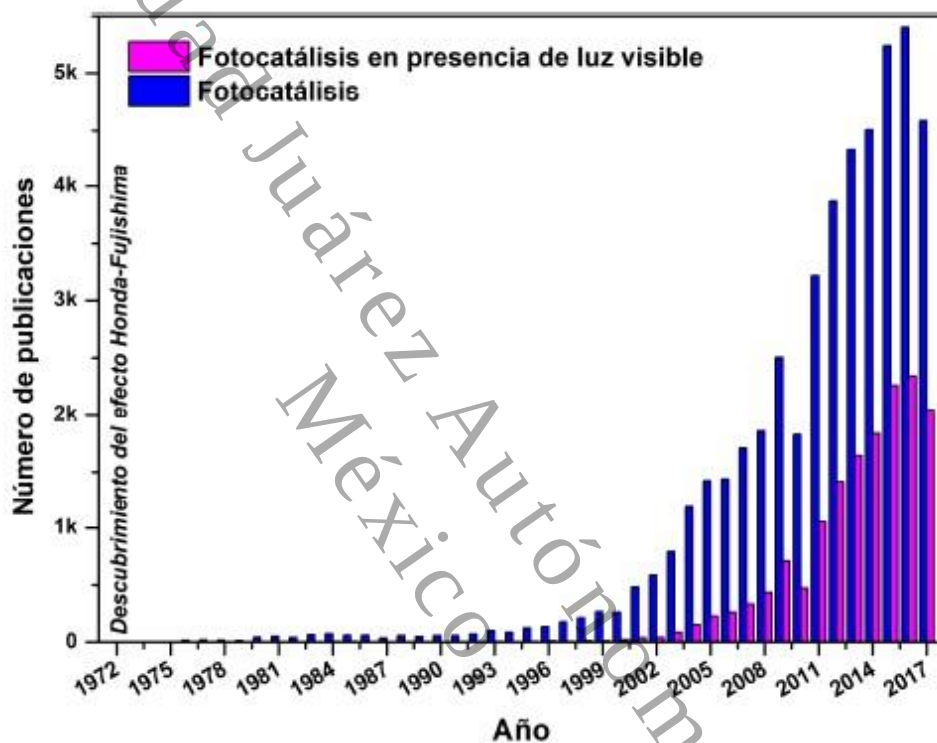


Figura 1: Número de publicaciones en el ámbito de fotocátalisis y fotocátalisis en presencia de luz visible desde 1972 hasta la actualidad de acuerdo con la base de datos de Scopus. Nevarez et al. (2017)

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores utilizados por su alta actividad fotocatalítica y fotoestabilidad. Sin embargo, presenta como desventaja una recombinación de sus electrones por lo tanto se necesita incorporar CuO para contrarrestar su actividad recombinante y Nanotubos de Carbono para mejorar así las interfaces, lo que lleva a una disminución de la recombinación de pares de agujeros de electrones fotogenerados, provocando una mejora en la actividad fotocatalítica.

Diversos estudios se han centrado en el TiO_2 combinándolo con otros semiconductores como el cobre para obtener un grado mayor de degradación de contaminantes orgánicos que al trabajarlos solo. Un ejemplo de ello es el depositado de películas delgadas de TiO_2 puras y dopadas con Cu^{+2} sobre un sustrato de vidrio realizado por el método de inmersión sol-gel. [5]

En investigaciones recientes realizadas por Yumatorn Mingmongko et al. (2021) en el que observaron la eficacia de la degradación del pigmento colorante mejoró mediante el uso de nanocompuestos de CuO-TiO_2 , sintetizándolo por el método sol-gel en varias proporciones de CuO-TiO_2 , incluyendo 0.1% CuO-TiO_2 , 0.5% CuO-TiO_2 , y 1% CuO-TiO_2). Las propiedades físico-químicas del nanocompuesto se caracterizaron mediante difractómetro de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS). La eficacia de la degradación se probó con azul de metileno (MB) como pigmento colorante y se comparó con el TiO_2 puro sintetizado y el P25. El 0.1% CuO-TiO_2 obtuvo la mejor eficiencia de degradación del MB (aproximadamente el 100% bajo 30 minutos de irradiación UV-A), similar a la del P25. El TiO_2 puro sintetizado obtuvo la menor eficiencia de degradación del MB, del 70%. [6]

Existe un gran número de artículos científicos en los que se sintetizan compósitos de películas delgadas de TiO_2 con CuO por el método de sol-gel; tal es el caso del equipo de investigadores de S. Tirado Guerra et al. (2020) que evaluaron su morfología, composición superficial y topográfica por MEB, EDS y MFA, la estructura por DRX, y las propiedades ópticas de las películas las evaluaron con espectroscopía UV-Vis, obteniendo como resultado que las películas presentaron un 70% en transmitancia en la región visible del espectro electromagnético, disminuyendo con los depósitos de cobre; el valor ancho de banda se estimó en 3.33 eV, con lo que observaron que las películas $\text{TiO}_2\text{-nCuO}$ presentaron actividad catalítica degradando el naranja de metilo. [7]

Diferentes investigaciones se han utilizado para realizar compuestos de NTC/TiO₂ y NTC/TiO₂/Cu estudiando el efecto en el rendimiento fotocatalítico de la relación NTC/TiO₂ y la carga de Cu. Por otro lado, otro grupo de investigadores Lixin Song et al. (2020), donde identificaron que la superficie específica, la conductividad y la actividad electro-catalítica de la película de nanofibras aumentó a medida que el contenido de NTC incrementó. [8]

Investigaciones realizadas por Yuping et al. (2014) crearon una película de nanotubos de carbono y dióxido de titanio sobre un sustrato de vidrio por deposición química en fase líquida con adición de líquido de dispersión de NTC. Lograron determinar que la actividad fotocatalítica del compuesto es mucho mayor que la de un TiO₂ puro, comprobándolo mediante la degradación por UV del azul de metileno. [9]

Estudios realizados por Camarillo et al. (2020) quienes con el propósito de reducir CO₂ a CO prepararon con tecnología de alta presión los compósitos NTC/TiO₂ y NTC/TiO₂/Cu con los cuales evaluaron el rendimiento fotocatalítico de cada uno de ellos. Determinando que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas con fluidos supercríticos incrementa cuando se apoyan en nanotubos de carbono en condiciones de síntesis adecuadas.

Para el compuesto NTC/TiO₂/Cu, midieron que el efecto del dopaje del cobre es eclipsado por el efecto del soporte de NTC (en peso de 0.5-5% de intervalo). Este hecho se observó al analizar ambas propiedades físico-químicas de los compuestos y sus actividades fotocatalíticas. [10]

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Evaluar el efecto de los nanotubos de carbono en la actividad fotocatalítica en el compuesto $\text{CuO/TiO}_2\text{/NTC}$ en forma de película delgada para la remoción de contaminantes orgánicos en agua con luz visible.

1.2.2. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de los parámetros estructurales, ópticos y morfológicos de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 3%) y $\text{TiO}_2\text{/NTC/n-CuO}$ ($n= 0$ y 2%).
- Estudiar la fotosensibilidad de las películas delgadas de $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 3%) y $\text{TiO}_2\text{/NTC/n-CuO}$ ($n= 0$ y 2%).
- Evaluar la influencia de los porcentajes de cobre y nanotubos de carbono en el rendimiento fotocatalítico de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%) y $\text{TiO}_2\text{/NTC/n-CuO}$ ($n= 0, 1$ y 2%).

1.3. Planteamiento del problema

La contaminación ambiental representa uno de los mayores retos mundiales en el presente; ya que el uso inapropiado de los recursos naturales ha provocado que estos mismos se vean afectados. Un ejemplo de ello es la falta de tratamientos adecuados a las aguas residuales; la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) estima que más del 80% de las aguas residuales en los países en vías de desarrollo se descarga sin tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras siendo la industria uno de los principales factores que influyen vertiendo a los ríos grandes cantidades de residuos contaminantes de sus procesos. [1]

Para contrarrestar esta problemática surgió la implementación de la fotocatalisis que es uno de los métodos químicos que ha adquirido mayor aceptación para la aplicación de descontaminantes; esto principalmente a las propiedades que presentan las sustancias, entre ellas se encuentran TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SrTiO_3 . Estos compuestos han demostrado propiedades fotoquímicas muy interesantes. [3]

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores utilizados por su alta actividad fotocatalítica y fotoestabilidad. Sin embargo, presenta como desventaja una recombinación de sus electrones por lo tanto se necesita incorporar CuO para contrarrestar su actividad recombinante y nanotubos de carbono para mejorar así las interfaces, lo que lleva a una disminución de la recombinación de pares de agujeros de electrones fotogenerados, provocando una mejora en la actividad fotocatalítica.

En recientes investigaciones desempeñadas por grupos de investigadores (Camarillo et al., 2020) y (Lixin Song et al., 2020) determinaron que al sintetizar el compuesto $\text{NTC/TiO}_2/\text{Cu}$ se reportó que el efecto del rendimiento fotocatalítico presentan mayor efectividad al degradar productos orgánicos en comparación

que al realizarse individualmente. No obstante, no se ha realizado con CuO en específico por lo que se pretende que al incorporarlo modifique las propiedades del TiO₂.

1.4. Justificación

Se han realizado estudios de los nanotubos de carbono por su estructura ordenada de la matriz, alta área de superficie específica proporcionando, buenas condiciones térmicas y estabilidad química, así como un excelente rendimiento electrocatalítico. Debido a que los conjuntos de nanotubos de carbono poseen una muy buena adhesión a los sustratos de Ti subyacentes. [11]

Por otro lado, se ha demostrado que el CuO tiene una fuerte estabilidad catalítica y actividad en soluciones alcalinas. Además de ser un compuesto abundante y de bajo costo comparado con el cobalto y el níquel [12].

Existen diversos estudios en los que se comprobó que el TiO₂ con la incorporación de Cu reduce la banda prohibida de TiO₂ y modifica la absorción de la región ultravioleta a la visible en el espectro solar. El contacto superficial entre el CuO y TiO₂ actúa como una heterounión semiconductora de tipo p-n, que separa eficazmente los pares electrón-hueco fotoinducidos debido al campo eléctrico interno. [13]

El compósito que se formará con CuO, TiO₂ y los nanotubos de carbono provocará una modificación en la que el rendimiento fotocatalítico pueda ser cambiado en el umbral de absorción de luz del fotocatalizador para ser utilizadas en la región visible.

1.5. Hipótesis

La combinación de TiO_2 y CuO implementando NTC provocará una modificación en la banda prohibida permitiendo una mejor absorción de luz en la región visible con lo cual se verá reflejada en la actividad fotocatalítica de la mineralización del azul de metileno.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 2: Marco teórico

2.1. Aguas residuales

La sobrepoblación mundial ha provocado un aumento en la demanda de los recursos naturales como el agua tanto para consumo humano como para uso industrial; siendo este último un importante factor en las descargas de agua residuales sin el tratamiento adecuado afectando la calidad del agua poniendo en riesgo la salud de los seres vivos y el ecosistema.

En México, las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales (abastecimiento público urbano y rural) y no municipales (otros usos como industria autoabastecida). [14]

2.1.1. Tipos de contaminantes

En general existen 3 tipos de contaminantes que reducen la calidad del agua, los cuales pueden ser; físicos, químicos y/o biológicos. [15]

Contaminantes físicos

Son principalmente los sólidos o materiales suspendidos en el agua que obstruyen la luz que generan, de igual manera, el agua a altas temperaturas provenientes de las descargas industriales interfieren en el ciclo de vida de las especies marinas. También el ruido ocasionado por las turbinas son consideradas como contaminación física por provocar la desorientación de la fauna marítima.

Contaminantes químicos

En este tipo de contaminantes pueden clasificarse como inorgánicos y orgánicos. Los de origen inorgánico son todos aquellos que aportan nutrientes, detergentes, y metales que llegan a los cuerpos de agua. También algunos metales como el cadmio (Cd), cromo (Cr), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y el arsénico (As), que son contaminantes potencialmente tóxicos.

Contaminantes biológicos

Como contaminante biológico se encuentran diversos tipos de patógenos como bacterias, protistas, helmintos y virus; y pueden afectar a todas las personas pero mayormente impactan a grupos vulnerables como niños, ancianos y personas con enfermedades crónicas. [15]

2.1.2. Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales tiene como principio básico proteger la salud y el bienestar de la sociedad, eliminando sólidos, reduciendo la materia orgánica y los contaminantes y restaurando la presencia de oxígeno. Por esto, es de vital importancia emplear un sistemas de tratamientos que mitigue el impacto ambiental y a la salud mediante el uso de las operaciones y procesos unitarios, las cuales se clasifican en tratamientos primarios, tratamientos secundarios y tratamientos terciarios. [16]

Tratamientos primarios

Estos procesos se enfocan en la remoción parcial de sólidos suspendidos, materia orgánica u organismos patógenos presentes en las aguas residuales, mediante el proceso físico de asentamiento en un tanque de sedimentación. [16]

Tratamientos secundarios

El objetivo de esta segunda etapa es eliminar la materia orgánica disuelta y en estado coloidal, mediante procesos de oxidación bioquímicos. Además, se degradan sustancias biológicas originadas por los desechos humanos. En estos tratamientos nos encontramos con procesos aeróbicos y anaeróbicos. [16]

Tratamientos terciarios

En esta etapa final del tratamiento se realizan procesos para la eliminación de agentes patógenos, como bacterias de origen fecal, aumentando los estándares

de calidad requeridos para ser devuelta al ciclo del agua, por descarga al mar, en ríos, lagos, recargas de acuíferos, embalses y demás sistemas hídricos. [17]

Como hemos observado en los tratamientos convencionales para la descontaminación del agua residuales en las diferentes etapas se utilizan los tratamientos físicos, biológicos y químicos. Sin embargo, dentro de los tratamientos químicos ha surgido un gran interés por los procesos de oxidación avanzada (POA). Esto radica en el poder oxidante de los radicales capaces de degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes. [18]

2.1.3. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se pueden definir como las técnicas de tratamiento basadas en la acción de especies altamente reactivas, los que generan radicales hidroxilos, y que pueden degradar los compuestos orgánicos debido a su elevado potencial de oxidación. Son utilizados para degradar contaminantes orgánicos recalcitrantes (por ejemplo, fármacos, aditivos de la industria textil, cosmética, pesticidas, tintes orgánicos) hasta su mineralización. [19] En la tabla 1 podemos observar algunas de las ventajas y desventajas que presentan estos procesos.

Los POA se caracterizan por la generación in situ de radicales activos (radical hidroxilo, radical sulfato) que atacan selectivamente los contaminantes y los oxidan en CO_2 , H_2O y ácidos inorgánicos. El radical hidroxilo ($\text{OH}^\cdot$), con una fuerte capacidad de oxidación (potencial de oxidación de 2.8 V), es la especie de oxígeno reactivo (ROS) más típica y se aplica comúnmente a los AOP convencionales. El radical sulfato ($\text{SO}^\cdot$), con propiedades de oxidación más altas (2.5–3.1 V), un rango de pH más amplio (2.0–8.0) y una vida media más larga (30–40 μs), ha recibido una gran atención como un sustituto prometedor del $\text{OH}^\cdot$ convencional en los POA. Entre los procesos de oxidación avanzada pueden clasificarse como basados en ozono (O_3), los procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), la

irradiación ultravioleta (UV), la irradiación ultravioleta con ozono (UV/O₃), el foto-Fenton, la oxidación electroquímica, la fotocátalisis, entre otros. [20]

Tabla 1: Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada

Ventajas	Desventajas
Transforman químicamente de fase al contaminante. [21]	Costos operacionales son relativamente altos, comparados con los de los tratamientos biológicos convencionales. [22]
Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante. [21]	Eficacia reducida si no se utilizan otros reactivos. [23]
Usualmente no generan barros que requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. [21]	Bajo rendimiento de la radiación. [23]
Son muy útiles para contaminantes refractarios. [21]	Limitación en la disponibilidad de fotocatalizadores. [23]
No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. [21]	Limitaciones a la transferencia de materia. [23]
En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). [21]	
Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico. [21]	
Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro. [21]	

2.2. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más estudiados dentro de los POA por su actividad fotocatalítica y sus propiedades; es considerado no tóxico, resistente a la corrosión y biocompatible. En presencia de radiación UV, las reacciones que suceden en su superficie permiten generar especies reactivas como electrones (e^-) y huecos (h^+), que a su vez son capaces de generar reacciones de reducción y oxidación, respectivamente, en el medio circundante. [4]

El TiO_2 está presente en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita (figura 2). En condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase más estable termodinámicamente; sin embargo, cuando el tamaño de partícula es 10-20 nm, la fase más estable es anatasa que posee una estructura cristalina tetragonal utilizada principalmente como fotocatalizador bajo irradiación UV. [24]

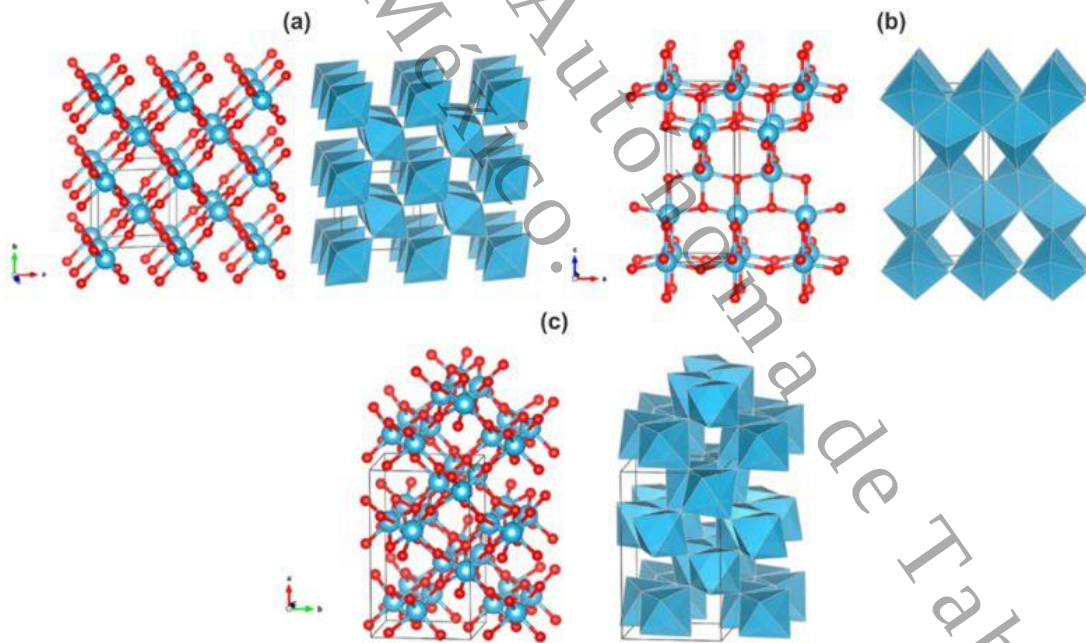


Figura 2: Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo se representan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio. [4]

2.2.1. Propiedades del dióxido de titanio

Como se mencionó anteriormente el dióxido de titanio es un semiconductor con propiedades fotocatalíticas, que cuando incide la radiación UV sobre una partícula de TiO_2 , los fotones de energía superior a la de su brecha de banda son absorbidos por él mismo. Una vez excitados, tienen energía cinética suficiente como para ocupar un estado energético de la banda de conducción (BC). De esta forma, se crean pares de electrón (e^-) y hueco (h^+) sobre la superficie del semiconductor. En la figura 3, se muestra un esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de una partícula de un semiconductor bajo excitación luminosa. [25]

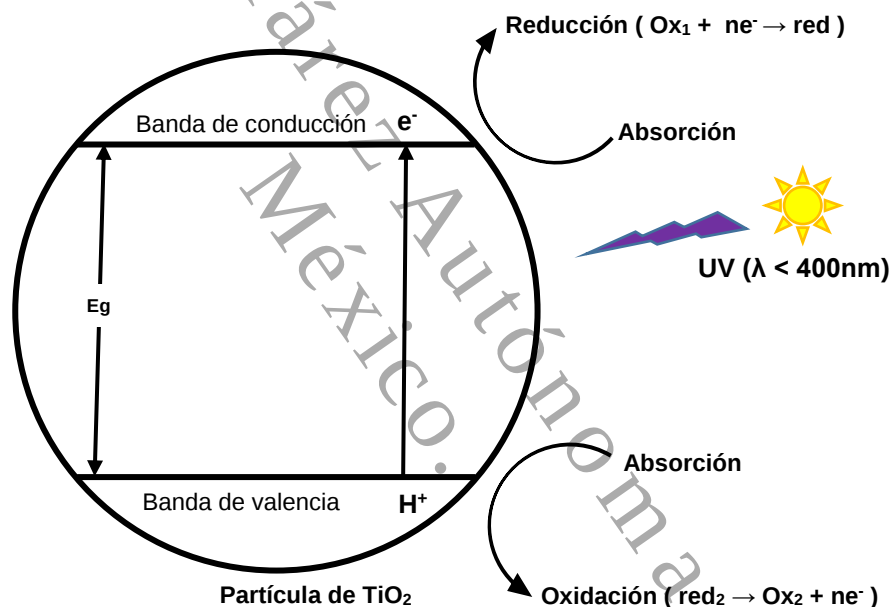


Figura 3: Esquema del proceso fotocatalítico en la superficie de una partícula de un semiconductor bajo excitación luminosa. Fuente: autor.

