UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZNO/Ti_3C_2 (MXENE) PARA SU APLICACIÓN COMO FOTOCATALIZADOR EN LA DEGRADACIÓN DE ANTIBIÓTICOS

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M.C. EDICSON MACEDONIO LÓPEZ ALEJANDRO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO

EN CODIRECCIÓN DE:

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

CUNDUACÁN, TABASCO, A SEPTIEMBRE DEL 2026

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, Tabasco el día 24 del mes de septiembre del año 2026, el que suscribe Edicson Macedonio López Alejandro, alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería con número de matrícula 222D20001, adscrito a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado de Doctor y titulada Síntesis y Caracterización de ZnO/Ti_3C_2 (MXene) para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de antibióticos, dirigida por la Dra. Lizeth Rojas Blanco y el Dr. Rafael Ramírez Bon.

DECLARO QUE:

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

Villahermosa, Tabasco a 24 de septiembre de 2026.

Edicson Macedonio López Alejandro

Nombre y Firma

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 21 de SEPTIEMBRE de 2026.
MEM/AP-DAIA/184/2026

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

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

"Síntesis y Caracterización de ZnO/Ti_3C_2 (MXene) para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de antibióticos"

Desarrollado por el MCI: **EDICSON MACEDONIO LÓPEZ ALEJANDRO,** del **Doctorado en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMITÉ SINODAL

DRA. EBELIA DEL ÁNGEL MERAZ
PRESIDENTE

DR. ERIK RAMÍREZ MORALES
SECRETARIO

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
VOCAL 1

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
VOCAL 2

DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ RIVERA
VOCAL 3

DR. ILDEFONSO ZAMUDIO TORRES
VOCAL 4

DR. JUAN GABRIEL ÁLVAREZ RAMÍREZ
VOCAL 5

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Carretera Cunduacán –Jalpa de Méndez, km 1, Col. La Esmeralda,
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
e-Mail: dirección.daia@ujat.mx

DIRECCIÓN

OFICIO: DAIA/DIR/1011/2026
FECHA: 22 de septiembre de 2026
ASUNTO: **Autorización de impresión definitiva**

MCI. EDICSON MACEDONIO LÓPEZ ALEJANDRO
PASANTE DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERIA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de TESIS denominado:

"Síntesis y Caracterización de ZnO/Ti_3C_2 (MXene) para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de antibióticos"

Para obtener el grado de **Doctorado en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Director de Tesis a la Dra. Lizeth Rojas Blanco y su Co-director el Dr. Rafael Ramírez Bon

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 / MCA'RACT

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P.86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6752
direccion.daia@ujat.mx

Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 24 de septiembre de 2026

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR y/o AUTORES en la producción, creación y/o realización de la obra denominada "Síntesis y Caracterización de ZnO/Ti_3C_2 (MXene) para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de antibióticos".

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

COLABORADORES

Edicson Macedonio López Alejandro

Dra. Lizeth Rojas Blanco

Dr. Rafael Ramírez Bon

TESTIGOS

Praxis Cortazar Jiménez

Ángeles De Jesús Alcoser Alejandro

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Dedicatoria

A mis padres por ser el pilar de mi vida, de mis estudios y mi esfuerzo

A Dios, por ser en quien encuentro las fuerzas cuando me faltan

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Agradecimientos

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a la División Académica de Ingeniería y Arquitectura por brindarme el acceso a sus aulas y laboratorios durante muchos años, desde mi formación en licenciatura a hasta el Doctorado.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por brindarme la beca de manutención durante los 4 años del doctorado.

Al Laboratorio de Semiconductores y sus miembros por abrirme sus puertas durante todos estos años y permitirme trabajar en sus instalaciones.

Al Dr. Erik Ramírez Morales y a la Dra. Lizeth Rojas Blanco, por guiarme en el trabajo de tesis, por ser parte del proceso en el que se logró su término, por sus consejos académicos, pero también personales.

Al Dr. Rafael Ramírez Bon del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) por su dirección en el proyecto, por recibirme en su laboratorio para realizar estancias académicas y por facilitar el acceso a técnicas de caracterización que aportaron en el desarrollo de este proyecto de tesis.

A los miembros del comité revisor, Dra. Ebelia del Ángel Meraz, Dra. Dora María Frías Marquez, Dr. Miguel Ángel Hernández Rivera, Dr. Ildefonso Zamudio Torres y al Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez por sus valiosos comentarios que ayudaron a enriquecer y mejorar el documento de tesis.

A los miembros de la vieja guardia semi, por compartir tanto tiempo de diversión, comidas, café, tristezas y alegrías, gracias por su amistad invaluable.

A mis queridos amigos, quienes han formado parte de mi vida durante todos estos años, quienes conocí durante la adolescencia, quienes he conocido en los años siguientes, durante mi carrera, en mis estancias en Querétaro, gracias por estar conmigo, escucharme y quererme.

A mis hermanas por ser parte de todos mis logros y estar presentes en los momentos de estrés, de alegría y toda situación.

A mi querida Angy, por acompañarme durante este año, por formar parte de mi vida, escucharme y ayudarme en los momentos de estrés, por hacerme reír, por consolarme y por ser mi confidente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Índice de Contenido

Resumen **11**

Abstract **12**

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN **13**

1.1 Planteamiento del problema 13

1.2 Justificación 14

1.3 Pregunta de investigación 16

1.4 Hipótesis 16

1.5 Objetivos 16

1.5.1 Objetivo general *16*

1.5.2 Objetivos específicos *16*

1.6 Antecedentes 17

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO **20**

2.1 Clasificación de los materiales con base en su conductividad eléctrica 20

2.2 Materiales semiconductores 21

2.2.1 Semiconductor intrínseco *21*

2.2.2 Semiconductor extrínseco *22*

2.3 Óxido de Zinc (ZnO) 25

2.4 El carburo de titanio y aluminio: la fase MAX (Ti_3AlC_2) 26

2.5 Materiales bidimensionales 28

2.6 El carburo de titanio: MXene 29

2.7 Síntesis asistida por microondas 31

2.8 Fotocatálisis 35

2.9 Determinación de carbono orgánico total (COT) 36

2.10 Técnicas de caracterización 38

2.10.1 Difracción de rayos X (DRX) *38*

2.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) *40*

2.10.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) *41*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2.10.4 Fisisorción de nitrógeno *43*
2.10.5 Espectroscopía UV-Vis *44*
2.10.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) *46*
2.10.7 Espectroscopía Raman *47*
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA **49**
3.1 Diseño experimental y criterios que llevaron a la selección de las muestras 49
3.2 Síntesis del MXene 51
3.2.1 Grabado del componente "A" de la fase MAX *51*
3.2.2 Delaminado del MXene Ti_3C_2 ..... *52*
3.3 Síntesis del ZnO 53
3.4 Síntesis de la estructura ZnO/Ti_3C_2 por la ruta de microondas 54
3.5 Caracterización de los materiales 55
3.6 Pruebas fotocatalíticas 56
CAPÍTULO IV: RESULTADOS **59**
4.1 Evaluación de las condiciones de síntesis y selección de las muestras 59
4.2 Difracción de rayos X 64
4.2.1 Caracterización del MXene Ti_3C_2 y su fase MAX Ti_3AlC_2 precursora *64*
4.2.2 Caracterización del ZnO puro y del compósito de ZnO/MX-43 ..... *67*
4.2.3 Caracterización estructural de los compósitos de ZnO/MX-43 con diferentes concentraciones del MXene MX-43 ..... *69*
4.3 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) 70
4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 76
4.4.1 Micrografías del MXene Ti_3C_2 etiquetado como MX-43 ..... *76*
4.4.2 Micrografías de las nanopartículas de ZnO y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 ..... *77*
4.5 Patrones de Difracción de Área Selecta (SAED) 79
4.6 Fisisorción de N2 82
4.6.1 Isotermas de Adsorción-Desorción del MXene Ti_3C_2 sintetizado y de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2 ..... *82*
4.6.2 Modelo BET para el análisis del área superficial específica *83*
4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis 85
4.8 Espectroscopía Raman 87

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....89

4.9.1 Espectros generales de XPS de los MXenes: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2 90

4.9.2 Espectros de alta resolución de los MXenes: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2 91

4.9.3 Espectro general del ZnO puro y de los compósitos ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53 96

4.9.4 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Zn 2p del ZnO puro y los compósitos.....97

4.9.5 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo O1s del ZnO puro y los compósitos 98

4.9.6 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Ti 2p y C 1s de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2.....100

4.10 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....103

4.10.1 Degradación de azul de metileno 104

4.10.2 Degradación de rodamina B.....106

4.10.3 Degradación de clorhidrato de tetraciclina.....108

4.10.4 Degradación de trihidrato de amoxicilina.....110

4.11 Mecanismo de fotocatálisis propuesto para el compósito ZnO/Ti_3C_2 113

4.11.1 Rutas de degradación propuestas para el clorhidrato de tetraciclina 114

4.12 Ciclos de reutilización del fotocatalizador 116

4.13 Análisis del Carbono orgánico total (COT).....119

Conclusiones y recomendaciones 123

Conclusiones.....123

Recomendaciones.....124

Referencias 126

Anexos.....137

Publicaciones en revistas indexadas 137

Alojamiento de tesis en el repositorio institucional.....139

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Índice de figuras

Figura 1 Comparación de las posiciones de las bandas de valencia y de conducción para los materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes…….……..20

Figura 2 Esquema del camino trazado por los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor de banda indirecta siguiendo las rutas PQR y PSR…….…….. 22
Figura 3 Impurificación de cristal de Si con un átomo de P para obtener un semiconductor extrínseco de tipo n……...23
Figura 4 Impurificación de cristal de Si con un átomo de Ga para obtener un semiconductor extrínseco de tipo p……..……..……..24
Figura 5 Diagrama de las bandas de valencia y de conducción de acuerdo con los dos tipos de átomos que pueden dopar a un semiconductor a) donadores b) aceptores…… 25
Figura 6 Representación de los tres tipos de fases cristalinas en las que puede cristalizar el ZnO a) Sal de roca cúbica b) Blenda de Zinc cúbica c) Wurtzita hexagonal……..…….26
Figura 7 Representación de los tipos de estructura cristalina de las fases MAX ($M_{n+1}AX_n$) dependiendo su orden estructural a) 211, b) 312 y c) 413……...……...…….. 28
Figura 8 Tabla periódica destacando los elementos que pueden conformar los componentes M, A y X en los MXenes y las fases MAX……..... 29
Figura 9 Esquema del proceso de síntesis de un MXene por grabado selectivo de la fase MAX en una ruta química húmeda y por la ruta de sales fundidas para obtener capas individuales del MXene……..……..……..…… 31
Figura 10 Regiones en las que se divide el espectro electromagnético y las frecuencias características para cada una de las regiones ……..…… 32
Figura 11 Comparación entre el calentamiento generado mediante un equipo de a) microondas vs el calentamiento generado de forma b) convencional destacando la manera en que se genera el calor y la manera de transmitirse hacia la reacción……..……..34
Figura 12 Esquema del mecanismo de reacción entre los fotones generados por la fuente de radiación y el material fotocatalizador y las reacciones de oxidación y reducción que ocurren durante la fotocatálisis ……..……36
Figura 13 Representación de los tipos de radiación (Kα y K^{β}) generados al interactuar los rayos X con la muestra analizada……..……..…….. 39
Figura 14 Esquema de la interacción entre los electrones y el espécimen a analizar descrito por la dispersión elástica e inelástica en la microscopía SEM ….……..…….. 41
Figura 15 Los diferentes tipos de dispersión de electrones que ocurren durante la interacción de una muestra con los electrones en la microscopía TEM……..……42
Figura 16 Representación de los dos tipos de fisisorción a) en forma de gas y b) en forma de líquido ……..…… 43