En el esquema se puede observar las reacciones que ocurren en los pares electrón-hueco, positivos en la banda de valencia con capacidad oxidativa, y electrones negativos en la banda de conducción con capacidad reductora. A continuación, en la ecuación (1) se muestra el mecanismo de reacción efectuadas en el TiO_2 . Al absorber la energía necesaria bajo la irradiación de la luz UV

provoca el flujo de e^- desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando huecos h^+ en la banda de valencia (2). Los e^-/h^+ fotogenerados reaccionan con las moléculas absorbidas en la superficie del TiO_2 (3 y 4) con lo que producen radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\cdot\text{OH}$ (5 y 6) siendo los responsables de iniciar el proceso de degradación de muchos contaminantes orgánicos. [26]

Inicial:



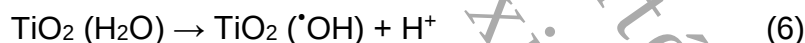
Recombinación:



Adsorción:



Formación de radical:



2.2.2. Método de síntesis por sol-gel

El proceso sol-gel se define como una ruta coloidal (es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña $\sim 1\text{-}1000$ nm que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como la atracción de van der Waals y las cargas superficiales) que son utilizadas para sintetizar cerámicos con una fase intermedia. En la tabla 2 podemos observar algunas de las ventajas y desventajas que presenta este método. Este proceso se basa en la polimerización química de especies químicas en estado líquido (sol) a baja temperatura. [27]

En la figura 4, se observa un esquema de las rutas del metodo sol-gel. Como parte de compuestos químicos muy puros, que se mezclan en soluciones acuosas.

alcohólicas a temperatura ambiente, se obtienen materiales con pocas impurezas y homogéneos. [28]

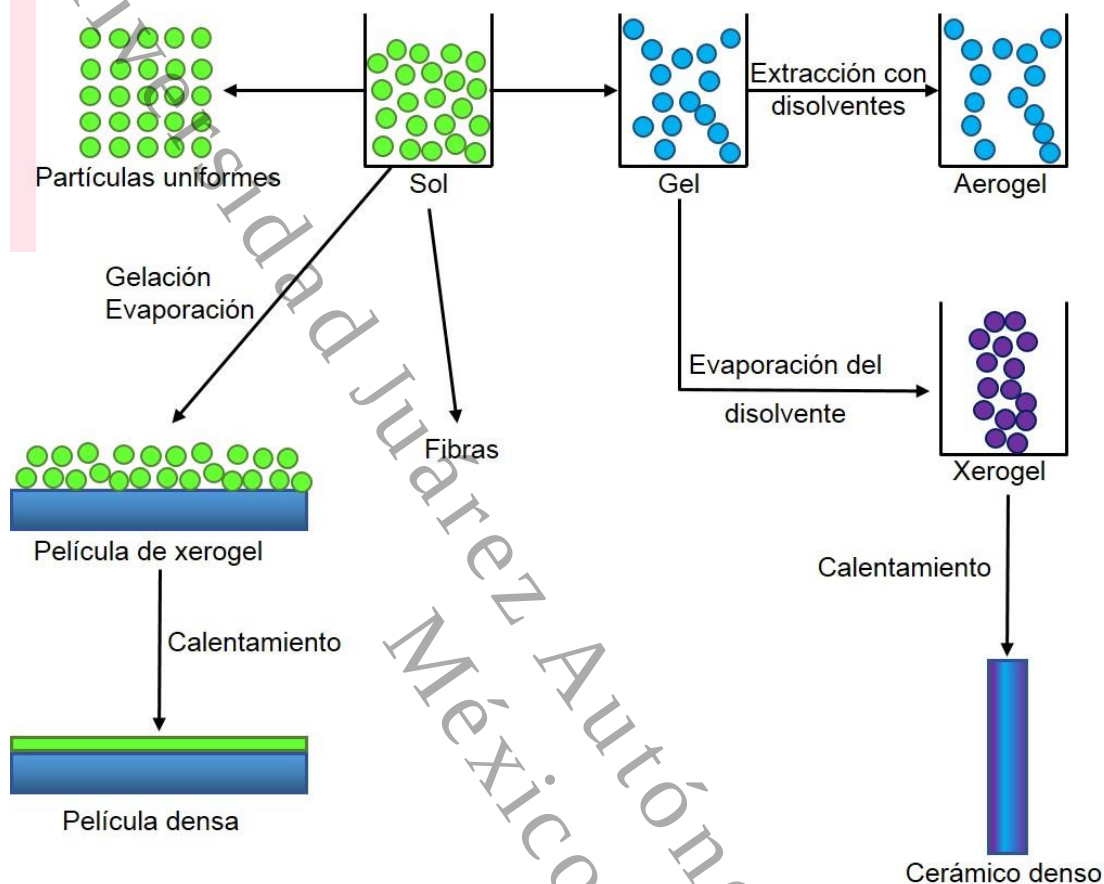


Figura 4: Esquema de las rutas del método sol-gel. Fuente: Autor.

Tabla 2: Ventajas y desventajas del método sol-gel. [29]

Ventajas	Desventajas
Posibilidad de obtener productos especiales como polvos, películas o recubrimientos, microesferas, fibras.	Elevado costo de los precursores.
Obtención de nuevos sólidos con propiedades mejoradas.	Existencia de poros y carbón residual.
Alta pureza de los materiales obtenidos.	Periodos largos para la formación de los productos.
Homogeneidad en los materiales obtenidos.	Elevado costo de los precursores.
Ahorro energético durante el proceso.	

Control sobre el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos.	
Posibilidad de realizar mezclas de varios óxidos a nivel atómico, favoreciendo la uniformidad de los aditivos o dopantes en el sistema.	

2.2.3. Fase sol

1 Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un sol deben actuar sobre las partículas fuerzas que contrarresten la fuerza de gravedad. El término coloidal originalmente se refiere a partículas sólidas que no pasan a través de una membrana de diálisis; partículas que tengan un tamaño comprendido entre 2 nm y 100 nm, aproximadamente. Para conformar los soles se utiliza comúnmente agua o una mezcla de ella con un alcohol. [27]

2.3. Depósito de películas por dip-coating

Existen múltiples técnicas de deposición de recubrimientos entre ellas destacan; deposición en fase vapor (CVD), rocío pirolítico, electrodeposición, conformado por centrifuga y métodos de inmersión (dip-coating). Siendo esta última una de las principales debido a su simplicidad, bajo costo y técnica de utilización.

6 Este método consiste en introducir el sustrato por recubrir en el sol que se ha conformado previamente, manteniéndolo sumergido hasta que la solución lo recubre por completo, luego extraerlo a velocidad constante. Una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y, al entrar en contacto con la atmósfera, comienza a gelificarse por deshidratación brusca. Este método se divide en etapas bien diferenciadas, que son: inmersión del sustrato, extracción a velocidad controlada, drenaje con evaporación de disolventes y consolidación de la capa. [29]

A continuación se definen las etapas implicadas en el proceso, ver figura 5.

1 A. Inmersión del sustrato en la solución. En esta etapa la solución recubre al sustrato y lo infiltra, en el caso de que el sustrato sea poroso.

B. Extracción del sustrato a velocidad controlada. Es una de las etapas más importantes del proceso. El sustrato se extrae verticalmente de la solución, a velocidad constante, estableciéndose un régimen en estado estacionario donde intervienen la suspensión, el sustrato en movimiento y la atmósfera. Como resultado, se forman dos capas de líquido: una exterior, que retorna al baño, y otra interior, que queda adherida al sustrato.

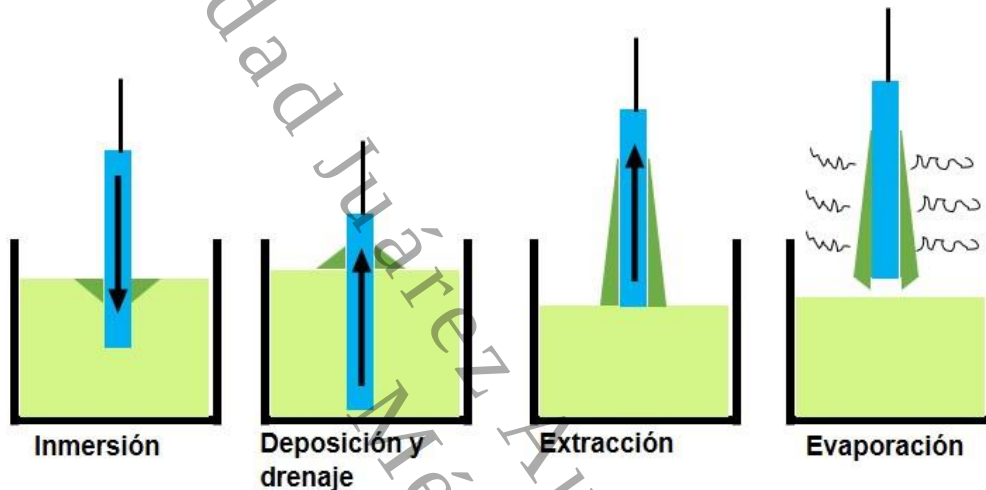


Figura 5: Etapas del proceso 'dip-coating'. Fuente: autor.

2.3.1. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico para adherir partículas en una estructura coherente y predominantemente sólida se da vía eventos de transporte de masa que frecuentemente ocurren a escala atómica. Es el resultado del movimiento atómico estimulado por una alta temperatura. Generalmente los procesos difusivos son los dominantes. Diferentes variables influyen la velocidad de tratamiento, como la densidad inicial, el material, el tamaño de la partícula, la atmósfera de sinterización, la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento. [29]

La principal razón para realizar el tratamiento térmico es mejorar las propiedades compactas, tales como dureza, transparencia, resistencia, conductividad eléctrica, expansión térmica, saturación y resistencia a la corrosión. La susceptibilidad de cada una de esas propiedades en el grado de tratamiento puede ser diferente, pero en general mejora con el grado de densificación. [29]

La disminución en el tamaño de la partícula es favorable, porque partículas más pequeñas llevan a velocidades de calentamiento más rápidas y a películas más resistentes. Un mayor tiempo de tratamiento térmico llevará a más expansiones en el proceso. La temperatura de tratamiento es una de las variables más influyentes en este proceso. [29]

2.4. Óxido de cobre

En la actualidad el auge de los semiconductores ha adquirido gran importancia debido a sus propiedades físicas y químicas para múltiples aplicaciones. El óxido de cobre (CuO) es un semiconductor tipo p con banda prohibida $E_g = 1.2$ eV. Es utilizado en catálisis heterogénea, energía solar y energía solar fotovoltaica. Son materiales atractivos por sus propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y magnéticas. [30]

El CuO posee un color negro y cristaliza en la red de Bravais centrada monoclinicamente en el grupo espacial de C2/c. En la tabla 3, se denotan las propiedades cristalinas del CuO. [31] El átomo de cobre está coordinado con cuatro átomos de oxígeno coplanares situados en las esquinas de un paralelogramo rectangular, que forma cadenas compartiendo bordes. El átomo de oxígeno está coordinado con cuatro átomos de cobre situados en las esquinas de un tetraedro distorsionado.

Tabla 3: Propiedades cristalinas del CuO. [31]

	CuO
Red	Monoclinic $a = 4.6837 \text{ \AA}$ $b = 3.4226 \text{ \AA}$ $c = 5.1288 \text{ \AA}$ $\beta = 99.54^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
Distancias	
Distancias interatómica Cu-O	$1.95 \text{ \AA}$
Distancias interatómica O-O	$2.62 \text{ \AA}$

Distancias interatómica Cu-Cu	2.90 Å
Peso molecular	79.57
Densidad	6.52 gr/cm ⁻³
Punto de fusión	1201 °C
Volumen de la celda	81.08 Å ³

Las cadenas atraviesan la estructura en las direcciones [110] y $[\bar{1}\bar{1}0]$. Los dos tipos de cadenas se alternan en la dirección [001] y cada tipo se apila en la dirección [010] con una separación entre las cadenas de aproximadamente 2.7 Å. La figura 6 muestra la estructura cristalina de CuO. [31]

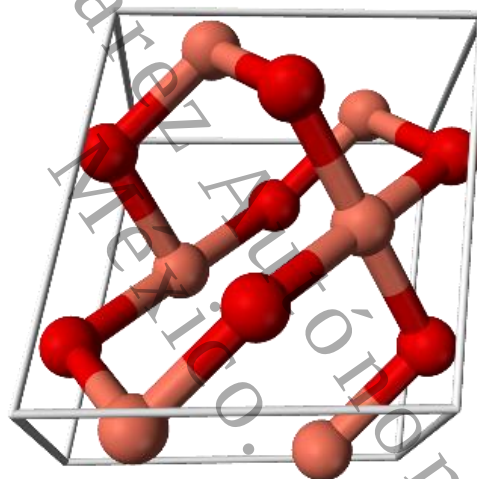


Figura 6: Estructura cristalina de CuO. [32]

2.5. Nanotubos de carbono

En 1991, el físico japonés Sumio Iijima de NEC Corporation observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín a las que denominó nanotubos de carbono (NTC). Los NTC se pueden figurar como capas monoatómicas de carbono enrolladas en forma de cilindros. [33]

Existen diferentes tipos de NTC en función de las capas de grafito que los forman, pueden ser en arreglos concéntricos, formando NTC pared múltiple (MWNT's, por sus siglas en inglés. Figura 7 a) el número de paredes influye en las propiedades del material, pueden considerarse como capas de láminas de grafito enrolladas concéntrica donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación sp^2 o pueden ser NTC de pared sencilla (SWNT, por sus siglas en inglés. Figura 7b); las características metálicas o semiconductoras se pueden ver en los nanotubos de pared simple. [34]

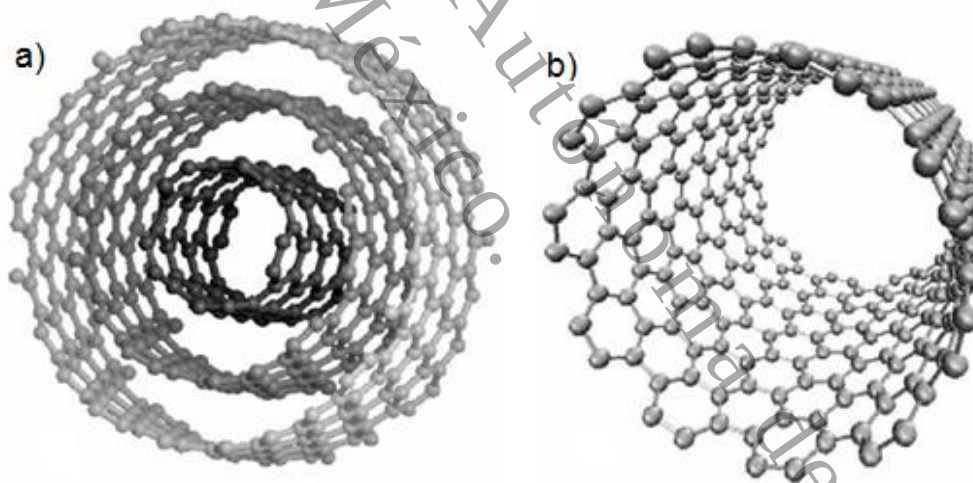


Figura 7: Esquema de nanotubos de carbono de a) pared múltiple y b) pared sencilla. [35]

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono se han utilizado en gran medida para mejorar las propiedades de los catalizadores y fotocatalizadores, ya que muestran interesantes propiedades debido a su estructura y las dimensiones que presentan, estabilidad química, mecánica y eléctrica. [36]

Esto hace que estos materiales sean excelentes adsorbentes para eliminar compuestos orgánicos como polifenoles, hormonas e hidrocarburos alifáticos. entre otros, lo que aumenta la concentración de estas moléculas en la superficie del catalizador significativamente. Sin embargo, el aumento de la superficie no es el único factor relevante para la preparación de compósitos con alótopos de carbono; la presencia de defectos en la estructura de los nanotubos de carbono, por ejemplo, es capaz de generar una trampa para los electrones, una característica vital en los fotocatalizadores. [37]

2.6. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. El principio básico de esta técnica es la absorción de las radiaciones electromagnéticas en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma, es decir, la espectrofotometría de absorción UV-Vis se encarga de medir la atenuación de un haz de luz después de su paso a través de una muestra. [38]

Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. La región espectral correspondiente al ultravioleta y visible abarca desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm, UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm, (ver figura 8) del espectro electromagnético. [38]

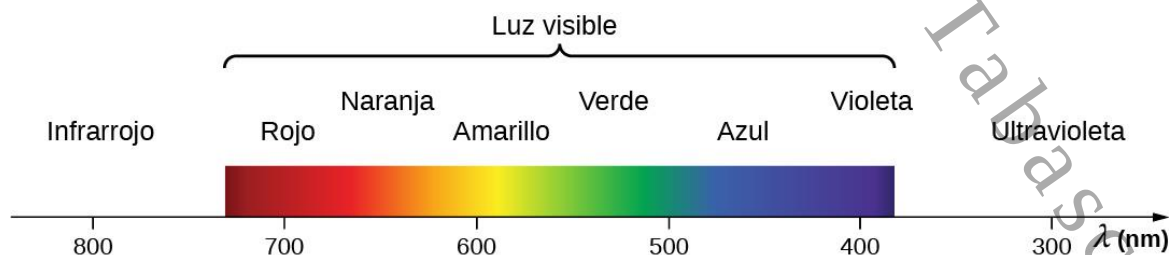


Figura 8: Región espectral correspondiente al ultravioleta y visible abarca desde el UV lejano con longitud de onda entre 10 y 200 nm, UV cercano entre 200 y 400 nm, y visible entre 400 y 800 nm [39]

2.7. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que permite estudiar la morfología estructural de muestras policristalinas y monocristalinas de polvos y películas delgadas. Contienen información sobre la composición y fases cristalográficas del material, tamaño de grano, tensión de red, fronteras de grano, entre otras. Esta técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X monocromático que incide sobre un sólido cristalino, los átomos de este material dispersan los rayos en todas las direcciones posibles, sin embargo, los átomos están arreglados periódicamente por lo que impone restricciones importantes a la forma en que se dispersan, conocido como *patrón de difracción*. [40]

Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina; separados entre sí por una distancia 'd' que varía según la naturaleza del material. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que se consideran los planos cristalinos como espejos en los que reflejan un haz entrante y se forman rayos difractados (figura 9).

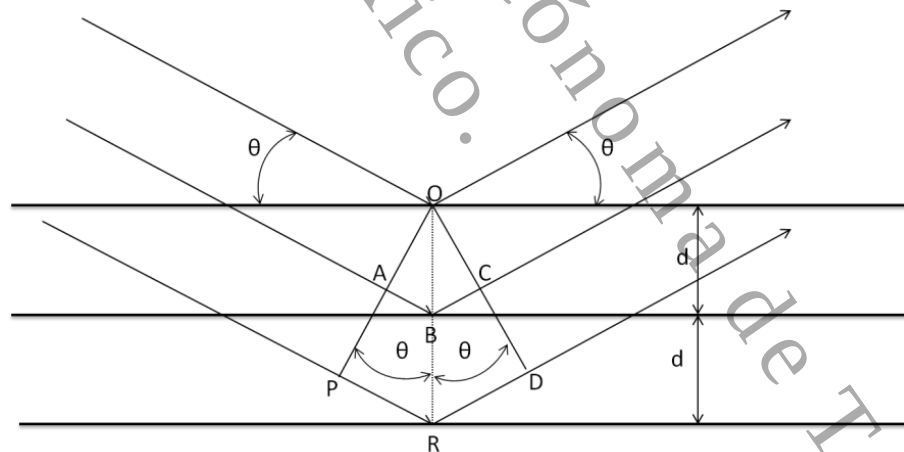


Figura 9: Difracción de rayos X por una red periódica.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

La ecuación (7) conocida como ley de Bragg, donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación, d es la distancia entre los planos de la red cristalina, n es un número entero de veces la longitud de onda (λ).

Calculo del tamaño del cristalito (Ecuación de Scherrer)

Mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (ecuación 8) es posible estimar el tamaño de cristal (D) en las películas utilizando el pico de mayor intensidad del difractograma, donde θ es la posición (grados) y B es el ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM, full-width at half maximum) en radianes.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (8)$$

2.8. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope) se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica. Las muestras deben ser conductoras o en su defecto recubiertas con un material conductor como el carbón gráfico o el oro. [41]

En la figura 10, muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Todos los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10⁻⁵ mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5 – 30 kV). Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora). El cañón electrónico es el primer componente de la columna del microscopio y es el que produce el haz de electrones. [41]

3

En un SEM la micrografía se obtiene a partir de un barrido (scanning) que realiza las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza una pequeña zona de forma rectangular (raster). La señal detectada puede ser entonces analizada y amplificada, tanto en su forma analógica como digital, y finalmente procesada convenientemente. El SEM no forma una imagen real del objeto sino que construye una imagen virtual a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra. [41]

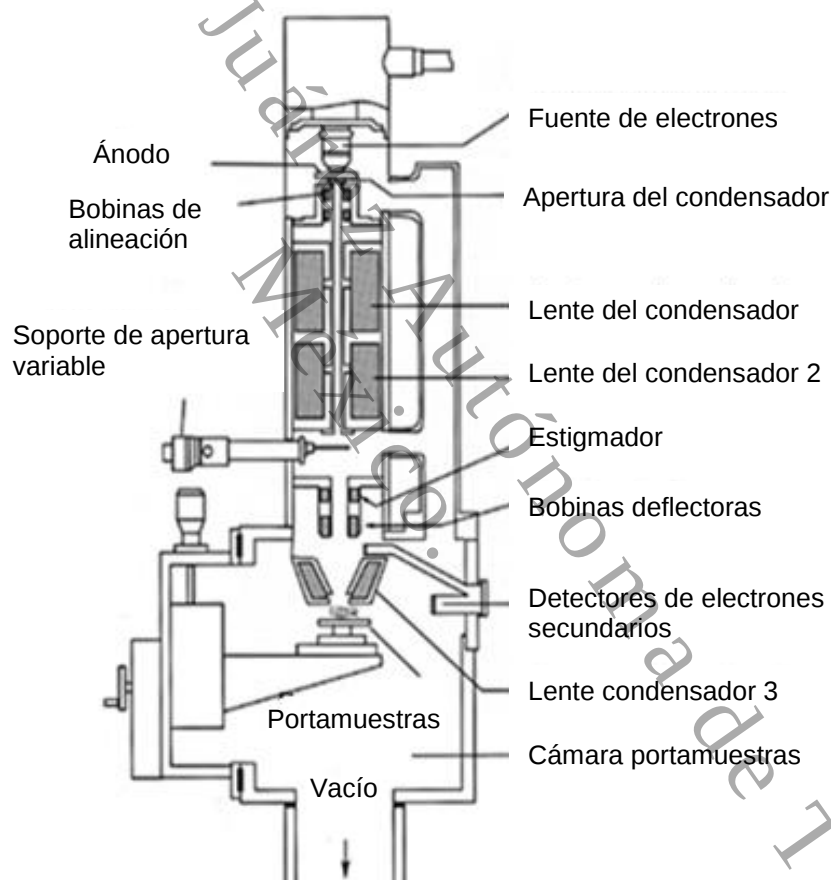


Figura 10: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

2.9. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

La imagen formada en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) está formada por un haz de electrones de alta energía (300 keV) que atraviesa una muestra muy delgada (menor a los 150 nm). Se observan detalles de la microestructura interna; los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura o defecto. Tomando en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la probeta se debe preparar de forma muy delgada para asegurar, así, la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Con el microscopio de transmisión, frecuentemente utilizado para el estudio de las dislocaciones, se logran aproximadamente 1 000 000 de aumentos. [42]