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 17 Clasificación de las isotermas de adsorción-desorción y los ciclos de histéresis asociados de acuerdo con la UIQPA a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V, f) Tipo VI…… 44
Figura 18 Esquema del fenómeno que ocurre durante el análisis de una muestra por la técnica de espectroscopía UV-Vis en el que los niveles electrónicos de energía sufren un cambio de un estado fundamental a un estado excitado……45
Figura 19 Diagrama de los componentes de un equipo para análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)…… 47
Figura 20 Clasificación de los tipos de dispersión de luz observados durante el análisis por espectroscopía Raman: dispersiones de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes…….. 48
Figura 21 Esquema del procedimiento experimental para la síntesis del MXene Ti_3C_2 a partir de retirar selectivamente la capa de Al de la fase MAX Ti_3AlC_2……53
Figura 22 Procedimiento experimental para el ZnO puro y la síntesis del compósito de ZnO/Ti_3C_2 por la ruta de microondas utilizando un equipo Anton Paar…….. 55
Figura 23 Esquema del procedimiento experimental de las pruebas fotocatalíticas, el procedimiento es similar para la fotolisis y pruebas de adsorción-desorción, pero evaluando la prueba sin fotocatalizador y sin someter a irradiación el contaminante, respectivamente……59
Figura 24 Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control del tiempo de grabado……61
Figura 25 Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control de la temperatura de grabado…….. 62
Figura 26 Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control de las concentraciones para el grabado…… 63
Figura 27 Difractogramas de las muestras de MXene Ti_3C_2 posterior al delaminado con el hidróxido de tetrametilamonio al 1% y 2% en masa…….. 64
Figura 28 Difractogramas de la fase MAX Ti_3AlC_2 y del MXene grabado y delaminado por la ruta de microondas, indexados a las cartas cristalográficas #01-076-0056 de la fase secundaria del NH_4AlF_4 y #00-052-0875 del Ti_3AlC_2…….. 65
Figura 29 Relación del parámetro de red “c” y el espaciado-d (d_{hkl}) con el tamaño de las capas de MXene…… 66
Figura 30 Difractogramas de la muestra de ZnO puro y del compósito de ZnO/MX-43 al 3% en masa de Ti_3C_2 y la comparación con la carta cristalográfica No. 00-0361451 de la fase wurtzita del ZnO…….. 68
Figura 31 Difractograma de las muestras de ZnO/MX-43 sintetizados a concentraciones del

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3%, 5% y 10% en masa del MXene Ti_3C_2…… 70
Figura 32 Micrografías FE-SEM del MXene Ti_3C_2 obtenido por el proceso del grabado con NH_4F y HCl con magnificaciones de a) x10,000 y b) x25,000……..…71
Figura 33 Micrografías FE-SEM del MXene Ti_3C_2 posterior al delaminado con $(CH_3)_4N(OH)$ con magnificaciones de a) x10,000 y b) x25,000……..…72
Figura 34 Micrografías de las partículas de ZnO con magnificaciones de a) x10,000, b) x25,000, c) x50,000 y d) x100,000……..73
Figura 35 Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías de ZnO considerando las morfologías de a) nanoesferas y b) navarillas…….....74
Figura 36 Micrografía del compósito ZnO/MX-43 con 3% en masa de Ti_3C_2 con magnificaciones de a) x10,000, b) x25,000, c) x50,000 y d) x100,000……..…75
Figura 37 Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías de ZnO/MX-43 considerando las morfologías de a) nanoesferas y b) nanovarillas……..75
Figura 38 Micrografías de TEM de la muestra de MXene Ti_3C_2 con magnificaciones de a) x3,000, b) x5,000, c) x10,000 y d) x30,000……..…77
Figura 39 Micrografías TEM de las partículas de ZnO con magnificaciones de a) x10,000 y b) x30,000 y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 con magnificaciones de c) x10,000 y d) x30,000……78
Figura 40 Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías TEM para las partículas con morfología de esferas de la a) muestra de ZnO y del b) compósito ZnO/MX-43 sintetizadas por microondas……..……..……79
Figura 41 Micrografía de TEM y patrón SAED de las muestras de MXene Ti_3C_2 (a-c), las nanopartículas de ZnO (d-f) y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 (g-i)……..81
Figura 42 Isotermas de adsorción-desorción de N2 de las muestras de a) ZnO, b) ZnO/Ti_3C_2, c) Ti_3C_2……...……....83
Figura 43 a) Espectros UV-Vis del MXene Ti_3C_2, el ZnO puro y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 y b) Ajuste lineal de la representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk modificada con una brecha directa……86
Figura 44 Espectros Raman de la fase MAX Ti_3AlC_2 y del MXene Ti_3C_2 después del grabado (MX43-E) y del delaminado (MX43-D)……..……88
Figura 45 Espectros Raman del ZnO puro y del compósito ZnO/Ti_3C_2 sintetizados por la ruta de microondas……..……....89
Figura 46 Espectro general de XPS de las muestras de MXene Ti_3C_2 sintetizadas: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2 precursora del MXene……91
Figura 47 Espectros de alta resolución de la fase MAX Ti_3AlC_2 y MXene Ti_3C_2 sintetizados,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

deconvolución de los niveles de núcleo a) Al 2p, b) Ti 2p, c) C 1s y d) O 1s……93
Figura 48 Barrido general de XPS de las muestras de ZnO prístino y de dos compósitos: ZnO/MX-43 y ZnO/MX.53 capturado en un rango de energías de enlace de 1200 a 0 eV..…97
Figura 49 Picos de alta resolución del nivel de núcleo Zn 2p para las muestras de a) ZnO, b) ZnO/MX-43 y c) ZnO/MX-53……98
Figura 50 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo O 1s de las muestras a) ZnO, b) ZnO/MX-43 y c) ZnO/MX-53……..99
Figura 51 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Ti 2p y C1s de las muestras a) ZnO/MX-43 y b) ZnO/MX-53……...……...101
Figura 52 Deconvolución del nivel de núcleo Ti 2p de los compósitos sintetizados al a) 3% b) 5% y c) 10% en masa del MXene Ti_3C_2……103
Figura 53 Relación de la concentración con respecto al tiempo de las pruebas fotocatalíticas para la degradación de azul de metileno……104
Figura 54 Determinación de la cinética de degradación del azul de metileno con los fotocatalizadores de ZnO y ZnO/MX-43 siguiendo una cinética de primer orden……105
Figura 55 Relación de la concentración con respecto al tiempo para la degradación de rodamina B……...……....106
Figura 56 Cinética de la degradación de rodamina B siguiendo una cinética de primer orden……107
Figura 57 Relación de la concentración con respecto al tiempo de la degradación de clorhidrato de tetraciclina bajo radiación UV y con el simulador solar……..……..108
Figura 58 Cinética de la degradación fotocatalítica de clorhidrato de tetraciclina con los fotocatalizadores de ZnO y ZnO/MX-43 siguiendo un modelo de primer orden……..……..110
Figura 59 Relación de la concentración con respecto al tiempo para la degradación de trihidrato de amoxicilina (AMX)……111
Figura 60 Cálculo de la cinética de degradación del trihidrato de amoxicilina siguiendo una cinética de primer orden……112
Figura 61 Mecanismo de degradación de la tetraciclina al utilizar el fotocatalizador de ZnO/Ti_3C_2……...……...……..114
Figura 62 Ciclos de reutilización de los materiales fotocatalizadores en la degradación del antibiótico clorhidrato de tetraciclina……..…… 117
Figura 63 Análisis de los niveles de carbono orgánico total para el antibiótico clorhidrato de tetraciclina a) Concentración de COT y b) porcentaje de mineralización posterior al tratamiento con cada fotocatalizador……..…. 120

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 64 Análisis de los niveles de carbono orgánico total para el antibiótico trihidrato de amoxicilina con la concentración del carbono orgánico total……121

Índice de tablas

Tabla 1 Condiciones experimentales para evaluar la síntesis del MXene Ti_3C_2 por medio de la ruta de síntesis asistida por microondas, estableciendo variables de control de tiempo, temperatura y concentración…….. 49

Tabla 2 Condiciones de síntesis para las dos muestras de MXene Ti_3C_2 seleccionadas para su utilización como co-catalizador en la aplicación de fotocatálisis…….. 50

Tabla 3 Precursores para la síntesis del MXene Ti_3C_2 y sus especificaciones……. 51

Tabla 4 Condiciones experimentales programadas en el microondas Anton Paar para la síntesis del MXene Ti_3C_2…… 52

Tabla 5 Reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas de ZnO y sus especificaciones……..……. 53

Tabla 6 Parámetros de red calculados para la fase MAX precursora y los MXene Ti_3C_2 grabados (MX43-E) y delaminado (MX43-D)…….. 67

Tabla 7 Parámetros de red de la muestra de ZnO puro y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 al 3% en masa de Ti_3C_2…… 69

Tabla 8 Valores del análisis textural obtenidos para las muestras de ZnO, Ti_3C_2 y ZnO/Ti_3C_2 considerando los modelos de BJH y de BET…… 84

Tabla 9 Energías de enlace y asignación química para los materiales caracterizados por espectroscopía XPS de la fase MAX Ti_3AlC_2 y los MXenes Ti_3C_2 derivados……..94

Tabla 10 Energías de enlace y asignación química de los niveles Zn 2p y O 1s de las muestras de ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53……..100

Tabla 11 Asignación química de los niveles Ti 2p y C 1s de los compósitos ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53……..102

Tabla 12 Porcentajes de degradación y cinética de la degradación de azul de metileno (AM) utilizando radiación ultravioleta y el simulador solar……..106

Tabla 13 Porcentajes de degradación y cinética de la degradación de rodamina B (RB) utilizando radiación Ultravioleta y el simulador solar…….. 108

Tabla 14 Porcentajes de degradación estimados para las pruebas en clorhidrato de tetraciclina y de la constante cinética de velocidad para un modelo de primer orden…… 110

Tabla 15 Valores calculados del porcentaje de degradación de trihidrato de amoxicilina y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

valores de la constante cinética de velocidad de primer orden…… 113
Tabla 16 Comparación de los porcentajes de degradación y porcentaje de retención entre la prueba original y cada ciclo de reutilización…..…… 119

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron materiales basados en ZnO y MXene ($Ti_3C_2T_x$) mediante calentamiento asistido por microondas para su aplicación como fotocatalizadores en la degradación de antibióticos. El $Ti_3C_2T_x$ se obtuvo a partir de la fase MAX Ti_3AlC_2 mediante una ruta de grabado con NH_4F/HCl, evaluando el efecto del tiempo, la temperatura y la concentración de los agentes de grabado. Las condiciones seleccionadas permitieron reducir el tiempo de grabado a 10 min a 140 °C, y posteriormente el material fue delaminado con TMAOH. A partir del MXene seleccionado se sintetizaron compósitos ZnO/$Ti_3C_2T_x$ con diferentes contenidos de MXene, seleccionándose el material con 3 % en masa para su caracterización y evaluación fotocatalítica. Los análisis por DRX, FE-SEM, TEM, Raman y XPS confirmaron la transformación de la fase MAX, la morfología laminar característica del MXene y la incorporación del $Ti_3C_2T_x$ al ZnO. La espectroscopía de reflectancia difusa mostró valores de brecha de energía de 1.25 eV para $Ti_3C_2T_x$, 3.22 eV para ZnO y 3.24 eV para ZnO/$Ti_3C_2T_x$. El compósito presentó un mejor desempeño fotocatalítico que el ZnO puro, particularmente en la degradación de clorhidrato de tetraciclina bajo radiación UV, alcanzando 88.92 % de degradación y una constante aparente de velocidad de 0.0077 min^{-1}, frente a 56.97 % y 0.0031 min^{-1} para ZnO. Para trihidrato de amoxicilina, el compósito alcanzó 53.57 % de degradación bajo radiación UV, mientras que el ZnO presentó 4.15 %. El análisis de carbono orgánico total confirmó una mineralización parcial de la tetraciclina, con valores de hasta 26.28 %. En los ensayos de reutilización, el ZnO/$Ti_3C_2T_x$ conservó su actividad fotocatalítica tras tres ciclos, sin necesidad de una etapa adicional de regeneración. Los resultados demuestran que la síntesis asistida por microondas constituye una ruta viable para obtener $Ti_3C_2T_x$ en tiempos reducidos y que su incorporación al ZnO favorece el desempeño fotocatalítico, particularmente en la degradación de tetraciclina bajo radiación UV, por lo que estos materiales constituyen una plataforma promisoria para estudios posteriores orientados al tratamiento de contaminantes emergentes.

Palabras clave: $Ti_3C_2T_x$, MXene, ZnO, síntesis asistida por microondas, fotocatálisis, tetraciclina.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Abstract

In this work, ZnO- and $Ti_3C_2T_x$ (MXene)-based materials were synthesized via microwave-assisted heating for use as photocatalysts in antibiotic degradation. $Ti_3C_2T_x$ was obtained from the Ti_3AlC_2 MAX phase via an NH_4F/HCl etching route, with evaluations of the effects of reaction time, temperature, and etchant concentration. The selected conditions reduced the effective etching time to 10 min at 140 °C, after which the material was delaminated using TMAOH. ZnO/$Ti_3C_2T_x$ composites with different MXene contents were subsequently synthesized, and the material containing 3 wt.% $Ti_3C_2T_x$ was selected for further characterization and photocatalytic evaluation. X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the transformation of the MAX phase, the characteristic layered morphology of the MXene, and the incorporation of $Ti_3C_2T_x$ into ZnO. Diffuse reflectance spectroscopy revealed band-gap energy values of 1.25 eV for $Ti_3C_2T_x$, 3.22 eV for ZnO, and 3.24 eV for ZnO/$Ti_3C_2T_x$. The composite exhibited enhanced photocatalytic performance compared with pristine ZnO, particularly for tetracycline hydrochloride degradation under UV irradiation, reaching 88.92% degradation with an apparent rate constant of 0.0077 min^{-1}, compared with 56.97% and 0.0031 min^{-1} for ZnO. For amoxicillin trihydrate, the composite achieved 53.57% degradation under UV irradiation, whereas ZnO reached 4.15%. Total organic carbon analysis confirmed partial mineralization of tetracycline, with values of up to 26.28%. During reuse experiments, ZnO/$Ti_3C_2T_x$ retained photocatalytic activity after three consecutive cycles without an additional regeneration step. These results demonstrate that microwave-assisted synthesis is a viable route to obtain $Ti_3C_2T_x$ in short processing times and that its incorporation into ZnO enhances photocatalytic performance, particularly for tetracycline degradation under UV irradiation. Therefore, ZnO/$Ti_3C_2T_x$ materials represent a promising platform for further studies aimed at the treatment of emerging contaminants.

Keywords: $Ti_3C_2T_x$, MXene, ZnO, microwave-assisted synthesis, photocatalysis, tetracycline.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Uno de los recursos de mayor importancia para la preservación de la vida es el agua, de la cual el planeta Tierra se encuentra conformado por alrededor del 71% de su superficie de agua; sin embargo, apenas el 2.5% es apta para el consumo humano. Por ello, uno de los principales objetivos es la conservación de este recurso. Con el crecimiento poblacional y las actividades necesarias para satisfacer sus necesidades, también crecen en conjunto las fuentes de contaminación hídrica y, en general, ambiental. Entre los contaminantes de mayor relevancia e incluidos en los llamados contaminantes de preocupación emergentes se encuentran los fármacos, generados tanto por su manufactura como por su creciente uso por parte de los humanos (Koch et al., 2021). Dentro de esta categoría, los antibióticos han experimentado un aumento radical en su consumo, especialmente en los países en vías de desarrollo. Además de su consumo por parte de los humanos, se emplean en actividades como la agricultura y la ganadería. Se ha observado que antibióticos, como los de la familia de las tetraciclinas, son excretados como metabolitos activos (Marinho et al., 2022).

La preocupación que rodea a este tipo de sustancias se debe a sus propiedades fisicoquímicas, que dificultan su remoción de los sistemas acuáticos y facilitan su dispersión. Dentro de los distintos tipos de fármacos, los antibióticos son los que presentan la mayor preocupación debido a que aumentan la toxicidad del agua y tienen un impacto negativo en el microbiota que es útil para los ecosistemas. Otro problema crítico es el fenómeno conocido como resistencia bacteriana. Esto provoca que algunos organismos, al estar expuestos a cierto antibiótico, puedan desarrollar tolerancia a él, lo cual se estima que provocará una crisis de salud en las próximas décadas, con cifras alarmantes de decesos causados por la resistencia bacteriana.

Además, estas sustancias presentan otros efectos, como la genotoxicidad y diversos riesgos ecotoxicológicos. En estudios realizados sobre la fauna, se ha documentado que provocan la feminización de algunas especies de peces, afectan las poblaciones de crustáceos y además están siendo la causa directa de la extinción de una especie de buitre en el continente africano (Gadipelly et al., 2014; Marinho et al., 2022).

Para el tratamiento de estas sustancias, las plantas de tratamiento convencionales son incapaces de eliminar estos contaminantes, ya que están diseñadas para remover sólidos suspendidos y contaminantes orgánicos que pueden biodegradarse. Para lidiar con estas sustancias se han utilizado técnicas como las membranas de filtración, métodos de adsorción, los procesos Fenton, ozonización, la oxidación basada en radicales sulfatos, la radiación

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ionizante, entre otras técnicas. A pesar de que las técnicas para el tratamiento de estos fármacos son diversas, aun es necesario el desarrollo de la tecnología que permita un tratamiento eficiente. Por este motivo, la degradación fotocatalítica es una de las técnicas cuyo estudio en este campo crece debido a ciertas características, como el ser una tecnología verde al aprovechar como fuente de energía la radiación solar, su facilidad de operación, la poca generación de residuos y la eficacia observada para el tratamiento de diversos antibióticos (Baaloudj et al., 2021; Marinho et al., 2022).

En la aplicación de la fotocatálisis heterogénea para la degradación de contaminantes en fases acuosas se emplean como materiales fotocatalizadores los óxidos semiconductores, de los cuales la mayor parte presenta brechas de energía amplias, lo que limita su aplicación utilizando radiación ultravioleta. Esto representa una desventaja, ya que el espectro electromagnético está conformado por apenas un 4% de radiación ultravioleta (UV), mientras que una mayor proporción corresponde a la radiación visible, con aproximadamente el 47% del espectro total de la radiación solar. Por lo tanto, en las aplicaciones fotocatalíticas resulta deseable aprovechar esta región del espectro. Por eso han surgido diversos estudios en los que, combinando propiedades con otros materiales como metales, alótropos de carbono y otras estructuras, se puede aprovechar la región visible del espectro y esto se ve reflejado en el desempeño fotocatalítico de estos materiales (Kumawat et al., 2026; S. J. Shetty et al., 2026).

1.2 Justificación

El tratamiento de los contaminantes emergentes para una eliminación adecuada requiere tecnologías capaces de degradarlos hasta su mineralización, sin generar subproductos más dañinos que la molécula original. Los métodos que han mostrado mayor eficacia para el tratamiento de estas sustancias son procesos avanzados de oxidación como la electrocatálisis, la fotoelectrocatálisis y la fotocatálisis heterogénea. Estos métodos catalíticos involucran el tratamiento de contaminantes mediante procesos de oxidación y reducción con especies reactivas de oxígeno y se diferencian por la forma en que se origina la energía; la fotocatálisis se utiliza como fuente de energía únicamente la radiación solar, por lo cual es uno de los métodos de mayor utilización en el tratamiento de los contaminantes orgánicos.

En la aplicación de la fotocatálisis es necesario un material con propiedades semiconductoras. Estos materiales presentan ventajas en su aplicación, ya que tienen propiedades como ser amigables con el medio ambiente y permiten aprovechar la radiación para llevar a cabo el proceso de fotodegradación mediante la generación de radicales, como los hidroxilos y los superóxidos. Los materiales semiconductores, como los óxidos, son los más utilizados en la fotocatálisis heterogénea. Uno de ellos, el óxido de zinc (ZnO), presenta

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

propiedades que benefician este proceso, como su brecha de banda de 3.4 eV, su energía de enlace de 60 meV y una mayor capacidad de aprovechar la energía que otros semiconductores, como el TiO_2 y el Bi_2O_3, para el transporte de electrones. El ZnO presenta una desventaja para su aplicación con la radiación solar y es su sensibilidad al espectro UV-A y UV-B, debido a ser un semiconductor de brecha de energía amplia, la alternativa para sensibilizar al ZnO a longitudes de onda de mayor amplitud son el dopaje e impurificación con metales, la combinación con otros semiconductores y el uso de alótropos de carbono; se ha estudiado la modificación con estos materiales observando que aumentan su capacidad en la fotodegradación comparado a la actividad fotocatalítica del ZnO prístino.

Investigaciones con nuevos materiales para aplicación en fotocatálisis han encontrado en los materiales bidimensionales una oportunidad, se han estudiado materiales ya conocidos como el grafeno. Pero a partir del año 2014 se inició el estudio de un material que es denominado el futuro de la fotocatálisis, este material recibe el nombre de MXene. Una estructura obtenida, en primera instancia, mediante la separación selectiva del Al de una estructura conocida como carburo de titanio y aluminio, con la fórmula Ti_3AlC_2.

El proceso de síntesis de un MXene puede realizarse por una ruta bottom-up como la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en ingles) y por rutas top-down como las síntesis por medios ácidos empleando el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido fosfórico (H_3PO_4), rutas con bases como el NaOH, el método de las sales fundidas empleando una combinación de sales de fluoruro como el fluoruro de potasio (KF), fluoruro de litio (LiF) y fluoruro de sodio (NaF) y una ruta en la que se emplean las sales de fluoruro utilizando una solución de ácido clorhídrico (HCl) (Pogorielov et al., 2021). El método de las sales de fluoruro ha sido una de las alternativas al uso del HF, una sustancia que presenta riesgo a cualquier nivel de exposición, provocando destrucción de tejidos y efectos como desbalances electrolíticos, y provoca daños en el sistema respiratorio debido a que el HF es muy volátil y tiene un punto de ebullición a una temperatura de 19.5 °C (X. Wang et al., 2014).