Uno de los objetivos de utilizar esta técnica es describir cómo la materia está estructurada a nivel atómico. Para entender el principio físico de las fases cristalográficas es necesario conceptualizarlo como un fenómeno de interferencia constructiva y destructiva de un haz de electrones (simulado por un frente de onda), que interacciona con un arreglo periódico de átomos. [43] Para obtener una imagen característica de la muestra se reconstruye a partir de la onda de salida reconstruida y por métodos numéricos específicos se descompone la onda en sus diferentes componentes para obtener las imágenes de cambio de fases y de cambio de amplitud con que ingresa a la muestra. El método de reconstrucción de onda de salida permite reducir la deslocalización del objeto que reduce la calidad de la imagen. [44] En la figura 11, muestra el esquema general de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

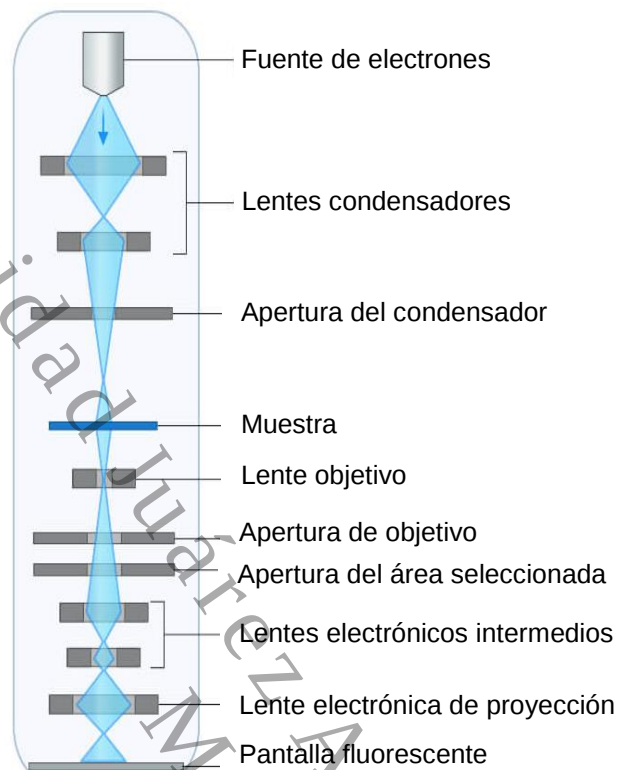


Figura 11: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

2.10. Espectroscopía Raman

La espectroscopia vibracional se utiliza para estudiar una gama muy amplia de tipos de muestras y puede llevarse a cabo desde una simple prueba de identificación hasta un análisis profundo, de espectro completo, cualitativo y cuantitativo. La espectrometría Raman es una técnica espectroscópica utilizada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. [45]

El análisis mediante la espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. El fotón incidente excita a uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. En general,

la espectroscopia Raman es ideal para las vibraciones simétricas de los grupos no polares. [46]

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, debido a que la información vibracional es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. La región de huella digital de las moléculas orgánicas está en el rango de $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. [45]

Las frecuencias de estas vibraciones moleculares dependen de las masas de los átomos, su disposición geométrica y la fuerza de sus enlaces químicos. Los parámetros importantes son la longitud de onda (λ), la frecuencia (ν , número de ciclos por unidad de tiempo), los números de onda ($\tilde{\nu}$, número de ondas por unidad de longitud). [46] A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular, representados en el diagrama de la figura 12. [47]

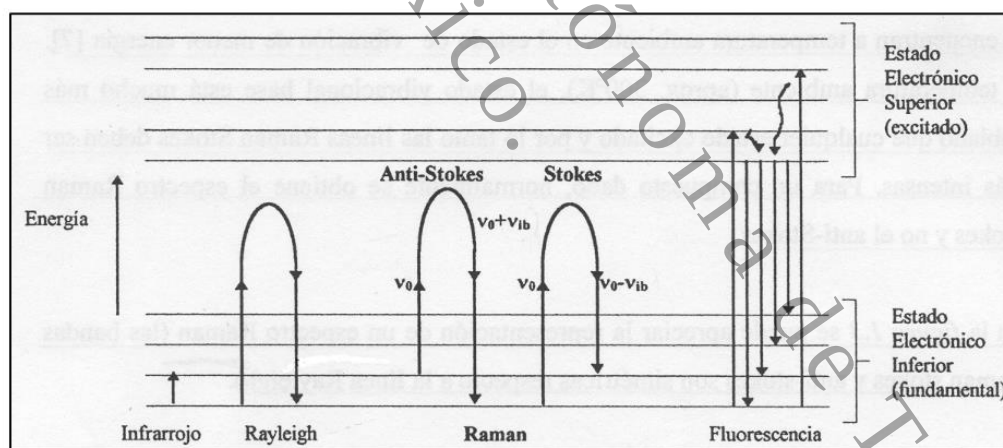


Figura 12: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. [47]

2.11. Cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática

La figura 13, muestra la técnica del potenciostato también denominada cronoamperometría consiste en estudiar el comportamiento de la corriente a un potencial fijo, el experimento se lleva a cabo iluminando la superficie del cátodo (emisor), y como resultado se mide una pequeña corriente eléctrica en el amperímetro. Si hay una lectura de corriente, entonces hubo transferencia de electrones de una placa a la otra. [48] De esta manera se puede visualizar la variación de la corriente en el tiempo, este tipo de análisis permite obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y la transferencia de cargas en la interfase. [49] Por lo que, al incidir una radiación de energía igual o mayor a la brecha de bandas (E_g) se promueven electrones desde la banda de valencia (EBV) hacia la banda de conducción (EBC). [50]

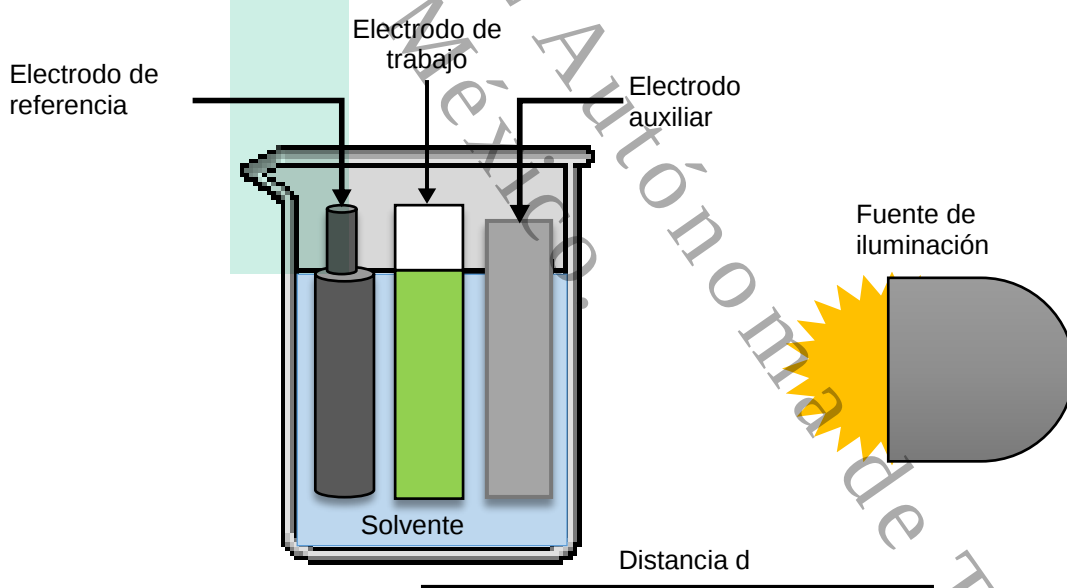


Figura 13: Representación de la cronoamperometría fotoelectroquímica potenciostática. Fuente: autor.

Capítulo 3: Metodología

Para este trabajo experimental se sintetizaron compósitos TiO_2/CuO y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio corning por el método sol-gel con 2, 3 y 4 inmersiones. Con concentraciones de cobre de 1, 2 y 3% en el compósito TiO_2/CuO . Para el compósito $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ (NTC al 0.5% en peso) se realizó con concentraciones de Cu al 1 y 2 %. En la tabla 4, se describen las diferentes concentraciones utilizadas para la síntesis de los compósitos.

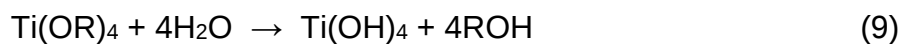
Tabla 4: Compósitos sintetizados a diferentes concentraciones e inmersiones aplicadas sobre el sustrato.

Capas	TiO_2	TiO_2/CuO			TiO_2/NTC	$\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	$\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$
						0.5% NTC	0.5% NTC
		Cu 1%	Cu 2%	Cu 3%	0.5% NTC	Cu 1%	Cu 2%
2	X	X	X	X	X	X	X
3	X	X	X	X	X	X	X
4	X	X	X	X	X	X	X

3.1. Síntesis TiO_2 por método sol-gel

Mediante el método sol-gel se preparó la solución 'sol' utilizando como precursor tetrabutoxido de titanio, como solvente alcohol etílico, agua desionizada como agente de hidrólisis (ecuación 9) y ácido clorhídrico como catalizador, en la ecuación 10, muestra la reacción que se lleva a cabo en la condensación. En la Tabla 5, se muestran los reactivos utilizados para la síntesis del TiO_2 . A continuación, se representa las reacciones presentes en la síntesis de TiO_2 .

Hidrólisis



Condensación

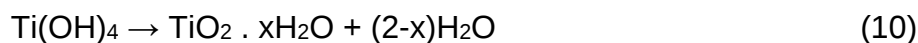


Tabla 5: Reactivos utilizados en la síntesis de TiO_2 .

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Alcohol etílico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.5 %	Meyer
Tetrabutóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	97.0 %	Sigma Aldrich
Ácido clorhídrico	HCl	36.7 %	J. T. Baker
Agua desionizada	H_2O	100 %	

Para preparar las soluciones se realizaron 2 mezclas con las siguientes proporciones presentadas en la tabla 6.

Tabla 6: Mezclas utilizadas en la síntesis de TiO_2 .

Mezcla 1	Mezcla 2
10 ml alcohol etílico	1.35 ml agua desionizada
6.5 ml tetrabutóxido de titanio	10 ml alcohol etílico
10 ml alcohol etílico	
1 ml ácido clorhídrico	
25 ml etanol	

Mezcla 1:

En la campana de extracción de gases se preparó a presión y temperatura ambiente la mezcla 1, añadiendo 10 ml de alcohol etílico a un vaso de precipitados de 200 ml, posteriormente 6.5 ml de tetrabutóxido de titanio, manteniendo una agitación continua de 180 rpm y sin contacto con el ambiente se agregó 10 ml de alcohol etílico y luego 1 ml de ácido clorhídrico y al final 25 ml de alcohol etílico.

Mezcla 2:

En un vaso de precipitado de 50 ml se preparó la mezcla 2 añadiendo 1.35 ml de agua desionizada y 10 ml de alcohol etílico. Con un agitador magnético se colocó la mezcla 1 sellada con un corcho con orificio central para evitar la evaporación.

de la mezcla, a la cual con una bureta se le agregó la mezcla 2 en forma de goteo lento en un tiempo aproximado de entre 12-15 minutos, una vez terminado el goteo, se dejó la solución en agitación por una hora a temperatura ambiente. En la figura 14 se ilustra de manera general el proceso de síntesis por método sol-gel para TiO_2 .

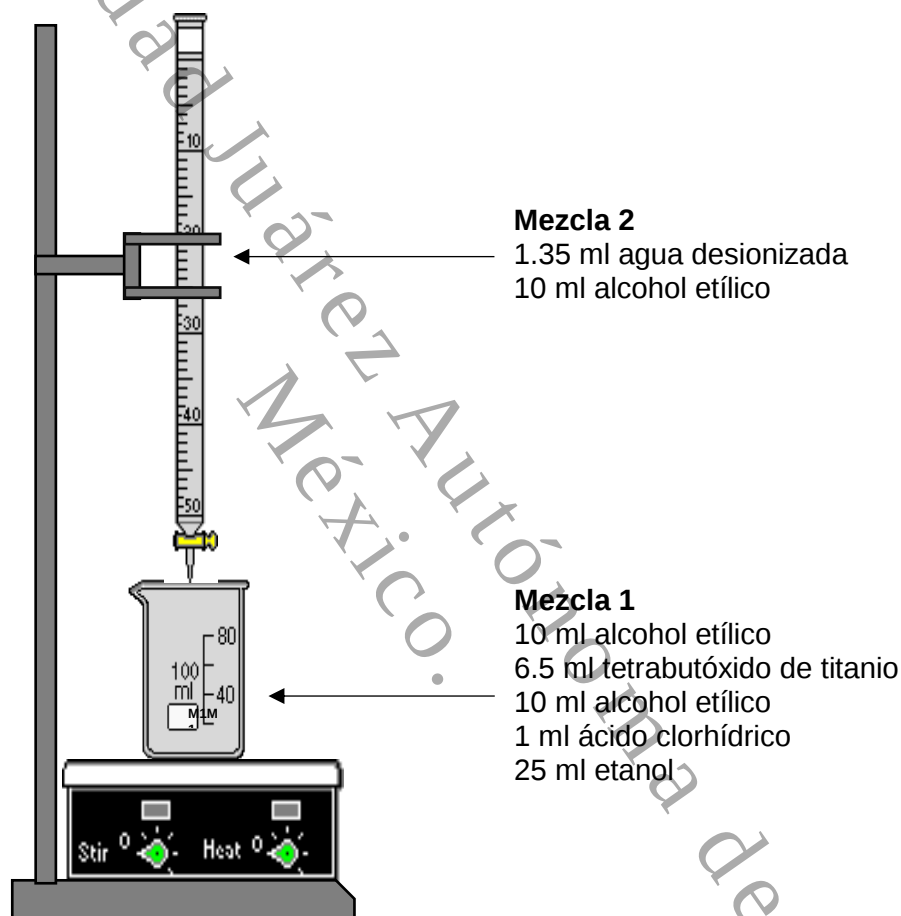


Figura 14: Proceso de síntesis por método sol-gel para TiO_2 .

3.2. Síntesis TiO_2/CuO (Cu= 1, 2 y 3% en peso) por el método sol – gel

Mediante el método sol-gel se preparó la solución 'sol' siguiendo el mismo procedimiento empleado en la síntesis de TiO_2 (Figura 14), modificando las

proporciones de los reactivos de la mezcla 1 y 2, a continuación en la tabla 7 se presentan los reactivos utilizados para la síntesis del TiO_2/CuO (Cu 1%).

Tabla 7: Soluciones utilizadas en la síntesis de TiO_2/CuO (Cu 1%).

Mezcla 1	Mezcla 2
10 ml alcohol etílico	0.056 gr cobre
6.5 ml tetrabutoóxido de titanio	1.35 ml agua desionizada
10 ml alcohol etílico	30 ml alcohol etílico
1 ml ácido clorhídrico	
5 ml etanol	

Mezcla 1:

Para la síntesis de TiO_2 , en la campana de extracción de gases se preparó a presión y temperatura ambiente la solución 1, añadiendo 10 ml de alcohol etílico a un vaso de precipitados de 200 ml, posteriormente 6.5 ml de tetrabutoóxido de titanio, manteniendo una agitación continua de 180 rpm, sin contacto con el ambiente se agregó 10 ml de alcohol etílico, posteriormente 1 ml de ácido clorhídrico como catalizador y por último 5 ml de alcohol etílico.

Mezcla 2:

Para la solución de CuO en un vaso de precipitado de 50 ml se preparó la mezcla 2 colocando 0.056 gr de cobre, añadiendo 1.35 ml de agua desionizada y 30 ml de alcohol etílico. Manteniendo una agitación continua de 180 rpm durante 2hrs. Posteriormente se colocó en baño ultrasónico hasta disolver completamente el soluto.

Con un agitador magnético se colocó la mezcla 1 sellada con un corcho con orificio central para evitar la evaporación de la mezcla, a la cual con una bureta se le agregó la mezcla 2 en forma de goteo lento en un tiempo aproximado de entre 15-20 minutos, una vez finalizado el goteo, se dejó la solución en agitación por una hora a temperatura ambiente.

Para la síntesis de las películas TiO_2/CuO ($\text{Cu} = 2$ y 3% en peso) se realizó el procedimiento utilizado para el compuesto mencionado previamente, siguiendo los cálculos para los porcentajes se modificó la masa del Cu en 0.1062 gr y 0.1625 gr para 2 y 3% , respectivamente.

3.3. Síntesis TiO_2/NTC (NTC 0.5%) por el método sol – gel

Para preparar las soluciones se mezclaron las siguientes soluciones presentadas en la tabla 6:

Tabla 8: Soluciones utilizadas en la síntesis de TiO_2/NTC (NTC 0.5%).

Mezcla 1	Mezcla 2
25 ml alcohol etílico	1.35 ml agua desionizada
0.00767 gr NTC	10 ml alcohol etílico
6.5 ml tetrabutoóxido de titanio	
10 ml alcohol etílico	
1 ml ácido clorhídrico	
10 ml etanol	

Mezcla 1:

En la campana de extracción de gases se preparó a presión y temperatura ambiente la mezcla 1, añadiendo 25 ml de alcohol etílico, 0.00767 gr de NTC (correspondientes al 0.5% en peso) en un vaso de precipitados de 200 ml el cual se colocó en baño ultrasónico por 20 minutos. Una vez diluida la solución se agregó 6.5 ml de tetrabutoóxido de titanio, manteniendo una agitación continua de 180 rpm, sin contacto con el ambiente se agregó 10 ml de alcohol etílico, 1 ml de ácido clorhídrico y finalmente 10 ml de alcohol etílico.

Mezcla 2:

En un vaso de precipitado de 50 ml se preparó la mezcla 2 añadiendo 1.35 ml de agua desionizada y 10 ml de alcohol etílico. Esta mezcla 2, se vertió en forma de goteo lento sobre la mezcla 1 de la misma forma empleada previamente.

3.4. Síntesis $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ (NTC 0.5%, Cu 1 y 2%) por el método sol – gel

Para la síntesis de estos compósitos se realizó el mismo procedimiento empleado para el compósito TiO_2/NTC (NTC 0.5%), sin embargo, de acuerdo a los calculos realizados, se modificó la mezcla 2 en la cual se le incorporó 0.056 gr y 0.1062 gr cobre, para el compósito con cobre al 1 y 2%, respectivamente.

3.5. Depósitos de películas en sustratos.

Para el deposito de las películas se realizó empleando la siguiente metodología. En un equipo construido especialmente para el método dip-coating representados en la figura 15, se realizó el depósito de películas; con series de 2, 3 y 4 inmersiones por cada compósito obtenido, a una velocidad de inmersión de 1mm/s manteniendo el sustrato sumergido en el 'sol' por tres minutos, y una velocidad de extracción constante a 1 mm/s. En el inter de cada inmersión se efectuó secado de los sustratos a 100°C en un horno de tubo XD-1200N por un lapso de 5 minutos para evaporar los restos de solvente y agua. Al concluir con la etapa de secado se sometió nuevamente en el horno de tubo para llevar a cabo el tratamiento térmico el cual se realizó a 500°C durante una hora con un flujo de aire constante.

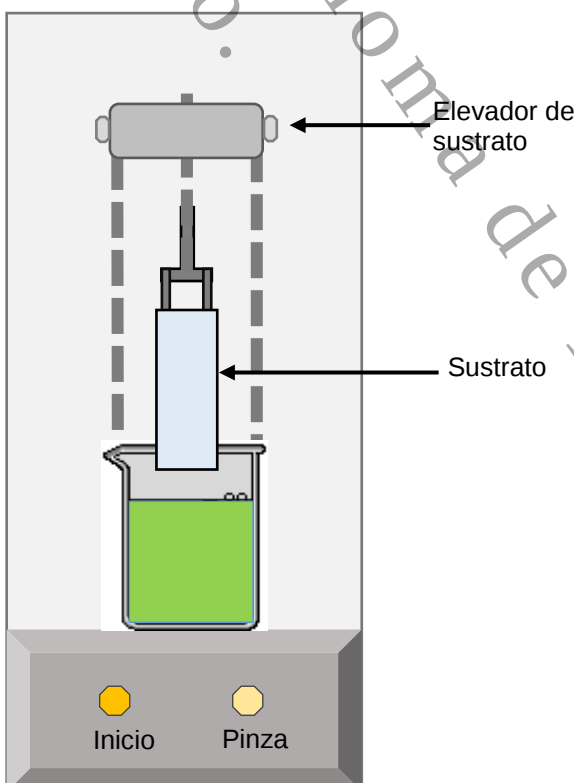


Figura 15: Representación de metodo 'dip-coating'.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 4: Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones ópticas, estructurales, morfológicas y fotoelectroquímicas de las películas delgadas de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ depositadas por método dip-coating obtenidas mediante el proceso sol-gel con tratamiento térmico a 500°C por un lapso de una hora.

4.1. Caracterización

4.1.1 Espectrofotometría Uv-vis

Para este estudio experimental se midieron las transmitancias (%) en un equipo Perking Elmer UV-VIS Lambda 9 en el rango de los 200 a los 1100 nm para estudiar sus propiedades ópticas y determinar el comportamiento de cada una de ellas. De manera general, se determinó que las películas de TiO_2/CuO presentaron una transmitancia en un rango de 65 a 85%, mayor que la transmitancias de las películas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ con una transmitancia de 55 a 65%, cabe destacar que la película de TiO_2 (puro) mostró una transmitancia intermedia de 65%.

Películas delgadas de 2 capas de los compósitos $\text{TiO}_2/n\text{-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%) y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n= 0, 1$ y 2%).

En la figura 16, tomando como referencia la curva de transmitancia del TiO_2 se aprecia un corrimiento de las curvas de $\text{TiO}_2/n\text{-CuO}$ con diferentes concentraciones de Cu muestra un ligero corrimiento hacia la izquierda (conocido como *blue shift*). El cambio en el umbral de absorción hacia el lado UV se atribuye a la inserción de iones metálicos de CuO agregado en la red de TiO_2 en sitios de sustitución. [51] Las películas de $\text{TiO}_2/n\text{-CuO}$ presentan menor índice de absorción respecto a las películas de TiO_2 . Se aprecia un decaimiento de las curvas de absorbancia en las longitudes de onda; siendo la del TiO_2 la que menor absorbancia mantiene.