Los métodos de síntesis empleados en los MXenes permiten obtener este material en tiempos prolongados de síntesis de 24 horas, 72 horas e incluso tiempos de 7 días (C. Cui et al., 2020) Una ruta de síntesis de materiales que puede emplearse en la obtención de un MXene puede ser la síntesis asistida por microondas, una técnica que permite crear un ambiente hidrotermal que puede aplicarse en el proceso de grabado de las capas del componente A de la fase MAX, esta técnica destaca por que puede reducir de manera considerable los tiempos de síntesis debido a que el calentamiento se produce desde el interior de la solución y hay un mayor aprovechamiento de la energía que por otras técnicas que funcionan mediante calentamiento por

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

convección (Wojnarowicz et al., 2020)

Utilizando esta técnica de síntesis por microondas, se propone obtener un material formado por MXene de fórmula Ti_3C_2, que se heteroestructura con el óxido semiconductor ZnO, reduciendo el tiempo de grabado de la fase MAX; esto, para su aplicación en la fotocatálisis heterogénea para la fotodegradación de contaminantes emergentes, como los antibióticos.

1.3 Pregunta de investigación

¿Cómo afectan las condiciones de síntesis en el grabado del MXene Ti_3C_2 y en su aplicación para la degradación de antibióticos?

1.4 Hipótesis

Mediante la técnica de síntesis asistida por microondas se puede obtener el MXene de Ti_3C_2, reduciendo el tiempo de grabado (etching) para su aplicación en fotocatálisis para la degradación de antibióticos, acoplando el Ti_3C_2 con el ZnO.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar materiales fotocatalizadores basados en la unión del MXene y el semiconductor ZnO, a través de la técnica de hidrotermal asistida por microondas, estableciendo parámetros de tiempo, temperatura y concentración de precursores y su evaluación en la fotodegradación de antibióticos: clorhidrato de tetraciclina y trihidrato de amoxicilina.

1.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el MXene Ti_3C_2 estudiando la variación de la temperatura (T=120 °C, 140 °C, 160 °C), tiempo de reacción (t=10 min, 15 min, 20 min y 25 min) y relación de grabado/ácido clorhídrico ((C_{NH_4F}/C_{HCl})=2.5 M/3 M, 3.3 M/4 M, 4.3 M/3 M, 5.3 M/4 M) en la obtención del Ti_3C_2 por la técnica hidrotermal asistida por microondas.
- Sintetizar nanopartículas de ZnO por el método de síntesis hidrotermal asistida por microondas con un tiempo de calentamiento de 10 min, a 400 W de potencia.
- Sintetizar el compósito de ZnO/Ti_3C_2 con variaciones en la concentración del MXene al 3 %, 5 % y 10 % en masa, mediante la técnica de síntesis hidrotermal asistida por microondas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

- Caracterizar los materiales de ZnO y ZnO/Ti_3C_2 por métodos de análisis estructural, morfológico, óptico y textural para la determinación del impacto de estas propiedades en la aplicación del material.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2 en la fotodegradación de clorhidrato de tetraciclina y trihidrato de amoxicilina bajo los espectros de radiación ultravioleta y de luz solar simulada.
- Estudiar el nivel de mineralización de los antibióticos mediante los niveles de carbono orgánico total (COT) y determinar la cinética de la reacción de fotodegradación.
- Estudiar la estabilidad de los fotocatalizadores frente a ciclos de reutilización.

1.6 Antecedentes

El campo de la investigación de los materiales encontró en las estructuras de unas pocas capas y de capas individuales (2 a 10 capas) una oportunidad de ser explotadas, debido a sus propiedades únicas (Govindaraj et al., 2023). Esto empezó con la investigación de uno de los alótropos de carbono: el grafeno en el año 2004 y posteriormente para otras estructuras bidimensionales (2D), lo que ha llevado a las investigaciones a la síntesis de nuevos materiales. En el año 2011 existía ya una cantidad considerable de materiales 2D de características diferentes, como los metales, semiconductores y semimetales, pero con limitantes como la poca cantidad que se podía obtener de ellos en campos como la electrónica, la hidrofobicidad y la inestabilidad al medio ambiente. Esto cambió con el descubrimiento realizado en 2011 por el grupo de investigación de la Universidad de Drexel de una nueva familia de carburos y nitruros que poseen propiedades únicas que superan a las presentadas por el grafeno: conductividad, hidrofilicidad, facilidad de manejo y un alto rendimiento en las reacciones de obtención de estos materiales (Naguib et al., 2021).

El primer miembro de la familia de los MXenes fue sintetizado a partir del grabado selectivo de las capas de aluminio de una estructura conocida como fase MAX: el carburo de titanio y aluminio Ti_3AlC_2. Este recibió su nombre debido a su morfología que recuerda a la del grafeno y la forma en la que se pronuncia este material en el idioma inglés (Naguib et al., 2011). Este material presenta propiedades únicas como una superficie con terminaciones de grupos funcionales -OH y -F y una combinación de ambas.

Las aplicaciones de los MXenes han evolucionado de acuerdo con los nuevos procesos de síntesis que permiten obtener nuevas terminaciones con otros grupos funcionales y también el descubrimiento de nuevos MXenes mediante fases MAX diferentes de Ti_3AlC_2. Las aplicaciones de este material 2D se basan en los dispositivos de almacenamiento de energía y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México

en el aprovechamiento de la energía; algunas de las aplicaciones que se han estudiado durante la última década de desarrollo de los MXenes incluyen: baterías de iones de litio, producción de H_2, supercapacitores y materiales adsorbentes; pero a partir del año 2014 inició la investigación de estos materiales en aplicaciones de fotodegradación usando la fotocatálisis heterogénea.

En las aplicaciones fotocatalíticas el MXene ha sido evaluado para el tratamiento de los colorantes sintéticos, Yao *et. al.* 2020 obtuvieron una heteroestructura de Ti_3C_2/MoS_2 y se realizaron pruebas de fotodegradación de un colorante aniónico como el naranja de metilo, en estos experimentos, el porcentaje total de este colorante se ve reducido en mayor medida al tener la heteroestructura que comparado con el semiconductor de molibdeno puro, sugiriendo que la unión del MXene de Ti_3C_2 con el MoS_2 ayuda en el desempeño fotocatalítico (Yao et al., 2020). Otro ejemplo del tratamiento de este colorante fue realizado por chen *et. al.* 2020, en este estudio se fabricó el fotocatalizador de TiO_2/Ti_3C_2. Se observa en los experimentos de fotodegradación que el TiO_2 obtiene una respuesta muy pobre, con una reducción del 32.6% del colorante, mientras que el compósito formado por TiO_2/Ti_3C_2 aumenta de forma considerable el resultado con 90.5% de degradación. En este estudio también se analizó el uso de diferentes solventes para la síntesis del compósito, como resultado, el emplear otros solventes diferentes al isopropanol reduce la eficiencia fotocatalítica hasta alcanzar solo un 68% de reducción del contaminante (J. Chen et al., 2020)

Uno de los semiconductores de mayor estudio junto al TiO_2 es el ZnO, el cual también ha sido estudiado en conjunto con el carburo de titanio de Ti_3C_2, en la investigación de Hoai Ta *et. al.* 2020 al igual que en otros reportes, se puede notar cómo el ZnO obtiene una mejora en la eficiencia fotocatalítica al encontrarse formando una estructura con el MXene. En este estudio trataron con dos moléculas problema de colorantes: el naranja de metilo y la rodamina B, observándose resultados similares para ambos contaminantes, siendo el compósito ZnO/Ti_3C_2 el fotocatalizador con mayor porcentaje de reducción de la concentración (Ta et al., 2020).

El tratamiento de los contaminantes emergentes también ha sido uno de los objetivos de la fotocatálisis heterogénea, Wang *et al.* 2021 fabricaron fotocatalizadores de $Ti_3C_2/SnNb_2O_6$ a diferentes concentraciones del Ti_3C_2 mediante la ruta de síntesis hidrotermal, en sus experimentos de degradación realizaron una comparación de la actividad fotocatalítica del MXene y el $SnNb_2O_6$ con la actividad de los compósitos a cada concentración del MXene, se observó que existe una mejora sustancial en la degradación final, con porcentajes del 60% y 70% comparados al 10% obtenido por el Ti_3C_2 solo y el 35% para este material de Niobato (H. Wang et al., 2021).

Los semiconductores de bismuto, como el Bi_2WO_6, se han estudiado contra antibióticos

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

como el trihidrato de amoxicilina en la investigación realizada por Xu *et al.* 2021, en este estudio se comparó la actividad entre el semiconductor prístino y la estructura formada por el Bi_2WO_6/Ti_3C_2, así como para el Ti_3C_2 por sí solo, cómo resultado el Ti_3C_2 al estar acoplado con el semiconductor de bismuto obtuvo un mayor porcentaje de degradación del antibiótico comparado al Bi_2WO_6 sin modificaciones (Xu et al., 2021).

El tratamiento de otra clase de antibióticos como la ceftriaxona también ha sido evaluado con materiales basados en los MXenes, un estudio realizado por Abbas *et al.* 2022 de forma comparativa, analizó la fotodegradación empleando al TiO_2 solo, el MXene y la heteroestructura formada por nanovarillas de $ZnO-TiO_2$. Se observó, para estos experimentos el impulso otorgado por el MXene en la degradación de la ceftriaxona, aumentando lo obtenido para el ZnO y TiO_2 con 20.2% y 38.4%. En cambio, el compósito de este estudio logró reducir en 99.4% la concentración inicial del antibiótico (Abbas et al., 2022).

Empleando un fotocatalizador similar, formado por $ZnO-TiO_2$-MXene, fue sintetizado por Rdewi *et al.* 2022 para evaluar la capacidad en pruebas fotocatalíticas para eliminar el antibiótico carbamazepina y empleando la radiación visible generada mediante una lampara de halógeno de alta presión lograron una alta eficiencia fotocatalítica eliminando 99.6% de la concentración del fármaco, esto lo asocian a la reducción en la recombinación de los electrones y huecos permitiendo que las especies reactivas involucradas en el proceso de fotodegradación estén activas por un periodo prologado comparado al de las especies que forman al compósito de forma individual (Rdewi et al., 2022).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 Clasificación de los materiales con base en su conductividad eléctrica

En la ciencia de materiales, estos se clasifican de acuerdo con la capacidad que tienen para conducir la energía eléctrica. Esta clasificación está conformada por los conductores, los aislantes y los semiconductores.