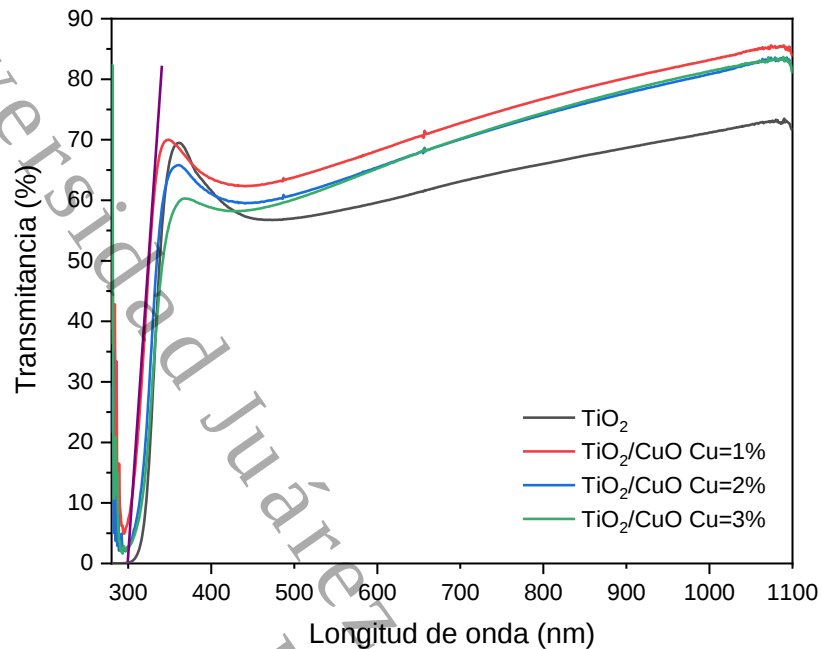


Figura 16: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 2 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n=0, 1, 2$ y 3%).

Con la implementación únicamente del Cu muestra un borde de absorción en los 280 a 330 nm de longitud de onda, sin embargo, al incorporarle el compuesto de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n=1$ y 2%) se aprecia un corrimiento hacia el espectro visible (ver figura 17). Estas variaciones en los espectros de transmisión y la longitud de onda del borde de absorción de las películas se les atribuyen a variaciones en el tamaño de grano, un área de superficie específica, microestructura y absorción de luz. [52]

En la figura 17, se observa que las curvas de transmitancia de las películas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n=1$ y 2%) son menores en el rango visible, presentando un pico máximo transmitancia en los 380 a 355 nm de longitud de onda, siendo mayor que la transmitancia de TiO_2 . Para el TiO_2 (puro) a los 360 nm de longitud de onda se observa una caída abrupta, mostrando una alta absorbancia en el

rango de 280 a 350 nm debido a la transición electrónica entre las bandas de valencia y conducción de los materiales semiconductores. [53]

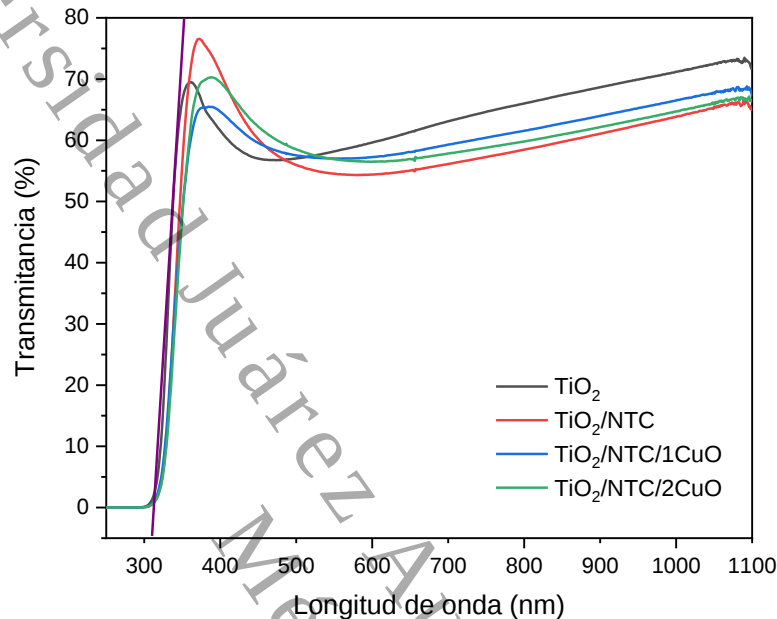


Figura 17: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 2 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=0,1$ y 2%) y TiO_2 .

Películas delgadas de 3 capas de los compósitos $\text{TiO}_2/n\text{-CuO}$ ($n=0,1,2$ y 3%) y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ ($n=0,1$ y 2%).

Para las películas de 3 capas (figura 18) se observa que las curvas de transmitancia de las películas de $\text{TiO}_2/n\text{-CuO}$ ($n=1,2$ y 3%) son las menores que las transmitancias del TiO_2 , se identifica que a partir de una longitud de onda de 400nm, los picos de TiO_2 combinadas con Cu muestran mayores porcentajes de transmitancia en comparación con el TiO_2 . Este comportamiento se puede atribuir al aumento de los espesores que conducen a aumentar el número de átomos por película y, por lo tanto, se observa que la transmitancia óptica disminuye porque la mayoría de los fotones han sido absorbidos por los átomos. [54]

Todos los espectros se caracterizan por la presencia de dos regiones diferentes: La primera región de alta transparencia (de 380 a 1100 nm) muestra algunas interferencias. La segunda región (de 250 a 350 nm) corresponde a fuertes absorciones caracterizadas por una fuerte caída en la transmisión óptica. [53]

Los espectros de la transmitancia realizada a los compósitos de 3 capas de $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 1, 2$ y 3%) mostraron alta transmitancia de 380 a 400 nm, mientras que para el TiO_2 alcanza un pico máximo de transmitancia en los 480nm de longitud de onda. Sin embargo, entre las transmitancias de cada película existe un desfase significativo de 80nm aproximadamente en los espectros de transmisión y la longitud de onda del borde de absorción de la película de TiO_2 lo cual se puede atribuir a variaciones en el tamaño de grano, un área de superficie específica, microestructura y absorción de luz. [55]

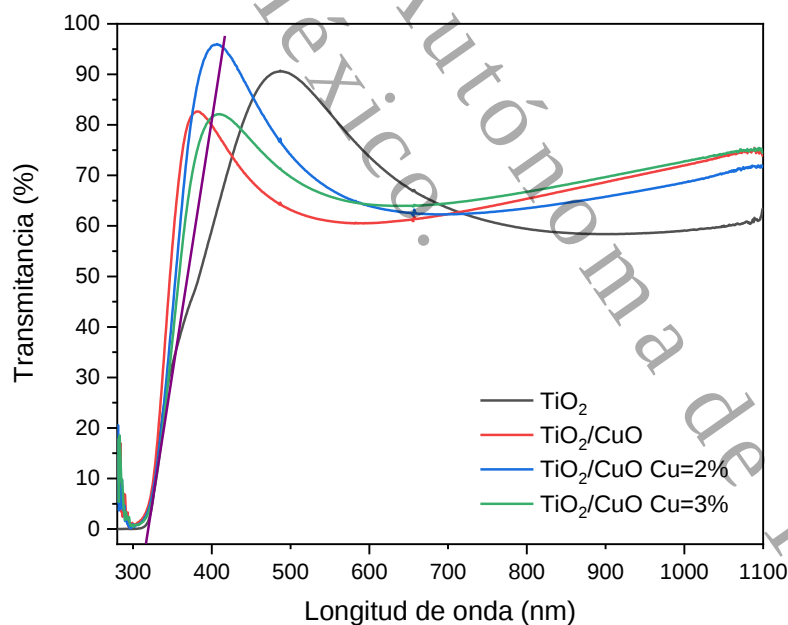


Figura 18: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 3 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%).

En la figura 19, se observa que a partir de una longitud de onda de 450 a 1100 nm, las muestras de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=1$ y 2%) muestran una reducción de 5 a 20% de transmitancia en comparación con la muestra de TiO_2 puro, los espectros de transmitancia de las películas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=1$ y 2%) presentan un borde de absorción en la longitud de onda de 280 a 300 nm. Estas variaciones de los espectros se le atribuye a las variaciones en el tamaño de grano, un área de superficie específica, microestructura y absorción de luz. [55] Esto debido a que el tamaño de los cristalitas disminuye con la concentración del material impurificador, lo que sugiere que la concentración de dopante tiene un papel inhibitor del crecimiento del grano. [56]

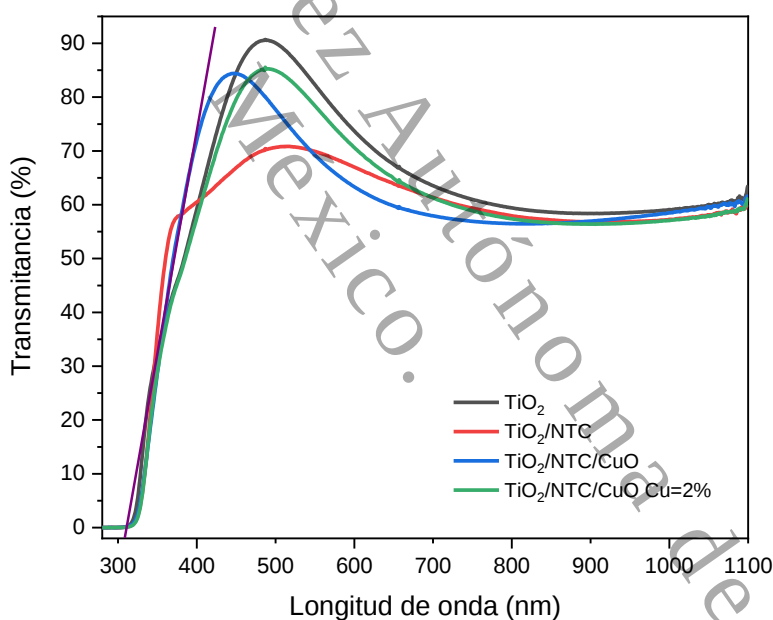


Figura 19: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 3 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=0, 1$ y 2%) y TiO_2 .

Películas delgadas de 4 capas de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2, 3\%$) y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ ($n= 0, 1, 2\%$).

En la figura 20 se muestran las películas de 4 capas exhibiendo las curvas de transmitancia de las películas de $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%), siendo de mayor transmitancia la de los compósitos con Cu que del TiO_2 , se identifica un máximo de transmitancia pronunciada a los 500 nm de longitud de onda, presentando para todas las películas una fuerte caída de la transmitancia a longitudes onda por debajo de 500 nm; cabe mencionar que, al decrecimiento de la curva a los 380 nm se observa una asimetría en el borde de absorción en forma de “hombro o prepico” atribuido al modo de resonancia plasmónica superficial (SPR) del TiO_2 con Cu [57]. Esta asimetría en el pico SPR se infiere a las formas irregulares y a la distribución no uniforme de los tamaños del compuesto. [58]

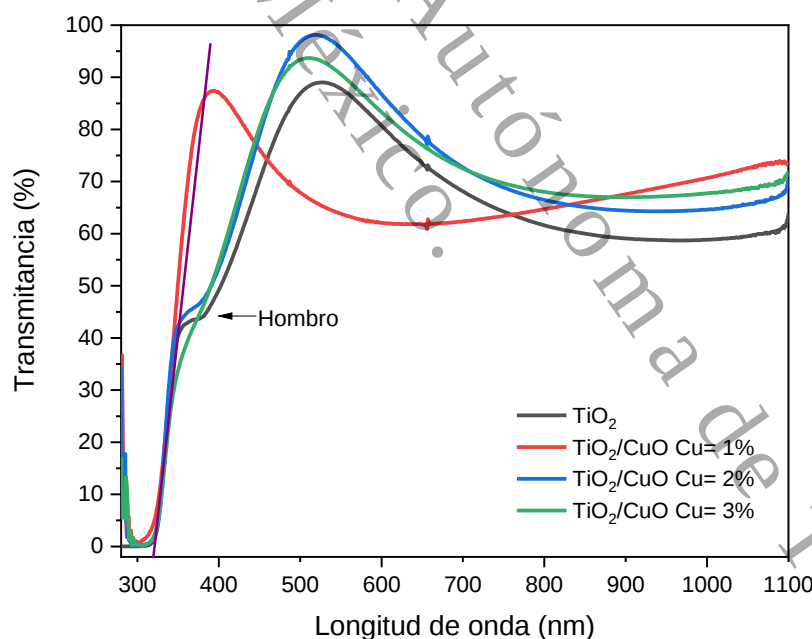


Figura 20: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 4 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0, 1, 2$ y 3%)

En la figura 21, se observa el borde de absorción del TiO_2 se encuentra alrededor de los 360 nm. La película de TiO_2 puro es transparente en la región visible con un valor superior al 60-80%. Los espectros UV-Vis del fotocatalizador $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ mostraron un máximo de absorción en la región UV de 365 a 300 nm, sin embargo, todas las películas presentan una importante caída en los 410 a 430 nm en el espectro visible de 20 hasta 40% de transmitancia, por lo que se infiere que la nube electrónica del compuesto $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ interactúa con el campo eléctrico de la longitud de onda de la luz, provocando una vibración en la partícula, para realizar estas vibraciones la partícula absorbe energía de la onda de luz provocando una vibración que es conocida como resonancia de plasmones superficiales localizados (SPRL); [59] este fenómeno ocurre cuando una partícula coloidal presentan forma esférica y tienen tamaño de algunas decenas de nanómetros. [60]

Observando la figura 15, para la película de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 2\%$) proyecta una caída en la transmitancia siendo el decrecimiento mayor del espectro visible a 440 nm por lo cual se infiere que existe una vibración de la nube electrónica del compuesto por lo que se está absorbiendo parte de la luz visible. Si la intensidad de la luz se incrementa aún más, más electrones son excitados por la SPRL y la transferencia de estos electrones excitados podría superar la transferencia de electrones del TiO_2 . [59]

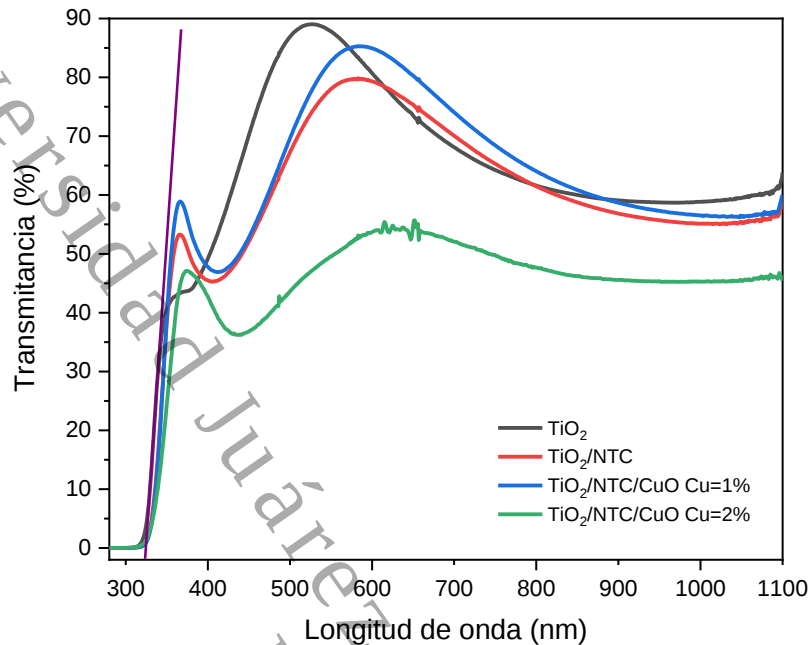


Figura 21: Transmitancia (%) UV-Vis a películas delgadas de 4 inmersiones de los compósitos $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=0, 1$ y 2%) y TiO_2 .

4.1.2. Banda Prohibida

En la figura 22, se muestran las gráficas de energía ($h\nu$) contra $(\alpha h\nu)^{1/2}$ para la serie de películas sintetizadas $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=0, 1, 2$ y 3%), utilizando la ecuación $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$ y extrapolar al eje de energías del fotón $h\nu$ (con α cero), donde; A es una constante que depende del material y α es el coeficiente de absorción dado por la relación $\alpha(\lambda) = \ln(1/T)/d$, con d el espesor de la película, se calcula el valor del ancho de banda prohibida (E_g) del semiconductor. [7] Se observó que los valores de ancho de banda son altos con los reportados, se infiere que la razón probable del aumento en la brecha de energía, en comparación con los valores de anatasa (3.0-3.2 eV), es el espesor de capa complementando con la densidad de la capa y el tamaño de grano. [61]

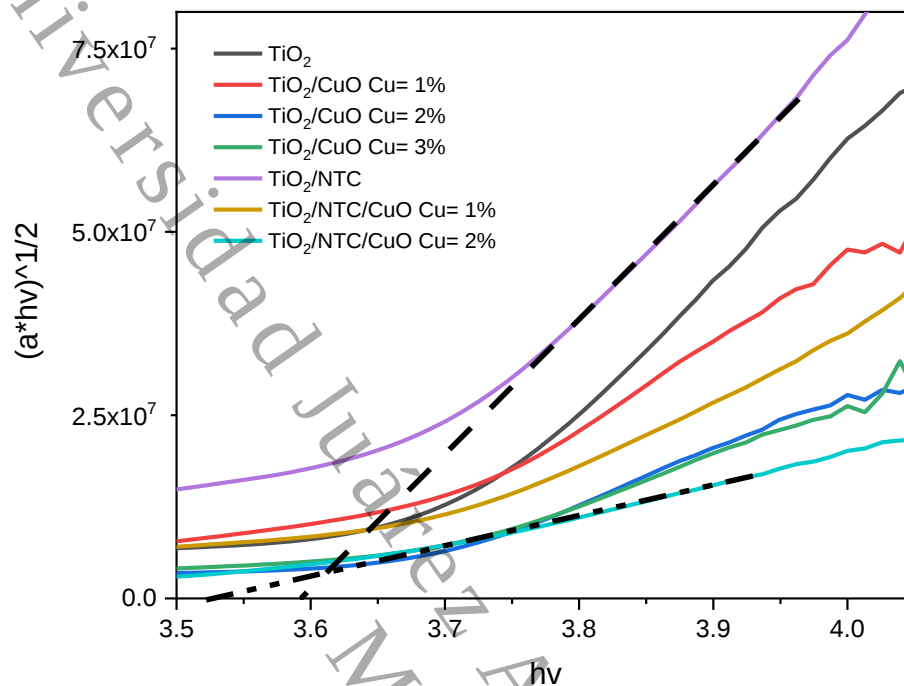


Figura 22: Cálculo de bandgap para las películas de 4 capas con intercepción de la tangente al extrapolar con el eje X, obteniendo así el valor de E_g directamente en la gráfica.

4.1.3. Espesor de películas

Para medir el espesor y perfil de la superficie obtenida se realizó mediante el equipo de perfilómetro marca KLA Alpha-Step D500, obteniendo espesores de 222 nm para películas de 4 capas de TiO_2 puro, 434 nm para la película TiO_2/CuO , 139 nm para TiO_2/NTC y 698 nm para el compuesto $\text{TiO}_2/\text{NTC}/n\text{-CuO}$ ($n=2\%$) notándose un incremento en los espesores conforme se le adicionó Cu y NTC. Los valores obtenidos se encuentran un poco elevados (40 nm aproximadamente) respecto a los valores obtenidos por otros autores como S. Tirado Guerra et al., 2020, sin embargo, concuerda con la misma tendencia creciente mientras se incrementa el número de inmersiones.

4.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

Para investigar la fase cristalina en que se encuentran y el tamaño de cristalito de las películas se utilizó un equipo marca Rigaku modelo Ultima VI con radiación $\text{Cu K}\alpha$ (λ : 1.5418 Å), bajo el método Bragg Brentano, con haz rasante y barrido de 15-70° de 0 a 2 θ , y razón de 1°/min. Registrando los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las películas de TiO_2 , TiO_2/CuO (Cu= 3 %), TiO_2/NTC (NTC= 0.5%) y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ (NTC= 0.5% y Cu= 2 %), presentando sus picos principales en los ángulos: 25.34°, 25.35°, 25.36° y 25.33°, respectivamente.

Para la identificación del TiO_2 y CuO se usaron como referencia las fichas PDF#21-1272 y PDF#05-0661, respectivamente. En la figura 23, se muestran los patrones de difracción que indican la cristalinidad de las películas delgadas de TiO_2 puro características de la fase anatasa en los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) y (2 1 1) registrando su pico principal en el ángulo 25.34° en 2 θ , coincidiendo con la reflexión de la fase de anatasa indicado en la ficha de referencia de TiO_2 .

Asimismo, se aprecia una ligera aparición en los planos (2 0 0) y (-2 0 2) pertenecientes al CuO Tenorita de referencia. Tomando en cuenta el precursor de Cu utilizado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), debería formarse Cu^{+2} en la solución. Comparando los radios iónicos del Cu^{+2} (0.69 Å) y del Ti^{+4} (0.68 Å), está claro que una posible sustitución de una pequeña cantidad de Ti^{+4} por Cu^{+2} iría acompañada de una relativa nula expansión de la red, debido a la diferencia relativamente pequeña entre sus respectivos radios iónicos. [5] Se aprecia con la incorporación de CuO disminuyó el pico principal de difracción (1 0 1) y en menor medida en el plano (2 0 0), lo que indica una reducción en el tamaño del cristalito.

Para la película delgada TiO_2/NTC presenta un pequeño hombro en el ángulo 26.13° del pico principal de TiO_2 , atribuido al plano (0 0 2) de los NTC indicados en la ficha cristalográfica PDF#41-1487 - C Grafito 2 H. Es notable la reducción de los picos característicos del TiO_2 , en los planos (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) y (2 1 1) con la incorporación de los NTC, lo que implica una reducción en la fase

cristalina del TiO_2 . Esto es asociado al reducido porcentaje de NTC (0.5% en peso) utilizados. [62] La incorporación de NTC provocó un aumento en el FMWH del plano (1 0 1) y una menor definición en los planos (0 0 4) y (2 0 0). Con lo que se puede deducir que la incorporación de NTC en la estructura del TiO_2 inhibe el crecimiento de los cristalitos. [36]

En los patrones de difracción de la película $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ no se logra observar los picos característicos de los NTC, muestran un aumento de la intensidad y en la anchura a media altura (FWHM) del pico de difracción (1 0 1); en comparación con la película de TiO_2 pura. Lo que indica que un aumento en la incorporación de NTC y CuO conduce a picos de difracción con mayor amplitud y mayor intensidad. Se aprecia el crecimiento de los planos (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 1 3), característicos de la fase anatasa correspondientes a la tarjeta PDF#21-1272- TiO_2 fase anatasa.

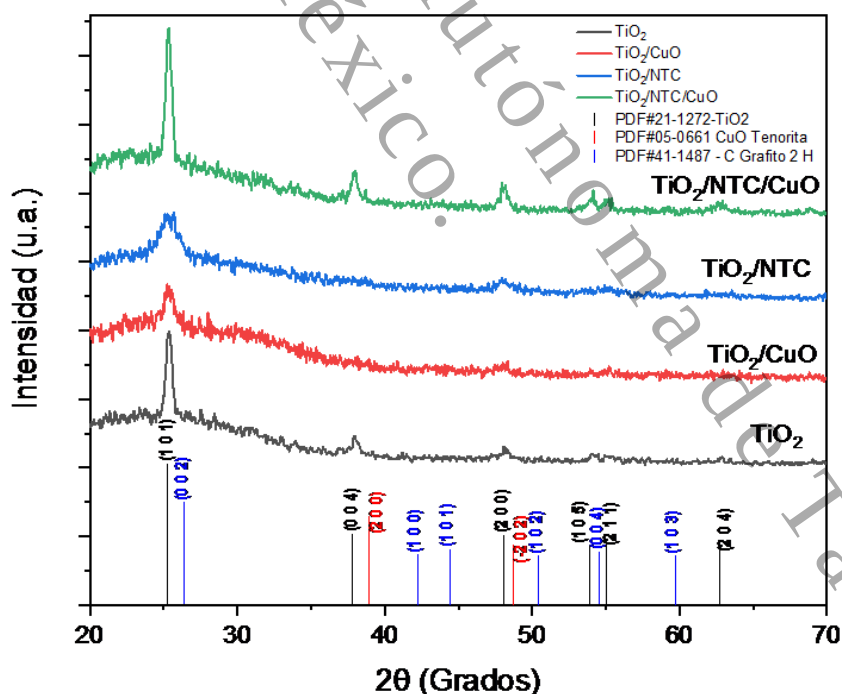


Figura 23: Patrones de DRX de las películas de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

Mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer (11) se estimó el tamaño de cristal (D) (tabla 11) en las películas utilizando el pico de mayor intensidad del difractograma, donde θ es la posición (grados) y B es el ancho a la mitad de la intensidad máxima (FWHM, full-width at half maximum) del pico (1 0 1) en radianes. El tamaño de cristal (figura 24) calculado para el TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$, es 16.29, 14.28, 12.59 y 16.26 nm, respectivamente.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (11)$$

Utilizando la ecuación (12) del sistema tetragonal se calculó los parámetros de red de las películas con diferentes porcentajes de NTC y CuO a partir de las reflexiones de DRX (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0) las cuales no muestran una diferencia significativa (tabla 9) por lo cual no distorsiona la red cristalina del TiO_2 . Mismos que están representados en la figura 25 para una mejor visualización. Estos valores están en el rango de valores obtenidos se aproximan a los referenciados en la ficha cristalográfica PDF #21-1272 ($a = 3.7852 \text{ \AA}$ y $c = 9.5139 \text{ \AA}$) del TiO_2 sin tensiones, demostrando que la incorporación de NTC y CuO no afecta la estructura reticular del TiO_2 . [63]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

Tabla 9: Parámetros estructurales de las películas delgadas con concentraciones de NTC y CuO.

Película	a (Å)	c (Å)	Tamaño de cristal D (nm)
TiO_2	3.7842	9.4884	18
TiO_2/CuO	3.7817	9.4714	15
TiO_2/NTC	3.7999	9.4960	13
$\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	3.7897	9.4944	16

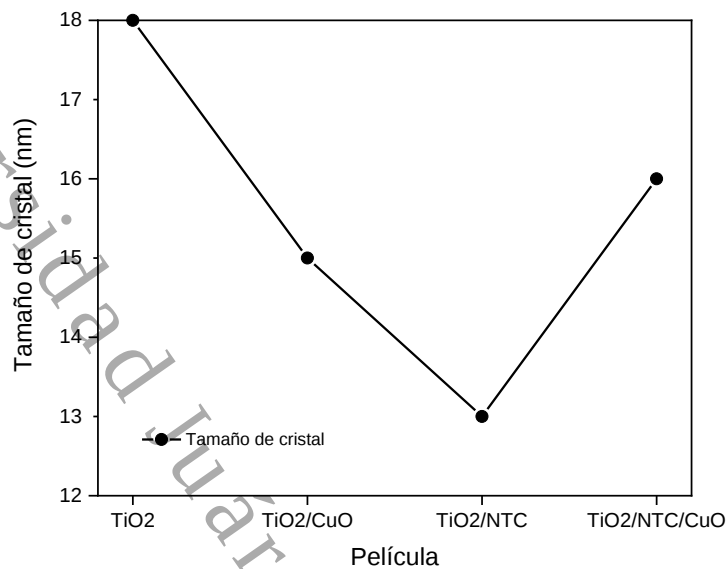


Figura 24: Tamaño de cristal (D) de las películas delgadas de TiO₂ con concentraciones de NTC y CuO.

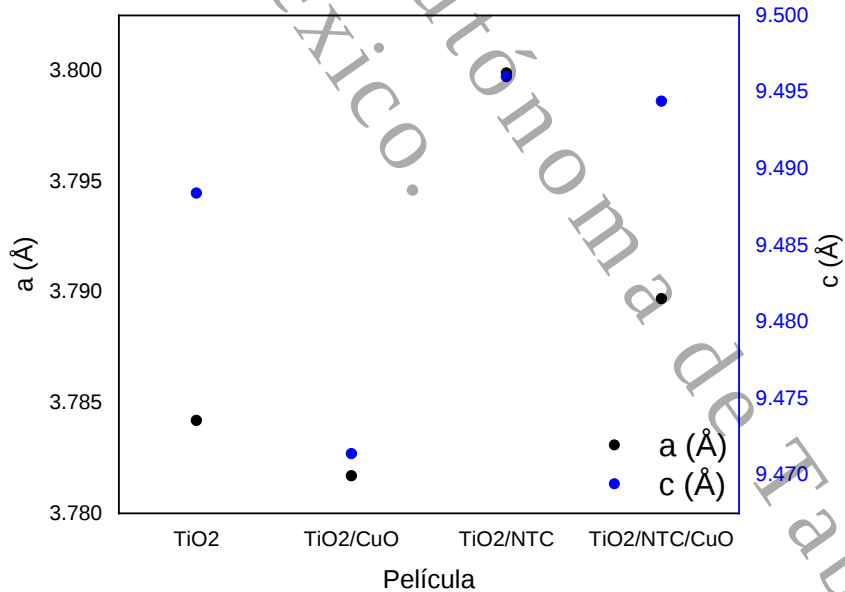


Figura 25: Parámetros estructurales de las películas delgadas con concentraciones de NTC y CuO.

4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con microscopía electrónica de barrido (SEM) JSM 7401F se caracterizaron las películas de $\text{TiO}_2/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 3%) y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 2%) registradas bajo una amplificación de X10 000 y X25 000. La micrografía presentada en la figura 26, muestra los NTC utilizados en el sol, los cuales fueron medidos a partir de la imagen SEM con diámetros oscilando en el rango de 50 a 110 nm.

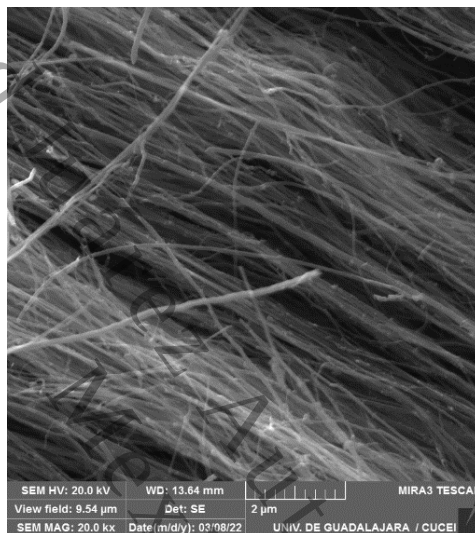


Figura 26: Micrografía SEM de NTC utilizados en preparación de películas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{n-CuO}$ ($n= 0$ y 2%)

La micrografía presentada en la figura 27 a), corresponde a la película con 4 inmersiones de TiO_2 en la que se ilustra que las partículas poseen una estructura esférica de tamaño nanométrico con una distribución de partículas homogénea [64] sin cúmulos de material, no porosa y sin grietas visibles de las películas. [7] Las micrografías obtenidas presentan una alta uniformidad de las películas y pequeño tamaño de partícula, siendo estos factores fundamentales para la degradación del AM. [65]

En la figura 27 b), correspondiente a la película de 4 capas de TiO_2/CuO registradas bajo una amplificación de X10 000. Se aprecia una película uniforme. [66] Las micrografías presentadas en la figura 27 c), correspondiente a la película con 4 capas de TiO_2/NTC registrada bajo una amplificación de X10 000 se observa una superficie lisa, no presenta grietas debido a los desajustes de los

diferentes coeficientes de expansión térmica con el sustrato del vidrio Corning. [62] Se observa la presencia de NTC en la parte central de la imagen cuya longitud oscila entre 3 y 5 μm de longitud y 70 nm de diámetro coincidiendo con los NTC presentados anteriormente (figura 26).

En la figura 27 d), correspondiente a la película con 4 capas de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ en la que se logra observar una morfología homogénea sin cúmulos de material, no porosa y sin grietas visibles de las películas. En las micrografías se observa que la densidad de las partículas mostró una morfología decreciente en función del aumento del contenido de Cu y NTC en comparación con el titanio puro, asimismo, la distancia y el tamaño entre las partículas aumenta con el incremento de la proporción de Cu y NTC, las partículas presentan estructura esférica y tamaño nanométrico son homogéneas en el TiO_2 , pero parcialmente homogénea con el aumento de la proporción de dopaje. [67]

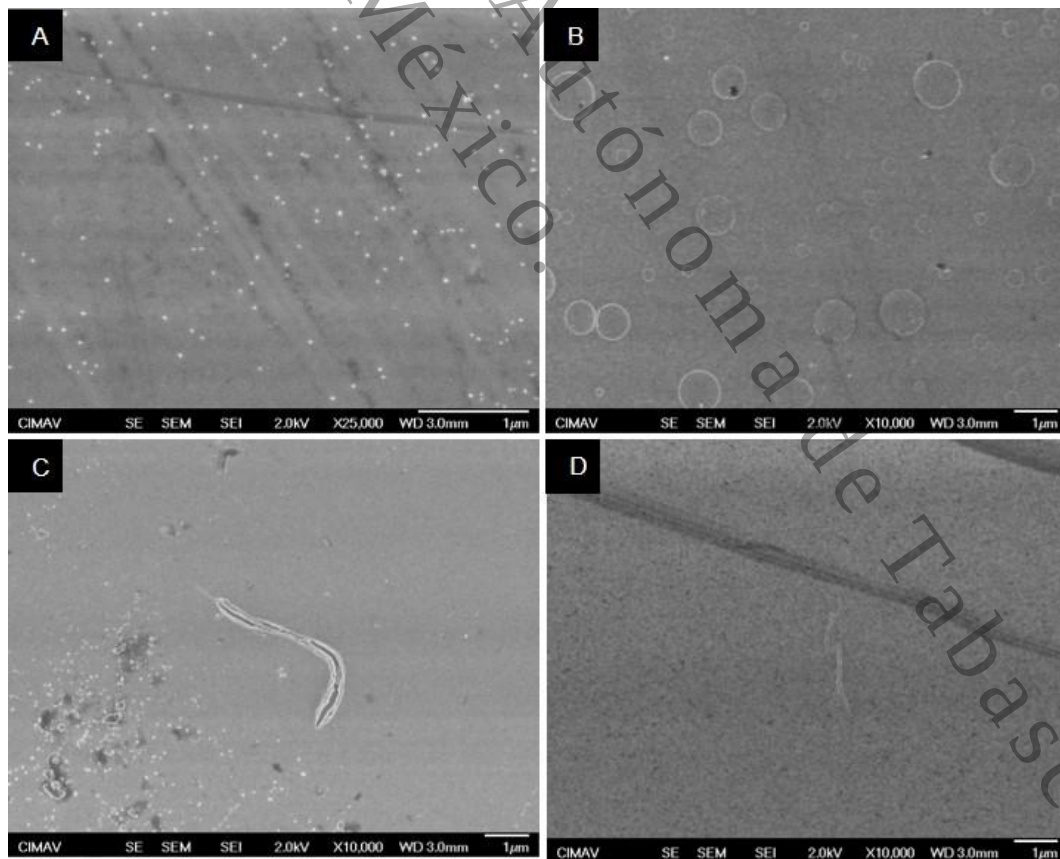


Figura 27: A) Micrografía SEM de TiO_2 , B) TiO_2/CuO , C) TiO_2/NTC y D) $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

4.1.6. Espectroscopia de Energía dispersiva de Rayos X (EDS)

Con microscopía electrónica de barrido (SEM) JSM 7401F se realizó un análisis químico de la composición superficial utilizando la técnica EDS (figura 28) para cada película en la que se puede observar la presencia de titanio y oxígeno comprobando la existencia de los compuestos TiO_2 que conforman las películas de TiO_2 . En las películas con 4 capas de TiO_2/CuO ($\text{Cu} = 3\%$) se observa la existencia de los elementos 6.58% titanio, 93.38% oxígeno y 0.04% cobre. De igual manera se observa la presencia de 1.83% carbón, 19.18% titanio y 78.99% oxígeno en las películas con 4 capas de TiO_2/NTC , por último, para la película $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ se detectó 5.95% de carbono, 78.24% de oxígeno, 15.73% de titanio y 0.07% de cobre.

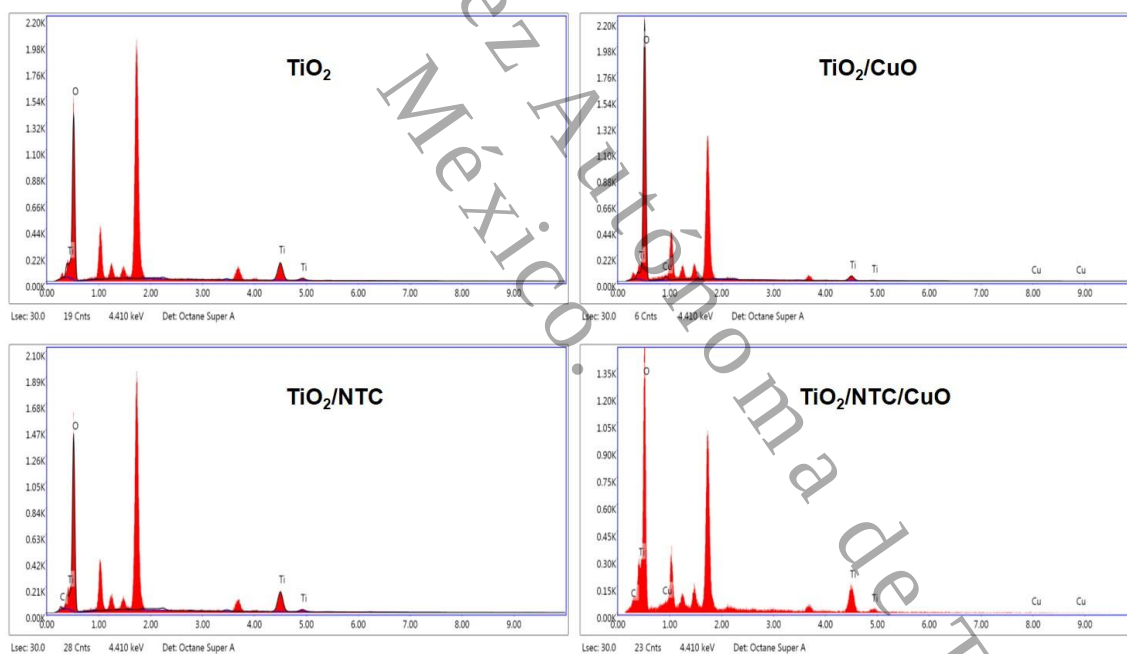


Figura 28: Análisis elemental EDS TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

4.1.7. Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

Con un Microscopio Electrónico de Transmisión Nanotech TEM Hitachi 7700 se caracterizaron las películas para determinar las fases cristalinas de NTC y CuO presentes. En la figura 29, muestra el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (por sus siglas en inglés, SAED), en el cual se midieron los radios de los anillos, y mediante la ecuación derivada de la ley de Bragg y la geometría de difracción (ecuación 13) se calcularon las distancias interplanares, las cuales fueron comparadas con las tarjetas cristalográficas (PDF#21-1272-TiO₂) de DRX.

$$d = \frac{\lambda L}{r} \quad (13)$$

Donde r es el radio del haz difractado, λ es la longitud de onda de los electrones al voltaje de aceleración usado ($100 \text{ kV} = 0.037 \text{ \AA}$), L es la longitud de cámara a la que se usó el microscopio (30 cm). Los resultados indican una distancia interplanar con 3.52, 2.42, 1.90, 1.70, 1.49, 1.36 y 1.26 $\text{\AA}$ correspondientes a los planos (1 0 1), (1 0 3), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 3), (1 1 6) y (2 1 5) de la fase anatasa de TiO₂ respectivamente.

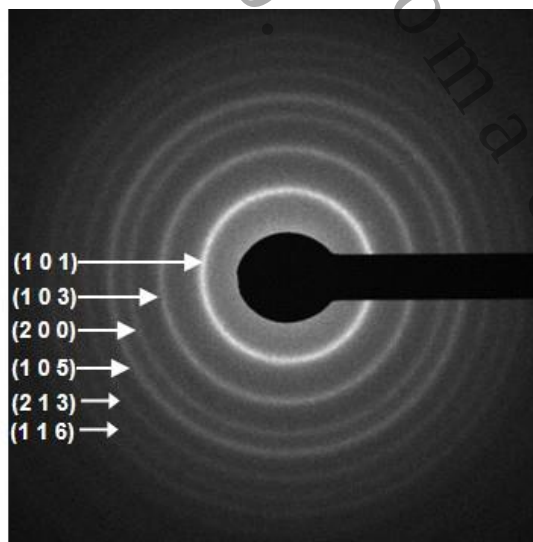


Figura 29: Patrón de difracción de electrones del TiO₂.

La figura 30 muestra el patrón de difracción de electrones (SAED), en el cual se midieron los radios de los anillos, empleando la ecuación 13, se calcularon las distancias interplanares 3.524, 2.362, 1.859, 1.692, 1.462 y 1.334 Å correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (-2 0 0), (1 0 5), (2 0 4), (1 0 7) y (2 1 5) respectivamente, de los cuales con el plano (-2 0 0) pertenece a la tarjeta cristalográfica PDF#05-0661 CuO Tenorita con lo que se confirma la presencia de CuO en la película delgada recocida a 500°C. Cabe mencionar que existe un traslape en el segundo anillo al coincidir la distancia interplanar de los planos de las fichas cristalográficas de TiO₂ fase anatasa (PDF#21-1272-TiO₂) y PDF#05-0661 CuO Tenorita.

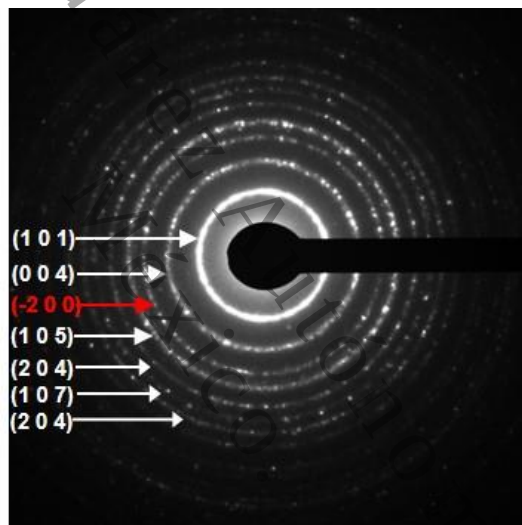


Figura 30: Patrón de difracción de electrones del TiO₂/CuO. (Las etiquetas los planos pertenecientes al TiO₂ de color blanco, las pertenecientes al CuO de color rojo).

La figura 31 muestra el patrón de difracción de electrones (SAED) de la película TiO₂/NTC, en la cual se calcularon las distancias interplanares utilizando el mismo procedimiento empleado en los cálculos mencionados anteriormente para las películas TiO₂ y TiO₂/CuO. Con lo cual se obtuvieron las siguientes distancias interplanares: 3.535, 2.883, 2.445, 1.934 y 1.423 Å correspondientes a los planos (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0) y (2 0 4) respectivamente, de la fase anatasa de TiO₂. De igual manera se obtuvieron las distancias 2.176 y 1.682 Å correspondientes a los planos (1 0 1) y (2 0 0) respectivamente, de la ficha

cristalográfica PDF#41-1487 - C Grafito 2 H, concordando con el análisis realizado en DRX.

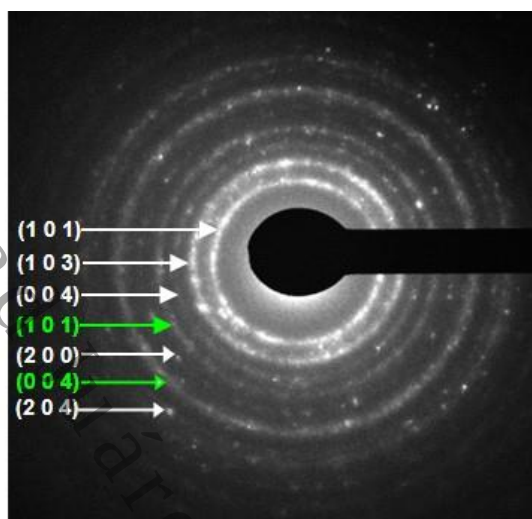


Figura 31: Patrón de difracción de electrones del TiO_2/NTC . (Las etiquetas de los planos pertenecientes al TiO_2 de color blanco, las pertenecientes al NTC de color verde)

Así mismo, aplicando la ecuación 13, se obtuvieron las distancias interplanares para la película $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ con las que lograron identificar los planos característicos de cada material (ver figura 32), utilizando las fichas cristalográficas mencionadas con anterioridad, los resultados se presentan en la tabla 10 para un mejor análisis.