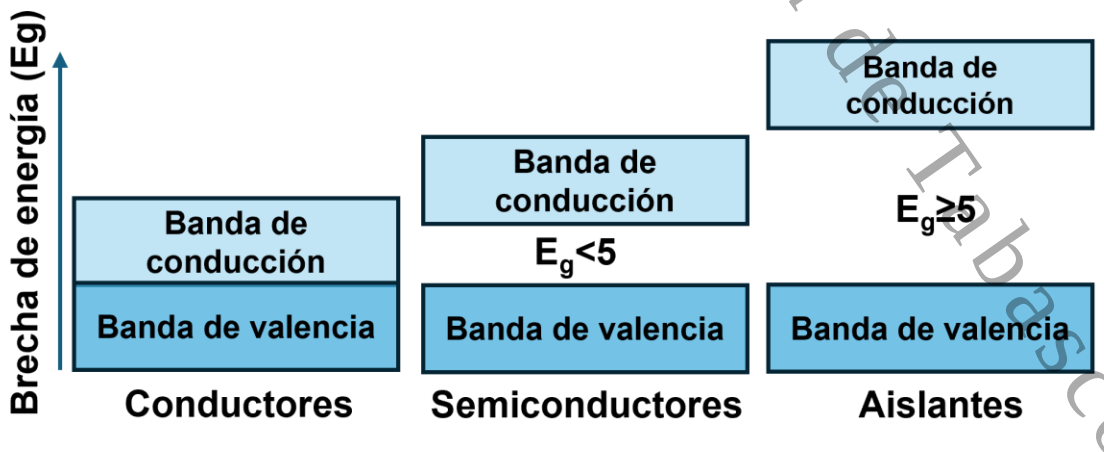
Los conductores contienen electrones libres que se desplazan sin impedimentos entre las bandas energéticas al no existir lo que se conoce como brecha de energía (Eg), la cual es la separación que existe entre las bandas de valencia y de conducción en los materiales eléctricos. Ejemplos de materiales conductores son los metales como: Ag, Cu, Au.

A diferencia de los conductores que contienen un número considerable de electrones, los materiales semiconductores y aislantes poseen un número reducido de electrones. Los materiales aislantes poseen una separación de bandas tal que no permite el transporte de los electrones, por lo que no conducen la energía eléctrica. Ejemplos de estos son materiales como: el vidrio, la goma, el cloruro de sodio (NaCl) y el cuarzo.

Mientras que los semiconductores ocupan una posición intermedia entre los conductores y los aislantes en cuanto a la conducción de la energía, algunos ejemplos de esta clasificación son los elementos como el silicio (Si), germanio (Ge) y manganeso (Mn) (Czichos et al., 2011). En la Figura 1 se muestra la diferencia en la posición de las bandas energéticas para los materiales conductores, semiconductores y los aislantes.

Figura 1

Comparación de las posiciones de las bandas de valencia y de conducción para los materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes



Nota. Figura de autoría propia

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

2.2 Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores se encuentran en el punto medio en cuanto a la capacidad para conducir la energía; para los metales, el valor de la conductividad (σ) se encuentra en valores mayores a 10^5 S/m y para los aislantes en valores menores a 10^{-10} S/m, a temperatura ambiente. Una característica de los semiconductores es que cambian su comportamiento de acuerdo con la temperatura, aumentando su conductividad de forma exponencial con el incremento de la temperatura y mostrando propiedades de los materiales aislantes para una temperatura cercana al cero absoluto.

Los semiconductores se clasifican de acuerdo con su composición química; se incluyen los semiconductores monoelementales conocidos como semiconductores puros: silicio (Si), carbono (C) y germanio (Ge). Por último, los semiconductores formados por compuestos químicos, como lo son los compuestos binarios con aplicaciones importantes en la optoelectrónica, formando parte de este grupo compuestos de Zinc como el ZnS y el ZnO.

Los compuestos terciarios usados en tecnologías modernas de semiconductores, los de mayor relevancia son los denominados cupritas cómo el sulfuro de cobre y de aluminio ($CuAlS_2$) y el sulfuro de cobre e indio ($CuInS_2$); además de los que son basados en el Zinc (Zn), plomo (Pb) y cadmio (Cd) (Poplavko, 2018).

2.2.1 Semiconductor intrínseco

Estos semiconductores son considerados como puros debido a que no contienen impurezas ni defectos en los cristales que forman su estructura. Estos poseen sus niveles electrónicos completos. Para estos materiales, los electrones que se desplazan a la banda de conducción se generan mediante el desplazamiento desde la banda de valencia, debido a la excitación con una fuente de energía, en forma de luz o calor. En este proceso de migración, el lugar que ocupaban los electrones en la banda de valencia es llamado hueco y el número de estos es igual al número de electrones en la banda de conducción.

Existen dos categorías para clasificar los semiconductores intrínsecos: de banda directa y de banda indirecta. En los de banda directa, el punto máximo de la banda de valencia y el punto mínimo de la banda de conducción se encuentran posicionados en el centro de la brecha de energía que los separa. En este tipo de configuración, el movimiento de los huecos de la banda de valencia es equivalente al de los electrones de valencia.

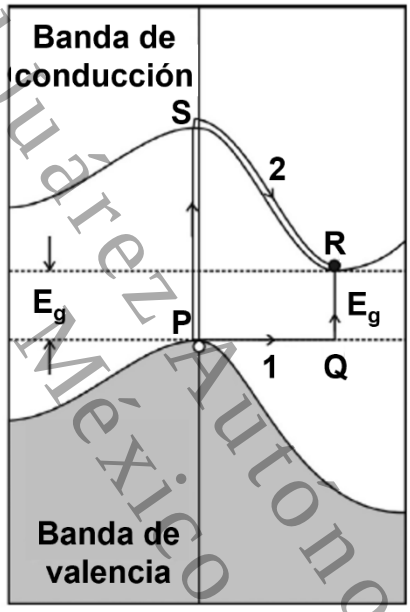
En los semiconductores de banda indirecta el punto máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran situados en diferentes posiciones. En este tipo de configuración de las bandas los electrones se pueden desplazar siguiendo dos caminos (ver Figura 2). El primero es siguiendo el camino PQR, en el cual el momento del electrón cambia y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

se desplaza del punto P al punto Q, posterior a esto el electrón gana energía y se desplaza del punto Q al punto R. En el segundo camino el electrón se transporta directamente a la banda de conducción desde el punto P al punto S, posterior a esto el electrón se mueve a un punto mínimo de la banda de conducción desde el punto S al punto R, el momento del electrón cambia, pero pierde energía (Galsin, 2019; Kita et al., 2019).

Figura 2

Esquema del camino trazado por los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor de banda indirecta siguiendo las rutas PQR y PSR



Nota. Adaptado de "Fundamentals of Semiconductors", por Kita et al, 2019, Energy Conversion Efficiency of Solar Cells

2.2.2 Semiconductor extrínseco

Los semiconductores intrínsecos son cristales semiconductores puros y perfectos, lo que involucra que a una temperatura igual al cero absoluto de 0 K la banda de valencia está llena con electrones y no hay electrones en la banda de conducción, como puede ejemplificarse con el semiconductor Si que cuenta con cuatro átomos que están enlazados a cuatro átomos más de Si, por lo que todas las capas exteriores de un cristal de Si están llenas de electrones.

Con el objetivo de incrementar el número de electrones libres y de niveles energéticos vacíos en los que los electrones puedan moverse, se pueden sustituir átomos con otros elementos los cuales no sean isoeléctricos y no tengan el mismo número de electrones en sus capas exteriores, estos átomos introducidos a la red cristalina del semiconductor se conocen como dopantes o

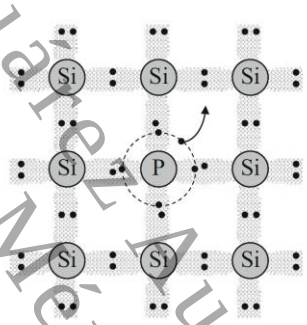
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

impurezas y debido a que el dopante sustituye un átomo se conoce como dopaje sustitucional (Razeghi, 2019).

Existen dos tipos de dopaje en los semiconductores extrínsecos: de tipo n y de tipo p. Un ejemplo de semiconductor tipo n es el que se obtiene al sustituir un átomo de Si con un átomo con más electrones en su capa exterior, pueden ser útiles átomos con 5 electrones como los que forman parte de la familia del Vanadio en el grupo V de la tabla periódica conocidos como metales de transición, en la Figura 3 se representa la impurificación de tipo n al sustituir un átomo de Si con un átomo de P.

Figura 3

Impurificación de cristal de Si con un átomo de P para obtener un semiconductor extrínseco de tipo n



Nota. Reproducido de "Equilibrium Charge Carrier Statistics in Semiconductors" por Razeghi, 2019, Fundamentals of Solid State Engineering.

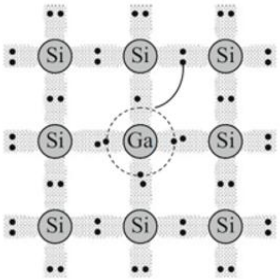
En este tipo de impurificación se forman cuatro enlaces covalentes con los electrones del silicio y el fosforo mientras que el electrón sobrante se mantiene libre para moverse en el espacio. En este tipo de dopaje, el fósforo se denomina donador debido a que este electrón cedido puede participar en la conducción de la energía. Este dopaje provoca un cambio en la periodicidad de la red cristalina, lo que provoca un aumento en la cantidad de niveles energéticos en la brecha de energía (Razeghi, 2019).

La otra forma de dopaje se denomina tipo p y nuevamente ejemplificando con un cristal de Si se obtiene un dopaje de este tipo al remplazar un átomo de Si con un átomo con menor cantidad de electrones en su capa exterior, como los elementos que forman parte de la familia del Boro en el grupo IIIA de la tabla periódica, los cuales cuentan con 3 electrones de valencia, en la Figura 4 se ilustra esta clasificación impurificando la red cristalina de Si con un átomo de Ga.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 4

Impurificación de cristal de Si con un átomo de Ga para obtener un semiconductor extrínseco de tipo p



Nota. Reproducido de "Equilibrium Charge Carrier Statistics in Semiconductors" por Razeghi, 2019, Fundamentals of Solid State Engineering.

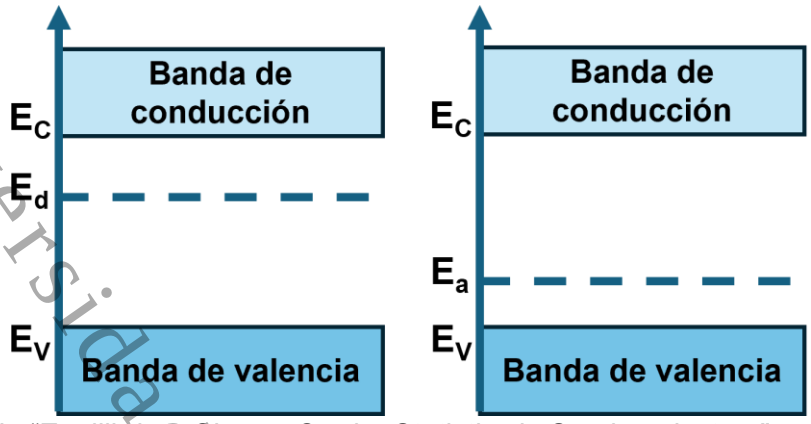
Todos los electrones de la impureza que se añade están uniéndose mediante enlaces covalentes con los electrones del Si, formando 3 enlaces, lo que provoca que uno de los electrones no forme enlaces, dejando un espacio que puede ser ocupado por otros electrones. Por eso se les denomina a los átomos de Ga como átomos aceptores, ya que pueden recibir electrones de los demás enlaces covalentes que se encuentren a su alrededor. Al igual que ocurre con los dopajes de tipo n, los dopajes de tipo p provocan una perturbación en la red cristalina y generan nuevos niveles energéticos en la brecha de energía del material.