Tabla 10: Distancia interplanar de película $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

Anillo	Radio (r) cm	Distancia interplanar (d) Å	(h k l)	PDF#21- 1272- TiO ₂	PDF#41- 1487 C Grafito 2 H	PDF#05- 0661 CuO Tenorita
1	0.31500000	3.52	1 0 1	3.52		
2	0.46600000	2.382	0 0 4	2.378		2.323
3	0.58500000	1.897	2 0 0	1.892	1.8074	1.866
4	0.65000000	1.708	1 0 5	1.6999	1.6811	1.714
5	0.74800000	1.484	2 0 4	1.4808	1.5478	1.418
6	0.81300000	1.365	1 1 6	1.3641	1.2341	1.375
7	0.86700000	1.280	1 0 7	1.280	1.2341	
8	0.94000000	1.181	0 0 8	1.1894	1.1604	1.1961
9	1.05100000	1.056	2 0 1	1.06	1.0567	

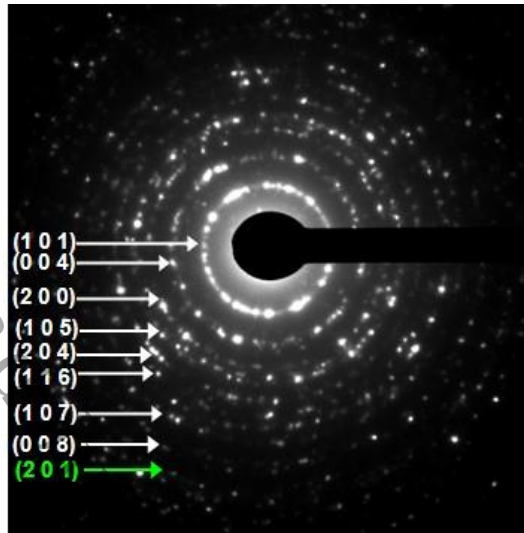


Figura 32: Patrón de difracción de electrones del $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

4.1.8. Raman

La figura 33 muestra los espectros Raman obtenidos con un Micro Raman Horiba HR de 100 a 800 cm^{-1} de las películas delgadas de TiO_2 y TiO_2/CuO recocidas a 500 $^\circ\text{C}$, se realizó un análisis comparativo tomando como referencia la espectroscopía Raman de TiO_2 puro. Los cuales están posicionados en 146 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 519 cm^{-1} y 640 cm^{-1} . Siendo modos vibracionales característicos espectrales de la fase anatasa de TiO_2 con las vibracionales reportadas para la fase anatasa de TiO_2 , posicionados en 144 cm^{-1} (Eg), 197 cm^{-1} (Eg), 399 cm^{-1} (B1g), 513 cm^{-1} (A1g), 519 cm^{-1} (B1g) y 639 cm^{-1} (Eg) concordando con los análisis de DRX obtenidos previamente. [68]

La FWHM del pico principal de la anatasa (144 cm^{-1}) disminuyó en el espectro del TiO_2 de 16.18 cm^{-1} a 14.33 cm^{-1} para la película de TiO_2/CuO , esta disminución se le atribuye al aumento del tamaño de grano debido a la incorporación de cobre, lo que concuerda con los datos de DRX analizados previamente. La información disponible en la literatura sobre la espectroscopia Raman de los óxidos de Cu es limitada. El pico Raman típico comúnmente atribuido a la presencia de CuO se

ubica alrededor de 280 cm^{-1} , sin embargo, en los espectros obtenidos no hay fases correspondientes al Cu u óxidos relacionados. [69]

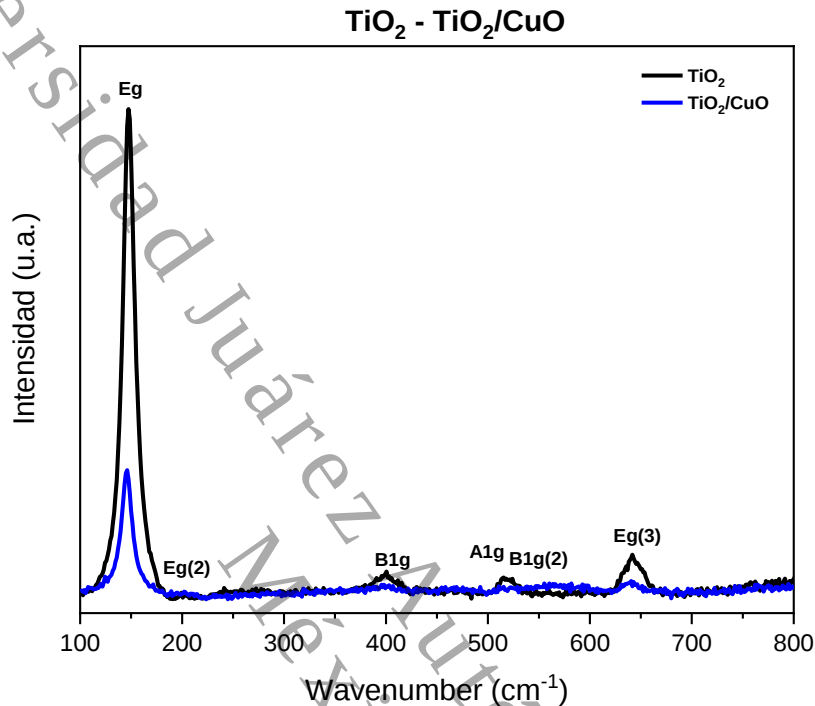


Figura 33: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO₂ y TiO₂/CuO.

En la figura 34 muestra un comparativo entre la espectroscopía Raman de las películas TiO₂ puro y TiO₂/NTC. En este análisis, todos los picos relacionados con la fase anatasa fueron desplazados hacia números de onda menores, notándose un decremento en la intensidad y anchura a media altura (FMWH) del pico Eg. [65]

En los resultados de los modos vibracionales característicos para los NTC no existe desplazamiento y no se logran apreciar las llamadas línea G y línea D rasgo característico de las capas gráficas y corresponde a la vibración tangencial de los átomos de carbono correspondientes a la vibración tangencial de los átomos de carbono. Esto puede atribuirse al bajo porcentaje de NTC (0.5% en peso) utilizados para la síntesis. [70]

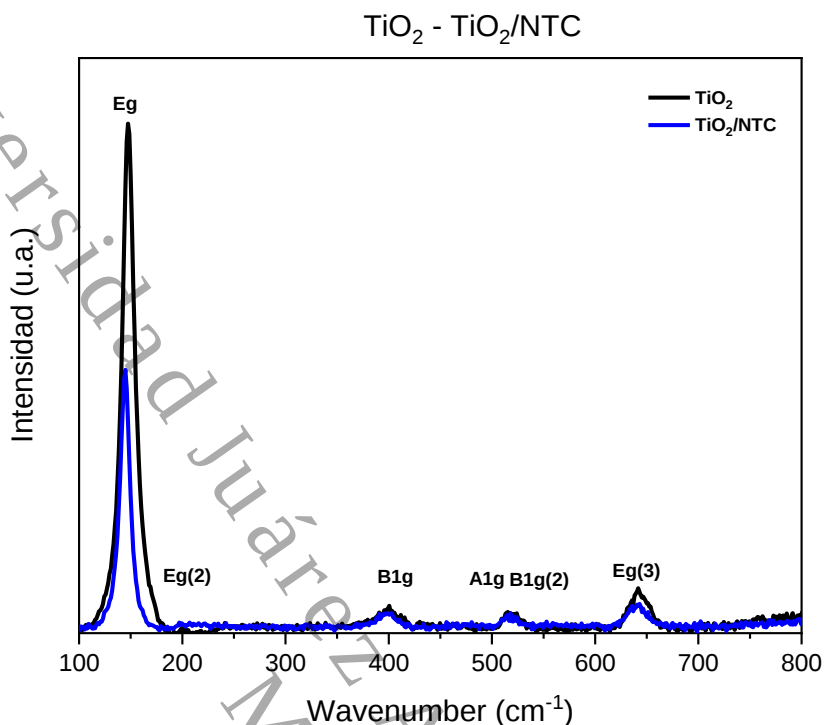


Figura 34: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 y TiO_2/NTC .

La figura 35, nos muestra los picos de Eg (1), Eg (2), B1g (1), A1g + B1g (2) y Eg (3) se sitúan en 144,52, 198.15, 398.44, 51735 y 639.12 cm^{-1} , respectivamente, indicando la estructura tetragonal anatasa. Un aumento de la intensidad muestra el aumento de la cristalinidad y hace que la red de los granos sea más regular. [65] Además, no se observa ninguna vibración correspondiente a los estados de CuO y NTC lo que concuerda perfectamente con nuestro análisis por DRX.

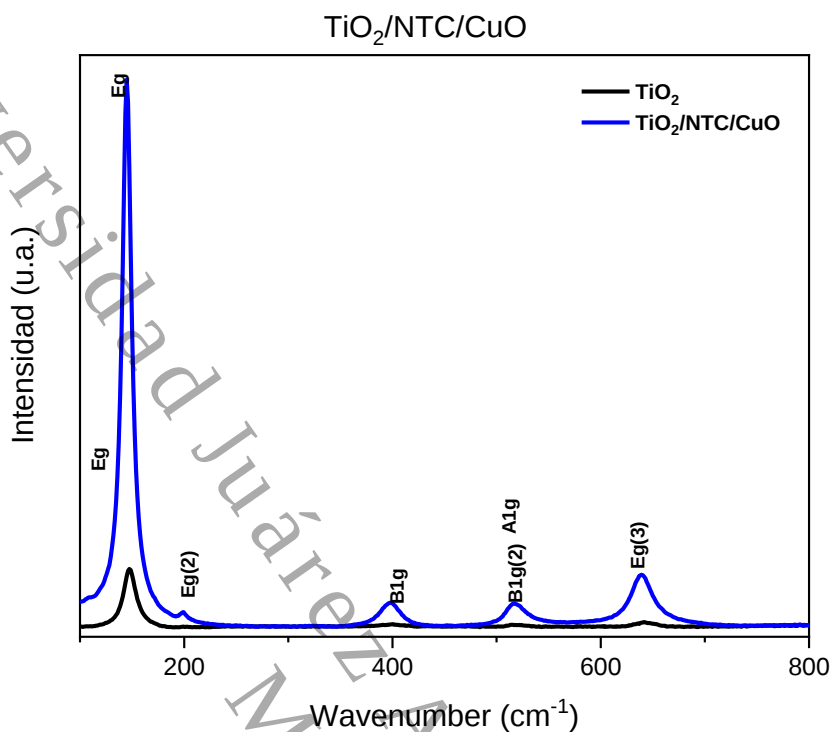


Figura 35: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

La espectroscopia Raman figura 36, en general, mostró desplazamientos para la fase anatasa tetragonal con cuatro modos activos visibles para todas las muestras, al aumentar la concentración de Cu los datos Raman también mostraron un pequeño desplazamiento hacia el azul en el modo vibracional principal Eg (causado por las vibraciones simétricas O-Ti-O en el TiO_2 e indica el tamaño de la celda unitaria) de la anatasa. Esto indica una expansión de la celda unitaria de la anatasa y contrasta con los resultados de la DRX, en los que no se cambió. Esta discrepancia puede explicarse por el hecho que la espectroscopia Raman es más sensible a la superficie en comparación con la DRX. [71]

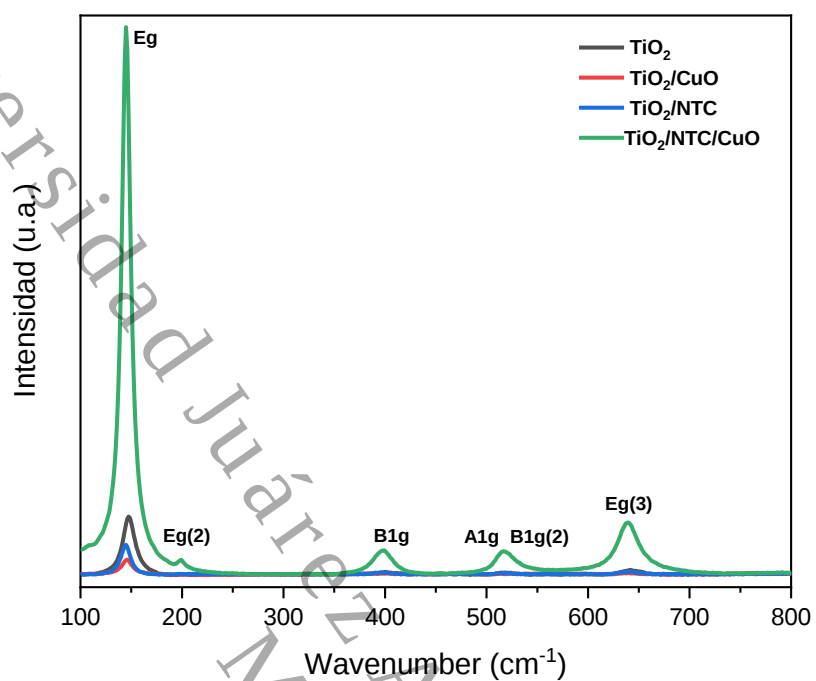


Figura 36: Los modos de vibración en el espectro Raman de TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

4.1.9. Evaluación fotoelectroquímica

Con un potenciostato galvanostato AUTOLAB PGSTAT80N se realizó evaluación fotoelectroquímica a las películas con agitación de la disolución y un voltaje aplicado de 1 Volts durante 300 segundos con iluminación intermitente cada 10 segundos utilizando una lámpara de halógeno de 300 W OSRAM J338 emitiendo una radiación con longitud de onda en la región Uv y visible (280-500 nm), este tipo de técnicas es utilizado para obtener información respecto a la cinética de los procesos de recombinación y la transferencia de carga en las interfaces.

En la figura 37 se muestran los resultados correspondientes al TiO_2 y TiO_2/CuO indicando el comportamiento de las películas al ser expuestas a la luz y a la ausencia de esta. Se observa una estabilidad con la presencia y ausencia de luz en la película de TiO_2 , notándose que, al encender la luz, éste reacciona rápidamente y al interrumpirle la luz éste regresa a su estado inicial manteniendo este comportamiento durante todo el experimento. Sin embargo, para la película TiO_2/CuO una tendencia decreciente en la corriente lo que indica inestabilidad en electrolitos acuosos. [72]

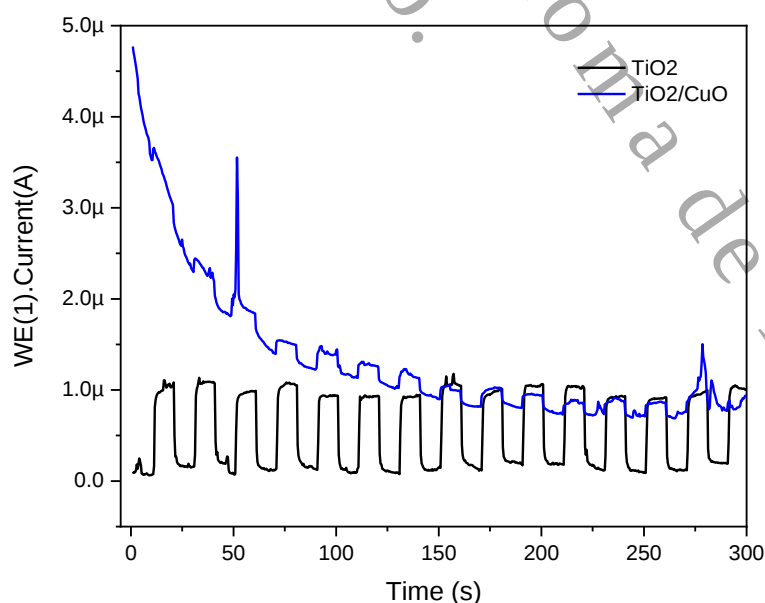


Figura 37: Cronoamperogramas del TiO_2 y TiO_2/CuO .

En la figura 38 a), se compara la fotosensibilidad de TiO_2/NTC respecto al TiO_2 , se observa un lapso de 80 segundos de estabilización de corriente, la película con contenido de NTC muestra mayor respuesta a la luz, indicando una mayor conductividad. Se observa que, al incidir la radiación de energía promueve la migración de electrones de la BV hacia la BC. [50] No obstante, en la figura 38 b) se observa una inestabilidad en la corriente.

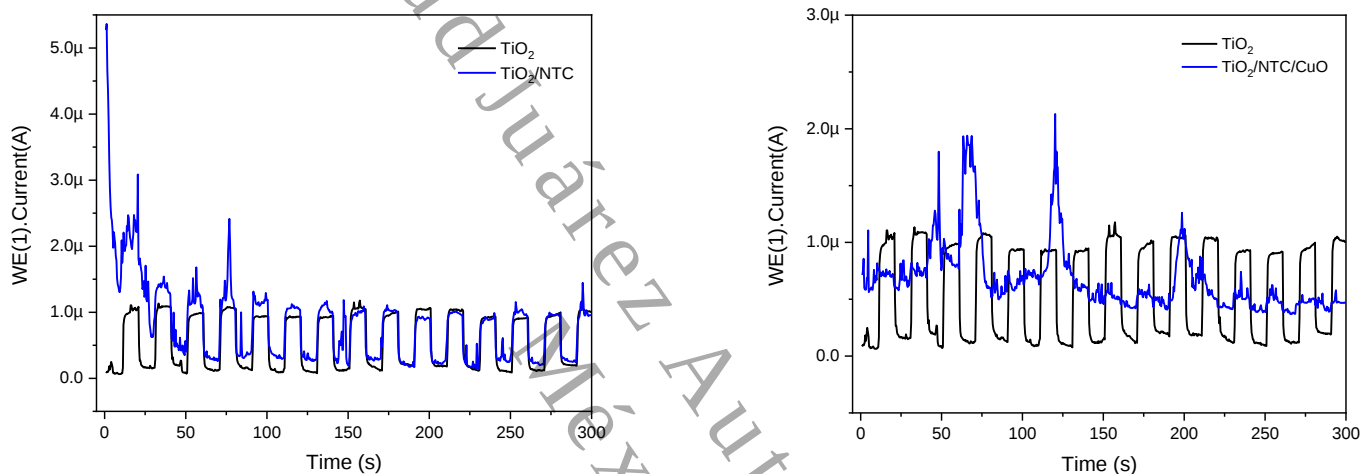


Figura 38: Cronoamperogramas de a) TiO_2 y TiO_2/NTC y b) TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$.

Con la información obtenida de cada medición se determinó la fotosensibilidad utilizando la ecuación (14), para las películas TiO_2 , TiO_2/CuO , TiO_2/NTC y $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ (tabla 11) en las que se obtuvieron $2.86\text{E}-01$, $1.99\text{E}-01$, 6.34 y 1.46 respectivamente, notándose con una mayor sensibilidad a la luz la película TiO_2/NTC incrementando la conductividad del TiO_2 .

$$S = \frac{I_{\text{luz}} - I_{\text{osc}}}{I_{\text{osc}}} \quad (14)$$

Donde:

S = Fotosensibilidad.

I_{luz} = Intensidad de corriente en la luz.

I_{osc} = Intensidad de corriente en la oscuridad.

Tabla 11: Cálculo de parámetros de fotosensibilidad.

Película	Intensidad luz	Intensidad oscuridad	Fotosensibilidad
TiO ₂	1.10E-06	8.52E-07	2.86E-01
TiO ₂ /CuO	1.47E-06	1.23E-06	1.99E-01
TiO ₂ /NTC	1.88E-06	2.56E-07	6.34E+00
TiO ₂ /NTC/CuO	1.93E-06	7.86E-07	1.46E+00

4.2. Actividad fotocatalítica

4.2.1. Actividad fotocatalítica con luz UV

Con un foto-reactor tubular con una lámpara tubular fluorescente lineal T5 de 14 W comercial de luz blanca se llevó a cabo la fotólisis y la evaluación fotocatalítica de las películas en solución de azul de metileno (cloruro de metiltionina) con concentración de 1ppm, tomando alícuotas cada 30 minutos durante 4 hrs; midiendo la absorbancia de radiación a los 664nm de longitud de onda, seleccionando esta región por ser la de mayor absorción, siendo demostrados por Amaya et al. (2023) en la publicación su artículo Practical demonstration of the importance of wavelength in Ultraviolet Visible spectroscopy. [73]

Para determinar el efecto de la adsorción-desorción del fotocatalizador y de la fotoirradiación, se realizaron dos tipos de experimentos, uno en ausencia de luz con cada película (figura 39 a), obteniendo los siguientes valores máximos de 40, 33, 17 y 17% para las películas TiO₂, TiO₂/CuO, TiO₂/NTC y TiO₂/NTC/CuO respectivamente, y otro en ausencia de las películas (figura 39 b), solamente con irradiación de luz con una lámpara tubular fluorescente lineal T5 de 14 W comercial de luz blanca, mostrando una degradación de un 25% en el pico máximo 664 nm de longitud de onda.

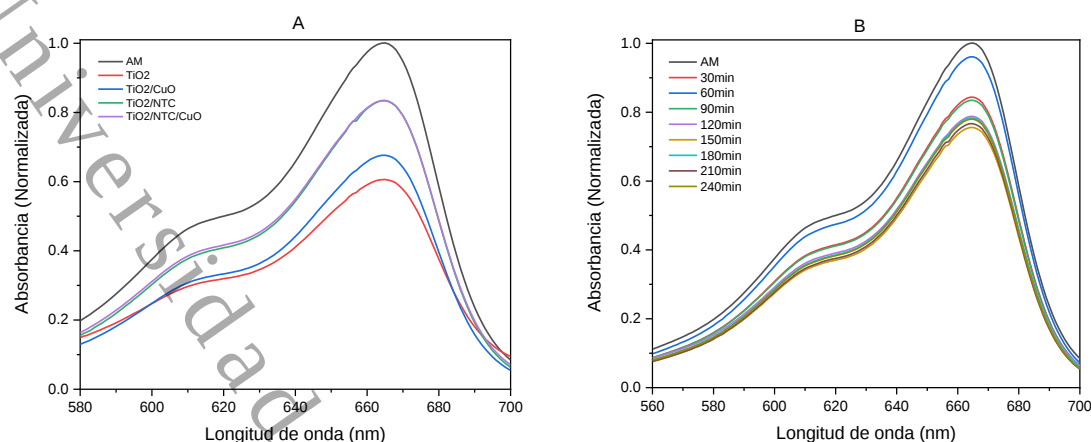


Figura 39: a) Adsorción-desorción y b) fotólisis de TiO₂, TiO₂/CuO, TiO₂/NTC y TiO₂/NTC/CuO.

Se realizó proceso fotocatalítico con películas de TiO₂, TiO₂/CuO, TiO₂/NTC y TiO₂/NTC/CuO, en las que se determinó un porcentaje de degradación de hasta un 31, 22, 43 y 7%, respectivamente. Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro Uv – Vis marca Agilent 8453 con intervalo de 190 – 1100 nm. En la figura 40, se presentan los resultados de la película de TiO₂, con borde de mayor absorción a los 664 nm con un porcentaje máximo de degradación de 68% respecto a la concentración inicial. De los cuales, de acuerdo a los resultados obtenidos en la absorción de las películas y la fotólisis del AM, se infiere que el proceso de degradación de la película de TiO₂, es de aproximadamente un 31%. Al incidir la adsorción de fotones de luz UV en la superficie del semiconductor siendo superior esta energía a la correspondiente brecha prohibida del TiO₂ generando el par electrones (e⁻) hueco (h⁺). Estos agujeros fotogenerados son capaces de oxidar el colorante, directamente o indirectamente, a través de la generación de radicales OH⁻ adsorbidos. [74]

Mismo procedimiento empleado para la degradación del AM con la película TiO₂/CuO, descartando la fotólisis y absorción de la película, se registra una degradación de 22% (figura 41), siendo este un porcentaje menor que el TiO₂.

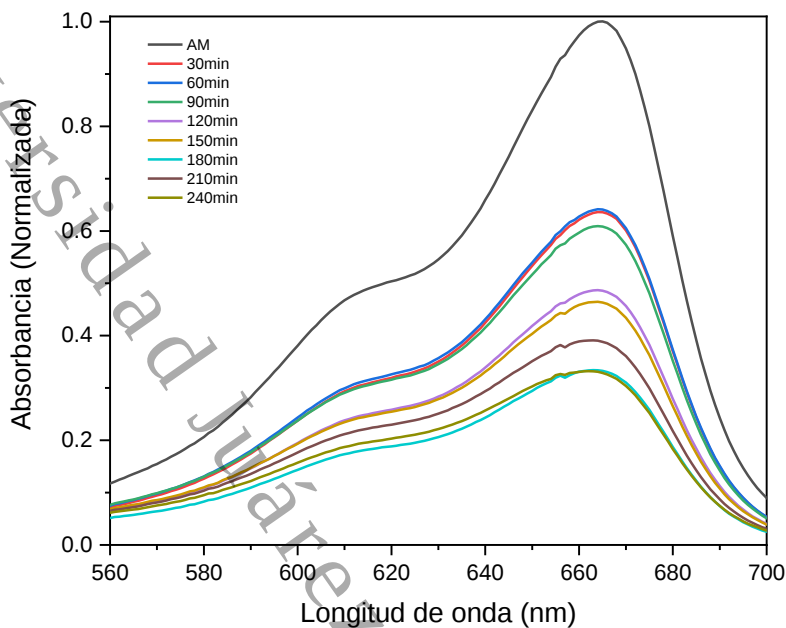


Figura 40: Espectros de degradación de la película de TiO_2 de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.

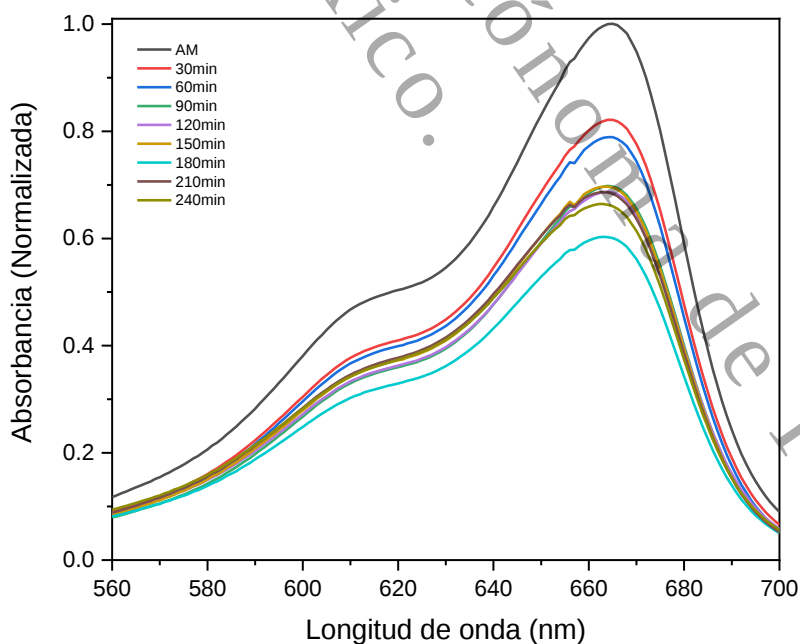


Figura 41: Espectros de degradación de la película de TiO_2/CuO de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.

Se registraron los espectros de absorción UV-Vis de la película de TiO_2/NTC mostrados en figura 42, identificando un borde de mayor absorción en los 664 nm, de los espectros obtenidos, presentando una degradación de 68% para el compuesto TiO_2/NTC (ver figura 42), de los cuales debido a la acción de la luz UV la molécula de AM sufre una descomposición (ver figura 39 b) y a la capacidad de absorción de la película, se estima que la degradación del AM con la película TiO_2/NTC es 43%. En los espectros de absorción mostrados en la figura 43, para las películas $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$, descartando la fotólisis y absorción de las películas se logra determinar que con la irradiación de luz UV las películas presentan un porcentaje de degradación de 7%.

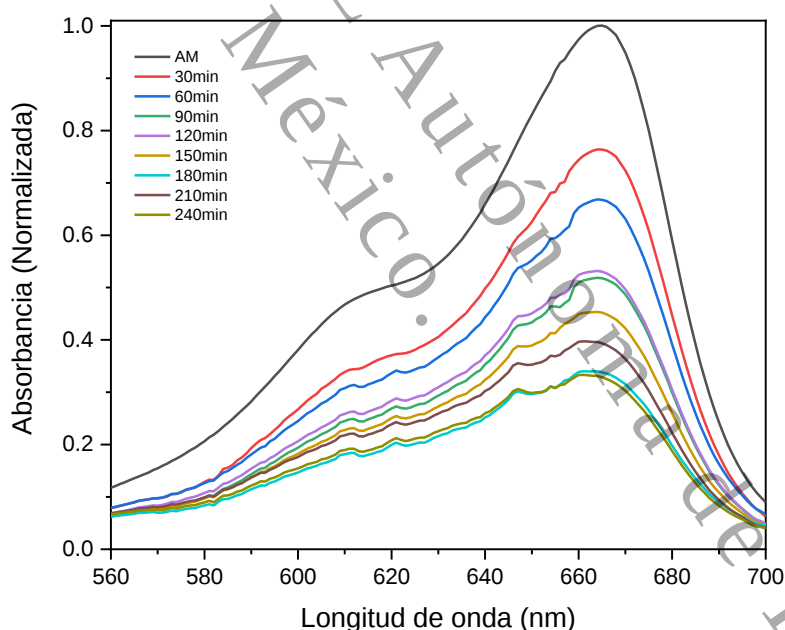


Figura 42: Espectros de degradación de la película de TiO_2/NTC de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.

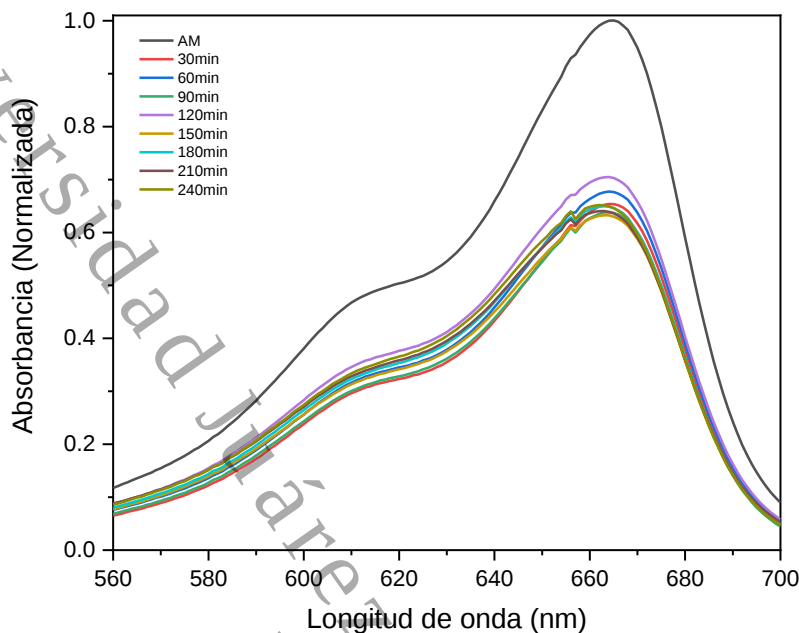


Figura 43: Espectros de degradación de la película de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ de 4 capas con un borde mayor absorción a los 664 nm a 1 ppm de azul de metileno.

Este trabajo experimental reveló que el proceso de fotodegradación se basa en el mecanismo de incorporación de carga predominantemente. Indicando así que, el colorante azul de metileno (AM) es excitado por la irradiación de luz, estos electrones excitados se introducen desde el AM a la BC del cristalito del compuesto. Este proceso disminuye la tasa de recombinación de los portadores de carga en el AM y aumenta el tiempo de vida de los portadores de carga. Los electrones introducidos en la BC del TiO_2 reaccionan con el oxígeno disuelto (O_2) en el medio acuoso. Posteriormente, el oxígeno disuelto forma a su vez radicales superóxido y OH. Estas son las especies activas que degradan el colorante. [65]

En la figura 44 se realizó un análisis comparativo de las diferentes películas, en las cuales se puede apreciar que entre las películas delgadas de TiO_2 y las películas con impurificaciones de Cu y NTC, las películas de TiO_2 y TiO_2/NTC tienen una mayor actividad fotocatalítica debido a la disminución de su energía

de banda prohibida, al efecto de absorción de electrones fotoinducido por los NTC y a la reducción de la tasa de recombinación electrón-hueco en su superficie. [62]

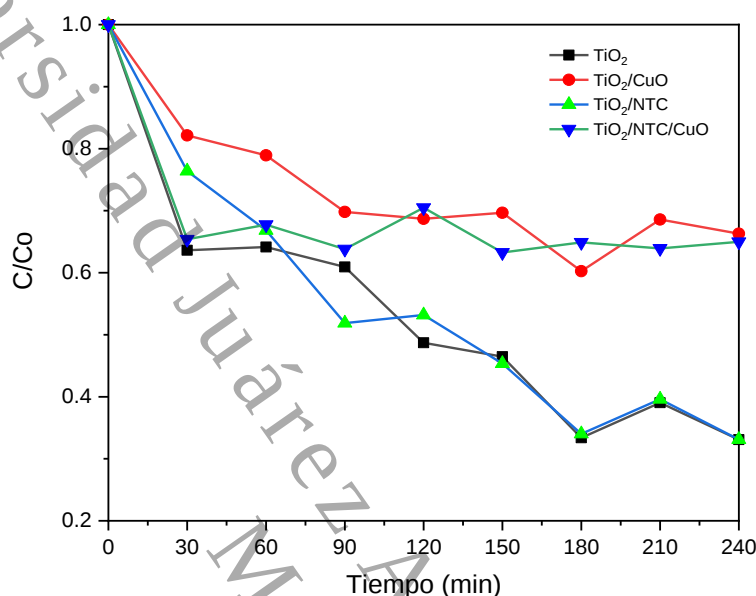


Figura 44: Comparativos de espectros de degradación de las películas TiO₂, TiO₂/CuO, TiO₂/NTC y TiO₂/NTC/CuO en azul de metileno.

4.2.2. Actividad fotocatalítica luz visible

Utilizando un equipo simulador luz visible modelo Sciencetech SS0.5kW-1.6kW se realizó la evaluación fotocatalítica y fotólisis en régimen estático utilizando las películas en solución de azul de metileno con concentración de 1ppm, tomando alícuotas cada 30 minutos durante 4 hrs; midiendo la absorbancia a los 664nm de longitud de onda de cada una de ellas. En ausencia de las películas, se determinó la influencia que tiene la radiación visible en el proceso de degradación de la solución mostrando una degradación de un 32% en el pico máximo 664 nm de longitud de onda.

Con un espectrofotómetro Uv – Vis marca Agilent 8453 con intervalo de 190 – 1100 nm se realizaron las mediciones. En la figura 45, se presentan los resultados de la película de TiO₂, con borde de mayor absorción a los 664 nm, se observa

una disminución en la absorción inicial hasta un 72% del AM, esto atribuido a la absorción característica del material, y a la irradiación de luz visible contribuyendo con esta reducción.

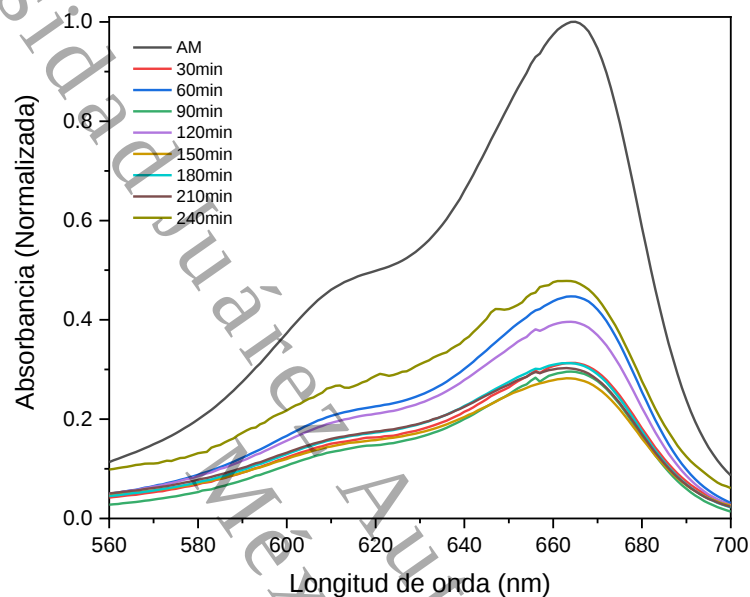


Figura 45: Espectros de degradación de la película de TiO_2 con un borde de absorción a los 664 nm.

Utilizando el mismo procedimiento empleado para la degradación del azul de metileno con la película TiO_2/CuO , en la figura 46, se observa un lapso de estabilización durante los primeros 30 min. En los cuales el material absorbe hasta un 20% de absorción, posteriormente, transcurrido este periodo se observa una disminución en la absorción de 27%, esto atribuido al proceso fotocatalítico y fotólisis de la película. En general, presenta un porcentaje menor en la disminución de la absorción, esto infiere que el proceso de recombinación del par electrón-hueco aumente con el incremento de la cantidad de carga de Cu porque la banda de conducción de $(\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O})$ es inferior a la de TiO_2 . Por lo que, los electrones excitados en el TiO_2 tenderán a transferirse al CuO en lugar de permanecer en el TiO_2 para recombinarse con los huecos [5]

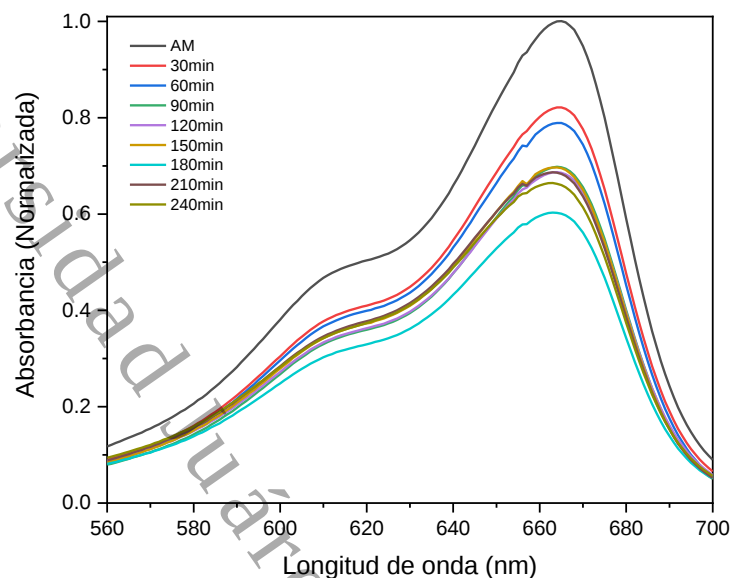


Figura 46: Espectros de degradación de la película de TiO_2/CuO con un borde de absorción a los 664 nm.

La figura 47 muestra el comportamiento de la evaluación fotocatalítica de la película de TiO_2/NTC evidenciando una eficiencia de degradación máxima de 77% en la longitud de onda de 664 nm en un tiempo de 240 minutos. De los cuales, como se demostró anteriormente (ver figura 39 a) la película absorbe un aproximado de 17% del total en la degradación del contaminante, por lo que se le atribuye este comportamiento a la incorporación de los NTC, que actúan como centro trampa de electrones para retardar la tasa de recombinación de pares electrón-hueco. [62]

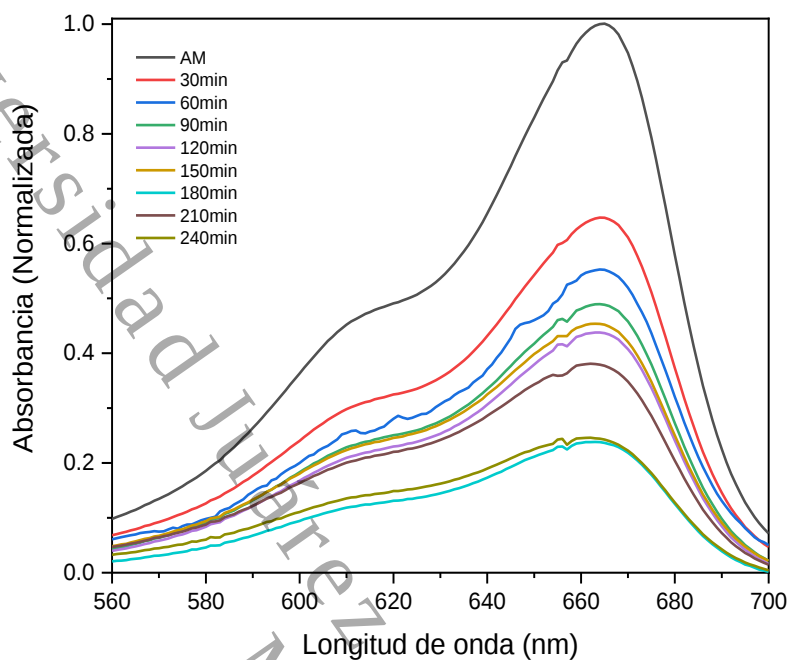


Figura 47: Espectros de degradación de la película de TiO_2/NTC con un borde de absorción a los 664 nm.

Bajo las mismas condiciones de operación mencionada anteriormente, en la figura 48, muestra la degradación fotocatalítica de la película fina de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$. Se observa un periodo de estabilización de 30 min en el cual la película adquiere una estabilización en la absorción. Posteriormente, se puede apreciar una degradación del contaminante AM de un 26% aproximadamente.

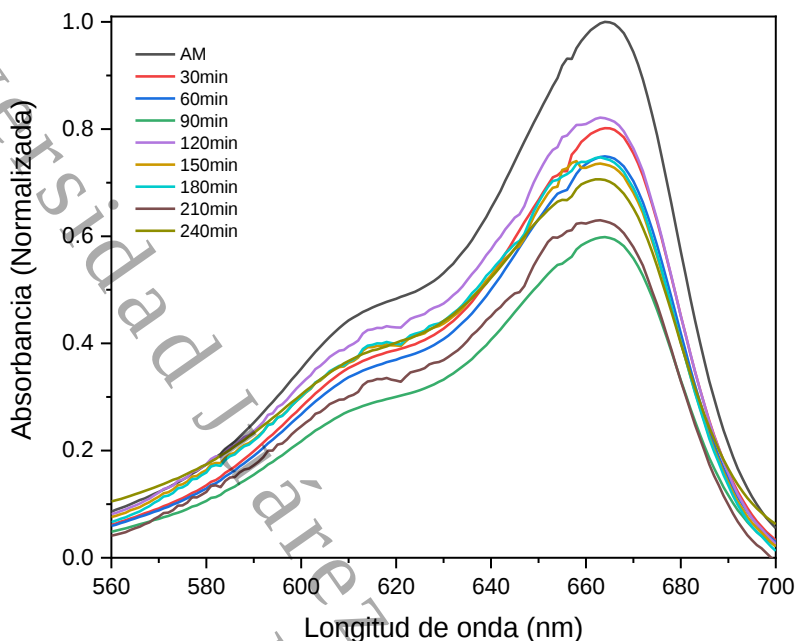


Figura 48: Espectros de degradación de la película de $\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$ con un borde de absorción a los 664 nm.

A continuación, en la tabla 12, se presenta una comparación de los porcentajes de degradación obtenidos en la fotocatalisis con irradiación UV y luz visible, sombreando el valor con mayor porcentaje de degradación. Mismos que se pueden observar en la figura 49, mostrando el porcentaje de degradación del AM en función del tiempo de reacción de los fotocatalizadores en forma de películas utilizados.

Tabla 12: Porcentajes de degradación fotocatalítica.