La posición de las bandas de valencia y conducción para estas impurificaciones se esquematizan en la Figura 5, se observa que cuando es una impurificación de tipo intrínseca los átomos se ionizan fácilmente y la energía de enlace con la banda de conducción es menor por lo que se encuentra más cercana a esta banda; por otro lado, cuando la impurificación es extrínseca, los átomos de esta capturan fácilmente a los electrones por lo que se encuentran más cercanos a la banda de valencia (Razeghi, 2019).

Figura 5

Diagrama de las bandas de valencia y de conducción de acuerdo con los dos tipos de átomos que pueden dopar a un semiconductor a) donadores b) aceptores

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. Adaptado de "Equilibrium Charge Carrier Statistics in Semiconductors" por Razeghi, 2019, Fundamentals of Solid State Engineering.

2.3 Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es uno de los materiales semiconductores de amplio uso en aplicaciones energéticas, es un semiconductor extrínseco de tipo n y posee una brecha de energía de 3.37 eV, lo que lo hace un material con una enorme cantidad de usos actualmente. Desde 2020, para este material existe un crecimiento en el número de publicaciones que abarcan desde los métodos para la síntesis de este material hasta la formación de materiales estructurados con el ZnO como base (Wojnarowicz et al., 2020).

Los cristales de ZnO pueden crecer en tres estructuras diferentes, la blenda de zinc, la sal de roca cúbica y la fase wurtzita hexagonal (ver Figura 6). Esta última fase es utilizada en aplicaciones para el aprovechamiento de la energía, como las celdas solares, dispositivos transparentes, transistores, dispositivos optoelectrónicos. Tambien se utiliza por su actividad antibacteriana y en aplicaciones fotocatalíticas, como la obtención de hidrógeno y la fotodegradación de contaminantes orgánicos.

Los métodos de obtención del ZnO incluyen numerosas rutas como la síntesis por precipitación, síntesis hidrotermal, el método sol-gel. Otro de los métodos que se encuentra en desarrollo, con un aumento en el número de publicaciones en las que se describe su aplicación, esta es la técnica de síntesis asistida por microondas. En esta técnica se emplean desde equipos de uso doméstico hasta equipos especializados que brindan amplias posibilidades para la fabricación de óxidos semiconductores.

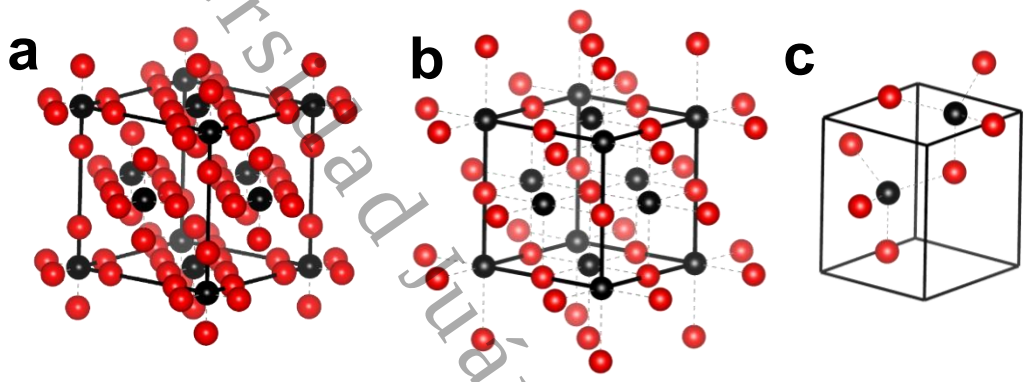
En su aplicación en la remediación de agua contaminada se utiliza la radiación solar como fuente de activación de las reacciones fotocatalíticas pero el ZnO es un semiconductor sensible a la radiación UV entre longitudes de onda de 305 nm a 380 nm, sin la posibilidad de aprovechar la radiación visible que se encuentra en un rango más amplio comparado al UV por lo que en la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

mejora de las propiedades del ZnO se han abierto el paso a la funcionalización, dopaje o impurificación con materiales como los bidimensionales.

Figura 6

Representación de los tres tipos de fases cristalinas en las que puede cristalizar el ZnO a) Sal de roca cúbica b) Blenda de Zinc cúbica c) Wurtzita hexagonal



Nota. Figura de autoría propia.

2.4 El carburo de titanio y aluminio: la fase MAX (Ti_3AlC_2)

El desarrollo de uno de los materiales bidimensionales de mayor relevancia en la última década fue derivado de una estructura tridimensional conocida como la fase MAX de carburo de titanio y aluminio. El avance en el estudio de las fases MAX ha incrementado el número original de materiales de 50 a más de 300 actualmente (Dahlqvist et al., 2023). Esta estructura posee una combinación de enlaces metálicos, covalentes e iónicos y conductividad metálica.

La fórmula que se emplea comúnmente para representar las fases MAX es $M_{n+1}AX_n$, donde M representa los metales de transición, A representa los elementos de los grupos IIIA y IVA de la tabla periódica, X representa el nitrógeno, carbón o una combinación de ambos elementos y n puede tomar valores de 1, 2, 3 o 4. Existe una enorme variedad de fases MAX y todas presentan una estructura cristalina de tipo hexagonal y son parte del grupo espacial P63/mmc. Se han obtenido diversas fases MAX con 28 elementos “M”, 28 elementos “A” y 6 elementos X (Dahlqvist et al., 2023; Rahman et al., 2022). El número de capas de M que separa las capas de A es lo que determina el orden estructural de una fase MAX que puede denominarse como 211, 312 o 413 (ver Figura 7) (Deshmukh et al., 2022).

Un ejemplo de la composición de fases MAX es la que se puede formar con metales de transición como el Ti, Sc y Mo los cuales están enlazados a átomos de carbón y nitrógeno con un componente “A” como el Al o el Si (Biswas & Alegaonkar, 2021); los enlaces entre estos átomos están formados por numerosos enlaces químicos, los metales de transición referidos como M están enlazados por enlaces mixtos de tipo metálicos, iónicos y covalentes y el enlace

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de M con el componente A está conformado únicamente por enlaces de tipo metálico.

Esta característica es la que hace a una fase MAX adecuada para la obtención de materiales llamados MXenes en multicapas, esto ocurre al escoger un agente adecuado para realizar una ruptura del enlace M-A al ser el enlace más débil presente en la estructura de la fase MAX y poder retirar de esta composición al componente “A”. La diferencia en la fuerza que une a los átomos de las diferentes fases MAX los hace los materiales perfectos para para la fabricación de materiales en 2D. Ademas, las fases MAX combinan caracteristicas de los materiales metálicos y los cerámicos. Una de las principales diferencias entre estos materiales y otros cerámicos es la capacidad que poseen para ser manipulados mecánicamente, ademas de ser mecánicamente robustos y resistentes a los cortes comparado con otros materiales de pocas dimensiones como el grafeno, que posee enlaces de Vander Waals. Una fase MAX tiene una mayor capacidad de manejo experimental debido al grado de fuerza que existe entre los tipos de enlaces entre sus átomos (Biswas & Alegaonkar, 2021).

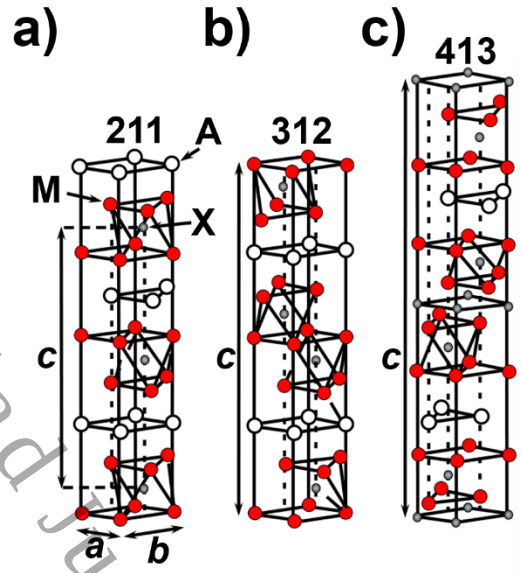
Las fases MAX fueron sintetizadas en gran número, pero su relevancia comenzó a notarse hasta hace unas décadas con la obtención del carburo de titanio y silicio: Ti_3SiC_2, y sus propiedades extraordinarias, siendo ampliamente estudiado y caracterizado junto a otras fases MAX que surgieron a la par, como la fase MAX de carburo de titanio y aluminio: Ti_3AlC_2.

El estudio sobre estos materiales creció cuando en 2011 se produjo el primer material 2D a partir de la fase MAX de Ti_3AlC_2 y se descubrió que retirando las capas del componente “A” de otras fases MAX con características similares inicio una nueva en el descubrimiento de los materiales que se denominaron como MXenes y de acuerdo con la investigación que se ha llevado a cabo sobre estos materiales se puede determinar que no podría haber MXenes sin la fase MAX.

Figura 7

Representación de los tipos de estructura cristalina de las fases MAX ($M_{n+1}AX_n$) dependiendo su orden estructural a) 211, b) 312 y c) 413

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. Adapta de "Chapter 1 - Introduction to 2D MXenes: fundamental aspects, MAX phases and MXene derivatives, current challenges, and future prospects", por Deshmukh et al, 2019, Mxenes and their Composites.

2.5 Materiales bidimensionales

Los estudios relacionados con los materiales bidimensionales (2D) se remontan a casi 80 años en el pasado y, gracias al descubrimiento del grafeno y sus propiedades, llamaron la atención sobre los trabajos de investigación para mejorar los métodos de obtención de este material, así como sus propiedades. Los materiales 2D poseen propiedades destacadas debido a su conductividad eléctrica, transparencia óptica, fuerza mecánica y conductividad térmica (Pogorielov et al., 2021). Los avances realizados en el estudio del grafeno impulsaron el estudio de otros materiales 2D como el nitruro de boro, los óxidos metálicos, hidróxidos y dicalcogenuros metálicos y de otros materiales novedosos, pocos de los materiales que se han estudiado presentan propiedades que superen a las mostradas por el grafeno y sus alótropos y que los pueda posicionar como opciones factibles para aplicaciones comerciales en las que el grafeno es comúnmente empleado. Uno de los materiales que han presentado enormes avances desde su descubrimiento son los MXenes.

Los materiales 2D surgen a partir del concepto de la nanotecnología y de la necesidad de fabricar nuevos materiales a menor escala, ya que estos pueden tener propiedades mejoradas respecto a sus iguales de mayor tamaño. Los materiales 2D son cristales con dimensiones laterales mayores comparadas con su espesor, siendo este espesor de apenas una capa atómica lo que les confiere una diferencia tanto en apariencia como en propiedades respecto a las estructuras en 3D. El material 2D de mayor relevancia, es el grafeno que está formado por

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

enlaces de átomos de carbón de tipo sp2 y está conectado por enlaces “en el plano”; presenta propiedades que lo hacen un excelente material para aplicaciones electrónicas (Biswas & Alegaonkar, 2021). Algunas de sus propiedades son su alta capacidad de conducción de la corriente de 10^8 A/cm^2, una fuerza tensil de 130.5 Gpa y un módulo de Young de 1 TPa. Estas propiedades son las que lo posicionan en las aplicaciones fotovoltaicas y eléctricas en general (Holkar et al., 2018).