Película	Fotocatalisis	
	UV (%)	Luz visible (%)
TiO_2	31	48
TiO_2/NTC	22	27
TiO_2/CuO	43	57
$\text{TiO}_2/\text{NTC}/\text{CuO}$	7	26

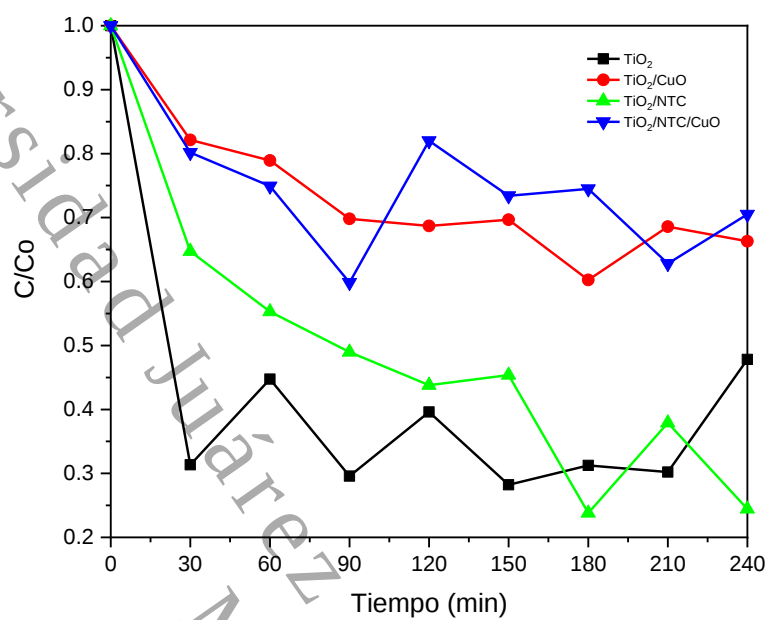


Figura 49: Espectros de degradación del AM en función del tiempo de reacción de los fotocatalizadores en forma de películas.

Capítulo 5. Conclusión

- Las películas de TiO_2/NTC tienen una mayor actividad fotocatalítica debido a la disminución de su energía de banda prohibida, al efecto de absorción de electrones fotoinducido por los NTC y a la reducción de la tasa de recombinación electrón-hueco en su superficie.
- Con la incorporación de NTC Y CuO al TiO_2 , provoca una reducción en la brecha de energía.
- Se demostró que las películas delgadas de TiO_2 dopadas con diferentes concentraciones de Cu cultivadas con éxito sobre un sustrato de vidrio mediante recubrimiento por inmersión sol-gel disminuyó la actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 puro, atribuido a la formación de fases (CuO , Cu_2O) que actúan como impulsor en la recombinación de pares electrón-hueco.
- Los resultados de UV Vis, comparando con los obtenidos por DRX, confirman que al incorporarle Cu al TiO_2 , funge como reductor de tamaño de cristal por lo que este se ve reducido, a tal grado que genera efecto plasmón superficial en la transmitancias UV Vis.

Discusión

Las películas presentan diferentes porcentajes de absorción del contaminante AM, las cuales influyen en los resultados de la degradación del AM. Aunado a esta particularidad, se contempla la acción de la irradiación de la luz UV y visible las cuales influyen al presentar cierto grado de degradación.

Referencias bibliográficas

- [1] UNESCO, «Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017: Aguas residuales, el recurso desaprovechado.,» 2017.
- [2] Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), «Calidad del agua en México,» 2023. [En línea]. Available: <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>. [Último acceso: 2023].
- [3] U. I. Gaya, «Principles of Heterogeneous Photocatalysis. In: Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids.,» *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, pp. 1-41, 2014.
- [4] M. C. Nevárez-Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. J. Q. Quiroz Chávez y u. Ohtani, «Photocatalysis: beginning, present and trends through TiO₂,» *Avances en química*, vol. 12, pp. 45-59, 2017.
- [5] F.Bensouici, M.Bououdina, A. R. M. A. T. S. y W. , «Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO₂ thin films,» *Applied Surface Science*, vol. 395, pp. 110-116, 2017.
- [6] Y. M. D. Trung Tri Trinh, D. C. W. Khanitchaidecha y A. Nakaruk, «Decomposition of dye pigment via photocatalysis process using CuO-TiO₂ nanocomposite,» *Materials today: proceedings*, vol. 47, nº 12, pp. 3441-3444, 2021.
- [7] S. Tirado Guerra, U. Giles Sánchez y M. A. Valenzuela Zapata, «Tecnología de compositos de TiO₂/CuO en película delgada,» 2020.
- [8] Lixin Song, Piaopiao Chen, Zhaowu L, Pingfan Du, Yefeng Yang, Ni Li y Jie Xiong, «Flexible carbon nanotubes/TiO₂/C nanofibrous film as counter electrode of,» *Thin Solid Films*, vol. 711, 1 10 2020.
- [9] W. Yuping, Z. Zhonghua, T. Yongfeng, K. Wang, M. Huang, Y. Huang y S. Shen, «A transparent CNTs/TiO₂ composite film with superhydrophobic and photocatalytic functions self-assembled by liquid-phase deposition,» *Materials Chemistry and Physics*, Vols. %1 de %2149-150, pp. 522-529, Noviembre 2014.

- [10] R. Camarillo, V. Rodríguez, F. Martínez, C. Jiménez y J. Rincón, «CO₂ photocatalytic reduction with CNT/TiO₂ based nanocomposites prepared by high-pressure technology,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 163, 1 Septiembre 2020.
- [11] S. Zhang, X. Wen, M. Long, J. Xi, J. Hu y A. Tang, «Fabrication of CuO/Cu/TiO₂ nanotube arrays modified electrode for detection of formaldehyde,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 829, 2020.
- [12] L. Xiang, C. Shengsheng, Q. Manman, S. Zijun y D. Pingwu, «In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions,» *Chemical Communications*, nº 52, pp. 5546-5549, 2016.
- [13] R. N. Lakshmana, S. M.V., S. S.C. y G. N. , «One-pot synthesis of Cu–TiO₂/CuO nanocomposite: Application to photocatalysis for enhanced H₂ production, dye degradation & detoxification of Cr (VI),» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 7813-7828, 2020.
- [14] Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C. (FCEA), «<https://agua.org.mx>,» 2017. [En línea]. Available: <https://agua.org.mx/agua-contaminacion-en-mexico/>.
- [15] Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental, A.C. (FCEA), «[Agua.org.mx](https://agua.org.mx),» [En línea]. Available: <https://agua.org.mx/contaminacion-del-agua/>.
- [16] D. Fúquene, A. Yate-Segura, A. Pérez Giraldo, D. Duque Chaves, J. S. Chiriví Salomón, C. Valderrama López y V. Forero Ausique, «Tratamiento de aguas residuales,» *Libros Universidad Nacional Abierta Y a Distancia*, vol. Capítulo 8, pp. 146-171, 2019.
- [17] L. Rodríguez de Jorge, «Smart Water Summit 2023,» 15 12 2020. [En línea]. Available: <https://www.iagua.es/blogs/lander-rodriguez-jorge/proceso-tratamiento-aguas-residuales-y-eliminacion-contaminantes>.
- [18] M. Rodríguez Peña y C. E. Barrera Díaz, «Proceso de oxidación avanzada en el tratamiento de agua,» *Instituto Literario núm. 100 Ote*, 2020.
- [19] S. Chiva Vicent, J. G. Berlanga Clavijo, R. Martínez Cuenca y J. Climent Agustina, «Proceso de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua,» *Col·lecció: Càtedra FACSA de Innovació en el Ciclo Integral del Agua*.

- [20] X. Huiling, L. Chengwei, Y. Guoying, S. Zhiang, J. Chenxi, H. Wenzhi, X. Jingcheng y L. Guangming, «A review of microwave-assisted advanced oxidation processes for wastewater treatment,» *Chemosphere*, vol. 288, Agosto 2021.
- [21] X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litte, «Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,» *Red CYTED VIII-G*, 2013.
- [22] M. Á. López Ramírez, O. P. Castellanos Onorio y F. Lango Reynoso, «Advanced Oxidation as an Alternative Treatment for Wastewater. A Review,» *Enfoque UTE*, vol. 12, nº 4, pp. 76-87, 2021.
- [23] Thania E. Félix-Cañedo, Juan C. Durán-Álvarez y Blanca Jiménez-Cisneros, «The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources,» *Science of The Total Environment*, Vols. %1 de %2454-455, pp. 209-118.
- [24] P. Gupta y V. Rathore, «Study of TiO₂ material: A photocatalyst for contrary pollutants,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, nº 2, pp. 1345-1352, 2021.
- [25] J. Leguizamón, C. Quiñones y H. Espinosa, «TiO₂ photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic water pollutants,» *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, vol. 3, nº 2, pp. 185-190, 2010.
- [26] L. P. Domínguez-Jaimes, E. I. Cedillo-González, E. Luévano-Hipólito, J. D. Acuña-Bedoya y J. M. Hernández-López, «Degradation of primary nanoplastics by photocatalysis using different anodized TiO₂ structures,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 413, 2021.
- [27] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-gel science -The physics and chemistry of sol-gel processing*, i. Academic pree, Ed., San Diego, CA 92101, 1990.
- [28] J. Alvarado Rivera, «Procesamiento y caracterización de recubrimientos híbridos cerámico-polímero,» *Lineas de investigación en materiales híbridos*.
- [29] J. H. Bautista Ruiz, C. A. Ortiz Otárola y B. C. Parada Albarracín, *Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas*, Tunja, Boyacá - Colombia: Jotamar Ltda., 2008.

- [30] L. Arun, C. Karthikeyan, D. Philip y C. Unni, «Optical, magnetic, electrical, and chemo-catalytic properties of bio-synthesized CuO/NiO nanocomposites,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 136, nº 109155, 2019.
- [31] A. Sabirin Zoolfakar, R. Abdul Rani, A. J. Morfa, A. P. O'Mullane y K. Kalantar-zadeh, «Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications,» *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 27, pp. 5237 - 5454, 2014.
- [32] J. A. Pérez, L. P. Vera y H. Riascos, «Spectroscopic Analysis of Copper Oxide Thin Films and Plasma Produced by Pulsed Laser Deposition,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 45, nº 2, 2013.
- [33] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, nº 354, pp. 56-58, 1991.
- [34] J. A. Jiménez-Rodríguez, V. Arana-Sosa y A. Franco, «Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicos por el método de depósito químico de vapores: no todos los nanotubos son iguales,» *Mundo nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, vol. 10, 2017.
- [35] M. L. Andrade Cuel, L. I. López López y A. Sáenz Calindo, «Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas,» *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, vol. 43, pp. 9-18., 2012.
- [36] Y. Chen, J. Qian, N. Wang, J. Xing y L. Liu, «In-situ synthesis of CNT/TiO₂ heterojunction nanocomposite and its efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B dye,» *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 119, nº 108071, 2020.
- [37] P. Corio, K. C. Silva, N. A. Soares, F. Inoue y J. J. Santos, «Probing the chemical interaction between different carbon allotropes oxides and titanium dioxide nanoparticles by Raman spectroscopy,» *Chemical Physics Letters*, vol. 723, pp. 96-101, 2019.
- [38] I. C. Castellanos Cuéllar, J. R. Velandia Cabra, M. A. Gonzalez Curbelo y D. A. Varela Martinez, Aplicaciones y generalidades de un espectrofotómetro UV-VIS UV-1800 de Shimadzu, Bogotá, Colombia.: Gerente de Investigaciones, 2018.

- [39] W. Moebs, S. J. Ling y J. Sanny, Física Universitaria Volumen 2, vol. 2, Houston, Texas: OpenStax, 17 nov 2021.
- [40] J. L. Mórán López y J. L. Rodríguez López, «Los materiales nanoestructurados,» de *Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*, México, 2013, pp. 75-76.
- [41] M. Ipohorski y P. B. Bozzano, «Microscopia Electrónica de Barrido en la caracterización de materiales,» *Revista Cel*, vol. 3, 2013.
- [42] John Wiley & Sons, Materials science and engineering. An introduction, 3a ed., vol. 1, New York U.S.A.: Reverté, S.A..
- [43] J. Arenas Alatorre y Gonzalo González, «La cristalografía con electrones,» *Materiales Avanzados*, nº 23, 2015.
- [44] H. A. Calderón, «Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo,» *Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, vol. 13, nº 25, pp. 133-156, 2020.
- [45] G. Pérez, «Espectrometría.com,» [En línea]. Available: https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman. [Último acceso: 05 05 2022].
- [46] P. J. L. Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition), Second Edition ed., Solvay, Stamford, CT, United States, 2018.
- [47] Pérez Pueyo, Rosanna, «Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos,» *Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions*.
- [48] A. Rodríguez-Meza y J. L. Cervantes-Co, «El efecto fotoeléctrico,» *CIENCIA ergo-sum, Revista Científica Multidisciplinaria de Prospectiva* 2006, vol. 13, nº 3, pp. 303-311, 2006.
- [49] D. Benítez-Fernández, J. E. Vilasó-Cadre, M. d. I. Á. Arada-Pérez, J. Arce-Castro y H. Rodríguez-de la Rosa, «Voltammetric method for cadmium analysis in wastewater,» *Revista Cubana de Química*, vol. 33, nº 3, pp. 415-436, 2021.

- [50] D. Leon, D. Torres, A. Maimone, F. M. Cabrerizo, L. Madriz y R. Vargas, «Photoelectrochemistry in nanostructured systems: a discussion from their natural limitations,» *Revista infoANALÍTICA*, nº 1, pp. 51-76, 2021.
- [51] R. Sonawane y M. Dongare, «Sol–gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 243, pp. 68-76, 2006.
- [52] D. Komaraiah, E. Radha, J. Sivakumar, M. Ramana Reddy y R. Sayanna, «Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by sol-gel spin coating,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 17, 2019.
- [53] M. Ben Karoui, Z. Kaddachi y R. Gharbi, «Optical properties of nanostructured TiO₂ thin films,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 596, 2015.
- [54] M. Hadi, Shinen, S. A. AlSaati y F. Z. Razooqi, «Preparation of high transmittance TiO₂ thin films by sol-gel technique as antireflection coating,» *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1032, 2018.
- [55] D. Komaraiah, E. Radha, J. Sivakumar, M. Ramana Reddy y R. Sayanna, «Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by sol-gel spin coating,» *Surfaces and Interfaces*, vol. 17, 2019.
- [56] DurgamKomaraiah, E. Radha, J. James, N. Kalarikkal, J. Sivakumar, M. Ramana Reddy y R. Sayanna, «Effect of particle size and dopant concentration on the Raman and the photoluminescence spectra of TiO₂:Eu³⁺ nanophosphor thin films,» *Journal of Luminescence*, vol. 211, pp. 320-333, 2019.
- [57] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive y A. H. Creus, «Metalic nanoparticles and surface plasmons: a deep relationship,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, nº 2, pp. 67-78, 2012.
- [58] F. Javed, S. Javed, M. Mujahid, F. Ul-inam y A. SaleemBhatti, «Modified optical characteristics of TiO₂/Au/TiO₂ thin composite films,» *Ceramics International*, vol. 45, pp. 22336-22343, 2019.
- [59] S. Veziroglu, M. Ullrich, M. Hussain, J. Drewes, J. Shondo, T. Strunskus, J. Adam, F. Faupel y O. CenkAktas, «Plasmonic and non-plasmonic

- contributions on photocatalytic activity of Au-TiO₂ thin film under mixed UV-visible light,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 389, 2020.
- [60] J. Rivera Esteban y C. Aldama Reyna, «Efecto de post irradiación láser pulsada en función del plasmón en los coloides con nanopartículas de oro,» *Tayacaja*, vol. 2, nº 2, 2019.
- [61] T. TAŃSKI, W. MATYSIAK, D. KOSMALSKA y A. LUBOS, «Influence of calcination temperature on optical and structural properties of TiO₂ thin films prepared by means of sol-gel and spin coating,» *Technical sciences*, vol. 66, 2018.
- [62] D. RaniSarker, M. NizamUddin, MdElias, Z. Rahman y R. KumarPaul, «P-doped TiO₂-MWCNTs nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity under visible light exposure,» *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 6, nº 100364, 2021.
- [63] R. O. Verde Vera, O. E. Tang Cruz, J. M. Pesantes Rojas, E. I. Cisneros Tarmeño, J. A. Arakaki Kiyán, H. O. Cortez Gutierrez y M. M. Cortez Gutierrez, «Structural and optical characterization of titanium dioxide thin films deposited by pyrolytic sputtering,» *South Florida Journal of Development*, vol. 2, nº 2, pp. 2141-2155, 2021.
- [64] U. Caligulu, N. Darcan y H. Kejanli, «Surface morphology and optical properties of Ca and Mn doped TiO₂ nano-structured thin films,» *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 24, pp. 1292-1300, 2021.
- [65] P. Sangeetha, S. Jayapandi, C. Saranya y V. Ramakrishnan, «Phonon confinement and size effect in Raman spectra of TiO₂ nanocrystal towards Photocatalysis Application,» *Journal of the Australian Ceramic Society*, nº 57, p. 533–541, 2021.
- [66] K. Benzouai, M. Mahtali, Z. Daas y A. Bouabellou, «Influence of cobalt doping level for distinct numbers of dipping with heat-treatment temperature on dip-coated TiO₂ thin films elaborated via sol-gel technique on structural optical and electrical characterizations,» *Optik*, vol. 229, nº 166270, 2021.
- [67] U. Caligulu, N. Darcan y H. Kejanli, «Surface morphology and optical properties of Ca and Mn doped TiO₂ nano-structured thin films,» *Engineering Science and Technology, an International Journal*, vol. 24, pp. 1292-1300, 2021.

- [68] R. M. Woo-Garcia, L. García-González, P. Argüelles-Lucho, C. GuarnerosAguilar, B. Cervantes, A. L. Herrera-May y F. López-Huerta, «Synthesis and Characterization of Thin TiO₂ Films Using the Sol-gel dip Coating Method,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, nº 908, 2020.
- [69] M. Muscetta, R. Andreozzi, L. Clarizia, I. Somma y R. Marotta, «Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: A mini-review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 28531-28552, 2020.
- [70] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk y R. Kalenczuk, «Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy,» *Materials Science-Poland*, vol. 26, nº 2, pp. 70-310, 2008.
- [71] A. M. Alotaibi, B. A. D. Williamson, S. Sathasivam, A. Kafizas, M. Alqahtani, C. Sotelo-Vazquez, J. Buckeridge, J. Wu, S. P. Nair, D. O. Scanlon y I. P. Parkin, «Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Ability of Cu-Doped Anatase TiO₂ Thin Films: Theory and Experiment,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, p. 15348–15361, 2020.
- [72] J. S. H. K. S. Toupin, «CuO photoelectrodes synthesized by the sol–gel method for water splitting,» *J Sol-Gel Sci Technol*, nº 89, p. 255–263, 2019.
- [73] Á. A. Amaya Vesga, A. C. Carvajal Grimaldos, R. A. Gómez Tarazona y Y. R. Mendoza Castellanos, «Practical demonstration of the importance of wavelength in Ultraviolet Visible spectroscopy,» *Educación Química*, vol. 34, nº 2, 2023.
- [74] S. Tuckute, S. Varnagiris, M. Urbonavicius, M. Lelis y S. Sakalauskaite, «Tailoring of TiO₂ film crystal texture for higher photocatalysis efficiency,» *Applied Surface Science*, vol. 489, pp. 576-583, 2019.
- [75] J. C. Morales Gomero, A. Corzo Lucioni, H. Alarcón Caveró y D. Lazo Hoyos, «Síntesis y caracterización de películas de (WO₃)_n vía sol-gel mediante técnica de recubrimiento por inmersión,» *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 83, nº 4, 2017.
- [76] M. Z., G. Gordillo y C. Ventura D'Alkaine, «Técnicas de electroanalítica de superficie utilizadas para el cincado en medio ácido,» Buenos Aires, Argentina, 2017.

- [77] M. Mukul, N. Devi, S. Sharma, S. Tripathi y M. Rani, «Synthesis and study of TiO₂/CuO core shell nanoparticles for photovoltaic applications,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 28, nº 3, pp. 1382-1385, 2020.
- [78] Z. B. M. K. E. G. A. Z.-G. M. J. M. Z. A. Z.-J. K. S.-C. T. J. Adam Kubiak, «Microwave-assisted synthesis of a TiO₂-CuO heterojunction with enhanced photocatalytic activity against tetracycline,» *Applied Surface Science*, vol. 520, p. 146344, 2020.
- [79] M. P. de la Flor, R. Camarillo, F. Martínez, C. Jimenez, R. Quiles y J. Rincon, «Synthesis and characterization of bimetallic TiO₂/CNT/Pd-Cu for efficient remediation of endocrine disruptors under solar light,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, 2022.
- [80] A. García y K. Kikut Cruz, «Atomic force microscopy as a tool in asphalt research,» *Infraestructura Vial*, vol. 22, nº 40, pp. 20-27, 2020.
- [81] Loría-Salazar, Luis Guillermo, Aguiar-Moya, José Pablo y Salazar-Delgado, Jorge, «Respuesta micromecánica del asfalto mediante AFM,» *Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales*, 2017.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Gerardo Jimenez Bolaina.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:584705227

Fecha de entrega

29 abr 2026, 5:28 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

29 abr 2026, 5:44 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Gerardo Jimenez Bolaina.pdf

Tamaño del archivo

6.5 MB

100 páginas

16.249 palabras

111.180 caracteres

10% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 15 palabras)
- Abstract

Fuentes principales

- 10%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
241 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

- 10%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	librosaccesoabierto.uptc.edu.co	2%
2	Internet	erevistas.saber.ula.ve	<1%
3	Internet	repositorio.umsa.bo	<1%
4	Internet	pt.scribd.com	<1%
5	Internet	repositorio.unesum.edu.ec	<1%
6	Internet	repositorio.unicauca.edu.co:8080	<1%
7	Internet	1library.co	<1%
8	Internet	sedici.unlp.edu.ar	<1%
9	Internet	tesisdigitales.umich.mx	<1%
10	Internet	diposit.ub.edu	<1%
11	Internet	inis.iaea.org	<1%

12	Internet	unsdg.un.org	<1%
13	Internet	bibliotecadigital.udea.edu.co	<1%
14	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-11	<1%
15	Internet	es.scribd.com	<1%
16	Internet	hdl.handle.net	<1%
17	Internet	repositorioinstitucional.unison.mx	<1%
18	Internet	cideteq.repositorioinstitucional.mx	<1%
19	Internet	www.researchgate.net	<1%
20	Internet	doi.org	<1%
21	Internet	es.slideshare.net	<1%
22	Internet	www.coursehero.com	<1%
23	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
24	Internet	hemeroteca.unad.edu.co	<1%
25	Internet	www.scielo.org.mx	<1%

26 Internet

ri.ujat.mx

<1%

27 Internet

repositorio.unicach.mx

<1%

28 Internet

docplayer.es

<1%