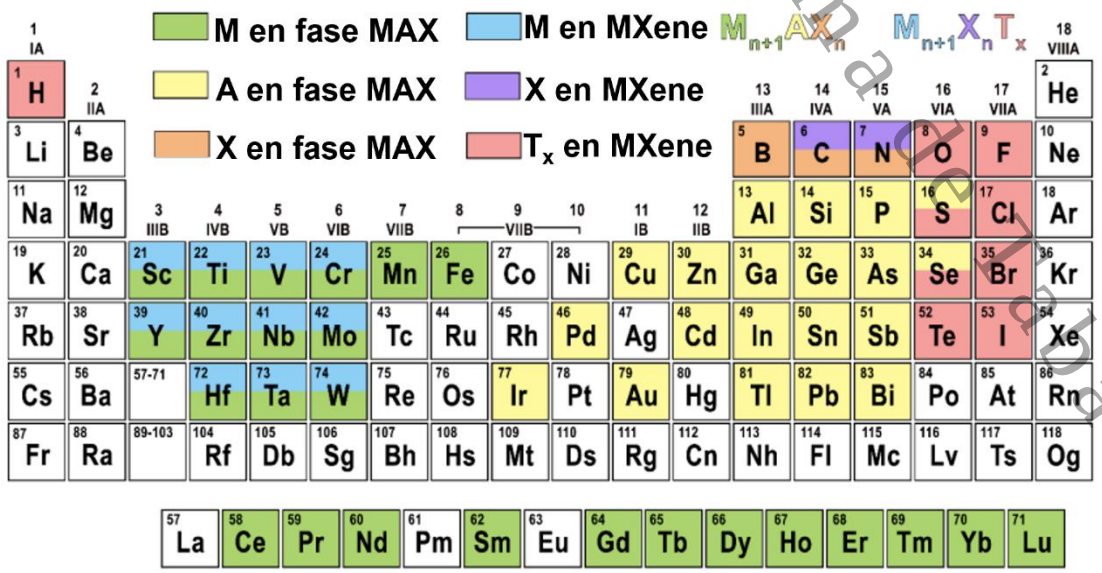
Después del descubrimiento y creciente estudio de nuevos materiales 2D, se ha determinado que existen algunos con propiedades superiores a las mostradas por el grafeno y otros alótropos de carbón, como los nanotubos de carbón, y estos son la creciente familia de materiales conocidos como carburos, nitruros y carbonitruros que reciben el nombre distintivo de MXenes.

2.6 El carburo de titanio: MXene

Los MXenes son la familia más grande de materiales 2D; fueron reportados por primera vez en el año 2011 cuando en la Universidad de Drexel en Filadelfia, Estados Unidos, lograron separar de manera selectiva las capas de Al de la fase MAX del Ti_3AlC_2. Su nombre es derivado de la palabra *Graphene* y su pronunciación, por lo que la palabra MXene es pronunciada como “Maxin”, y esto se debe a que lo que impulsó el descubrimiento de estos fue el grafeno. En la Figura 8 se ilustran todos los componentes que pueden formar el MXene Ti_3C_2.

Figura 8

Tabla periódica destacando los elementos que pueden conformar los componentes M, A y X en los MXenes y las fases MAX



Nota. Adaptado de “Mxenes—A New Class of Two-Dimensional Materials: Structure, Properties

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

and Potential Applications" (p. 4) por Pogorielov et al, 2021, Nanomaterials, 11(12).

Los MXenes son identificados mediante la nomenclatura general $M_{n+1}X_nT_x$, donde la M_n representa los metales de transición, la X representa al carbono, nitrógeno o una combinación de ambas denominada carbonitruro y Tx representa las terminaciones superficiales que pueden encontrarse en el MXene; estas pueden ser: -O, -OH, -F o -Cl, estas terminaciones corresponden a especies enlazadas a los átomos superficiales de Ti y deben distinguirse de las iónicas, por otro lado la n puede tomar valores de 1, 2, 3 o 4 (Shekhirev et al., 2021).

Algunas de las propiedades clave del MXene son su alta conductividad eléctrica mayor a 20,000 S/cm, su superficie hidrofílica y de tipo oxido/hidróxido, son fuertes y rígidos con niveles de 20 GPa a 30 GPa, son de fácil procesamiento, se pueden calentar de forma eficiente por medio de la radiación luminosa o de ondas electromagnéticas, una enorme superficie electroquímicamente activa y permiten un amplio control de sus propiedades al modificar su composición y estructura, además poseen una biocompatibilidad considerable (Anasori & Gogotsi, 2019; Pogorielov et al., 2021).

Actualmente existen más de 30 tipos de MXenes sintetizados y, de acuerdo con la composición química representada en la Tabla 8, se prevé que haya más de 100 MXenes teóricamente posibles, aunque aún están bajo investigación, ya que separar las capas de estos materiales mediante las rutas existentes es, en algunos casos, una tarea complicada (Shekhirev et al., 2021).

Los MXene tienen aplicaciones muy amplias y las investigaciones se orientan a reemplazar los materiales empleados actualmente en el almacenamiento de energía, así como en aplicaciones biológicas y ambientales, como el tratamiento del agua potable y el blindaje electromagnético; también tienen aplicación en reacciones como la reducción de oxígeno, la evolución de oxígeno, la oxidación de dióxido de carbono y otras que involucren al H como la producción de hidrogeno por water splitting. Otras aplicaciones en electrónica son los sensores, como los de gas y la detección de macromoléculas y de células (Rahman et al., 2022). Una de las aplicaciones que tienen principal interés es la aparente posibilidad sin límites de fabricar compósitos con los Mxenes, como los de tipo polimérico, óxidos metálicos, etc., y que cuentan con numerosas características beneficiosas.

Las propiedades finales de los MXenes dependen de la ruta de síntesis y de aspectos como la concentración de los precursores, los tiempos de reacción, la temperatura y la fase MAX precursora, que son importantes para la síntesis.

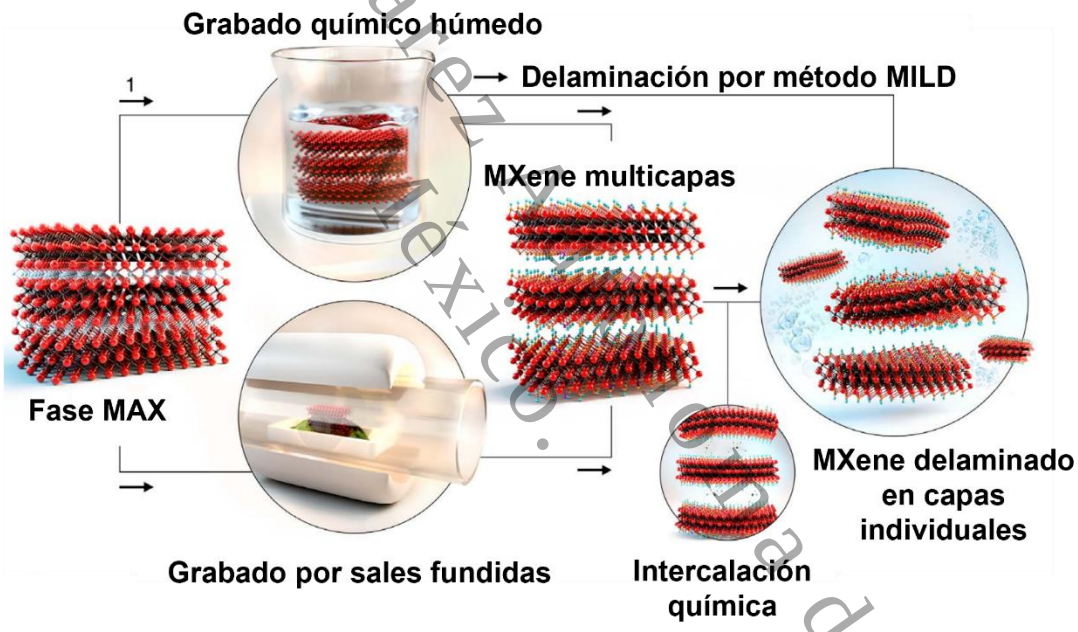
Las rutas de síntesis utilizadas para obtener un MXene se dividen en dos aproximaciones: *Bottom-up* y *Top-Down*. La aproximación *Bottom-up* está conformada únicamente por el método

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en ingles) y se refiere a ir depositando de forma epitaxial capas del material para sintetizar el MXene desde el fondo hacia arriba, utilizando un equipo de *sputtering* para fabricar películas multicapas de forma epitaxial, este método permite obtener materiales con alta cristalinidad y sin defectos estructurales, pero tiene limitaciones como la dificultad de obtener películas delgadas de gran área, la necesidad de trabajar con ultra alto vacío (Lim et al., 2022). En cambio, los métodos *Top-Down* involucran la síntesis de los MXenes a partir de retirar o romper de forma selectiva las capas del componente "A" de la fase MAX. Este proceso consiste generalmente en dos etapas, una conocida como el grabado del componente "A" y la segunda como el delaminado (ver Figura 9).

Figura 9

Esquema del proceso de síntesis de un MXene por grabado selectivo de la fase MAX en una ruta química húmeda y por la ruta de sales fundidas para obtener capas individuales del MXene



Nota. Adaptado de "The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes), por VahidMohammadi et al. 2021, Science 372 (1175)

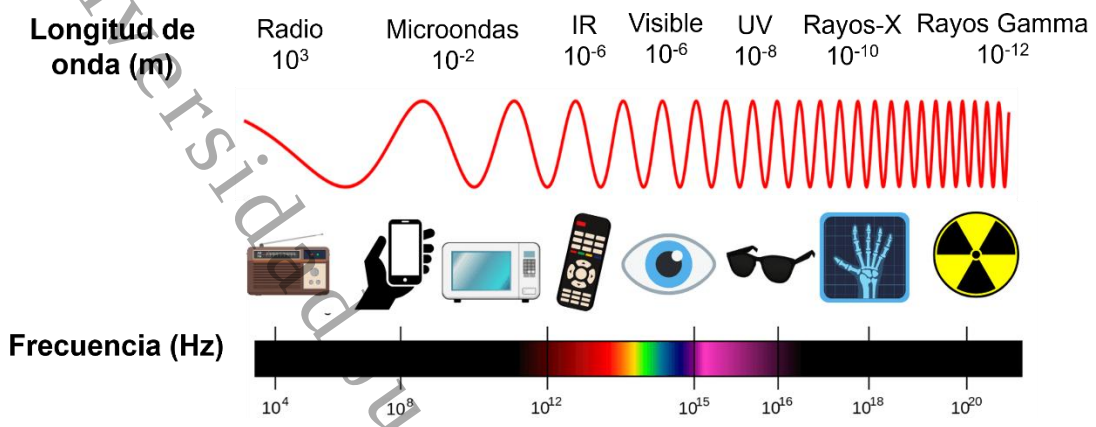
2.7 Síntesis asistida por microondas

Las microondas forman parte del espectro electromagnético y se encuentran en medio de las regiones de infrarroja y de radiofrecuencia. Tienen una frecuencia de 0.3 GHz a 300 GHz. La frecuencia en la que se ubican los tipos de ondas electromagnéticas se representa en la Figura 10.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Figura 10

Regiones en las que se divide el espectro electromagnético y las frecuencias características para cada una de las regiones



Nota. Adaptado de "5 - Electromagnetic waves: EM interference, equipment lifetime, measuring errors, and the market of EMW", por Filimonović et al, 2026, Electromagnetic Interference Shielding Materials.

La aplicación de este tipo de ondas electromagnéticas abarca un campo muy amplio en la comunicación, siendo utilizada en los dispositivos móviles, satelitales y en sistemas de radares; más allá de las aplicaciones en comunicación, se encuentran otros campos como el industrial, biomédico y químico. Los primeros avances en la fabricación de los dispositivos de microondas se realizaron en 1945 por LeBaron Spencer, con un primer dispositivo de gran tamaño debido al magnetrón utilizado para generar las microondas. Con un continuo desarrollo en los dispositivos de microondas, se introdujo este equipo para su uso doméstico.

El primer acercamiento a la síntesis asistida por un equipo de microondas se realizó en 1986 por Geyde *et. al en* 1986 quienes trabajaron en la síntesis orgánica de materiales de los cuales se derivaron publicaciones que documentaron la aplicación de las microondas en la síntesis, gracias a estos trabajos se impulsó el interés por las síntesis químicas basadas en el calentamiento en microondas. Una de las principales ventajas del uso de microondas sobre el uso de calentamiento convencional al ser el primero un calentamiento efectivo que reduce el tiempo de síntesis de forma considerable. Todos los equipos de microondas, tanto los de uso doméstico como los reactores de microondas, funcionan bajo una misma frecuencia de 2.45 GHz (Sharifvaghefi & Zheng, 2022).

En el desarrollo de materiales avanzados se ha aplicado la síntesis por microondas para obtener materiales metálicos, organometálicos, quinoleínas y, en general, para las síntesis orgánicas e inorgánicas. Este método presenta numerosas ventajas, como un aumento en la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

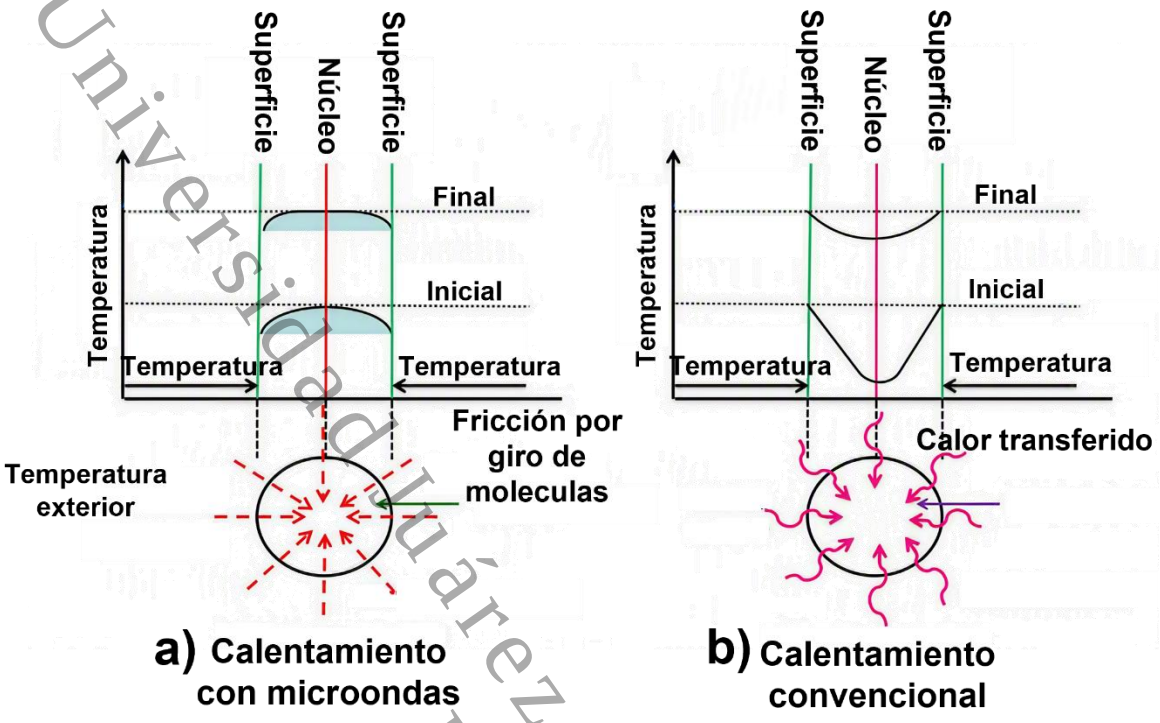
cinética de las reacciones, un rápido calentamiento inicial, un incremento en la velocidad de reacción. Además, puede favorecer la obtención de productos con mayor pureza y rendimiento de la reacción, también permite obtener materiales con menores tamaños de partícula (Morsali & Hashemi, 2020).

El principio físico del funcionamiento de un microondas se basa en el alineamiento dipolar de los componentes de la reacción de síntesis debido a la excitación que provoca la radiación electromagnética. El proceso de alineamiento de los dipolos inicia cuando la corriente eléctrica fluye a través de un magnetrón con el que cuenta el equipo, esto genera un campo electromagnético que provoca una excitación en las moléculas las cuales intentando encontrar su momento dipolar sufren de dos movimientos, uno de traslación y otro de rotación esto provoca que existan colisiones entre las moléculas lo que genera un calentamiento interno en la reacción, esta forma en la que se genera el calentamiento es lo que influye en que las reacciones tomen un menor tiempo que por otros métodos, además de que la energía es aprovechada de una forma eficiente, en la Figura 11 se representa el calentamiento con microondas contra el calentamiento convencional. Una diferencia marcada es que en los métodos de síntesis convencionales el calentamiento se genera por conducción desde una placa o parrilla y viaja hacia el recipiente para posteriormente iniciar el calentamiento del medio de reacción.

Figura 11

Comparación entre el calentamiento generado mediante un equipo de a) microondas vs el calentamiento generado de forma b) convencional destacando la manera en que se genera el calor y la manera de transmitirse hacia la reacción

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. Adaptado de "Microwave synthesis and actuation of shape memory polycaprolactone foams with high speed" (p. 10) por Zhang et al, 2015, Scientific Reports, 5(1).

Los equipos para reacción por microondas se encuentran clasificados en dos categorías: los reactores monomodales y los reactores multimodales. Los reactores monomodales operan en síntesis a pequeña escala mayormente en laboratorios de investigación y desarrollo; operan en recipientes cerrados con un rango de volúmenes de 0.2 mL a 50 mL a temperaturas máximas de 250 °C y presiones de hasta 20 bar o también en recipientes abiertos con condiciones de reflujo; este modo de microondas puede ser aplicable al desarrollo de drogas y a la optimización de los métodos de síntesis. La desventaja en el uso de estos equipos reside en que únicamente se puede operar un recipiente por síntesis a diferencia del modo multimodal que puede operar con más recipientes a la vez (Henary et al., 2020).

Por otro lado, los reactores multimodales operan en condiciones mayores a sus similares monomodales, con temperaturas de hasta 300 °C y presiones de 200 bar. Los reactores multimodales pueden contener hasta 40 ml de solución y, a diferencia de los modos monomodales, pueden operar con muestras de forma simultánea, lo que los convierte en los de mayor aplicación en la industria, al poder procesar desde algunos gramos hasta kilogramos de producto. La mayor ventaja de los modos multimodales es que las microondas generadas presentan una menor densidad de campo y contribuyen al calentamiento de forma caótica y desordenada. Esto ayuda a que la dispersión de la radiación sea mayor, por lo que aumenta el

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México

área efectiva de calentamiento dentro de los recipientes (Henary et al., 2020).

2.8 Fotocatálisis

La fotocatálisis es el aumento de la velocidad a la que ocurre la reacción en presencia de un material que se conoce como fotocatalizador, generado por la excitación de los electrones debido a una fuente de radiación. La fotocatálisis forma parte de los procesos avanzados de oxidación (PAO), que son reacciones inducidas por una fuente de energía que generan especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilo (•OH) y superóxido ($O_2•^-$), capaces de transformar los contaminantes orgánicos y, en condiciones favorables, conducir a su mineralización hasta CO_2 y H_2O.

El proceso de fotocatálisis se ilustra en la Figura 12 y ocurre de la siguiente forma: cuando la energía en forma de radiación luminosa llega al semiconductor y esta tiene una energía igual o mayor a la que posee su *band gap* provoca una excitación en los electrones que el semiconductor posee en su banda de valencia (B.V.), estos son desplazados hacia la banda de conducción (B.C.), en el espacio que ocupaba el electrón originalmente se encuentra un hueco que cuenta con una carga contraria a la del electrón (Ecuación 1). Este desplazamiento es lo que provoca que se lleven a cabo las reacciones tanto en la superficie del material como en el "*bulk*" del semiconductor, en estas reacciones los huecos (Hbv) y electrones (Ebc) interactúan para provocar la oxidación de agua adsorbida y del oxígeno disuelto para generales radicales (Ecuaciones 2, 3 y 4). Las reacciones que se llevan a cabo en el semiconductor provocan que las moléculas objetivo (contaminantes) se transformen en especies de menor complejidad lo cual se conoce como mineralización (Ecuación 5) (Lee et al., 2023; J. Liu et al., 2025).

$$Semicondutor + hv \rightarrow e_{CB-} + h_{VB+} \quad (1)$$

$$h_{VB} + OH^- \rightarrow OH^* \quad (2)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O(Ads) \rightarrow OH^* + H^+ \quad (3)$$

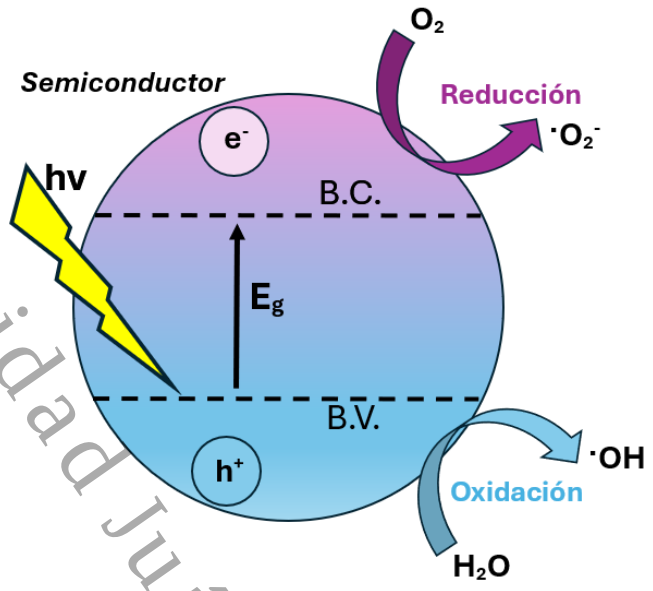
$$e_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{-*} \quad (4)$$

$$h_{VB}^+/O_2^{-*}/OH^* + contaminante \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (5)$$

Figura 12

Esquema del mecanismo de reacción entre los fotones generados por la fuente de radiación y el material fotocatalizador y las reacciones de oxidación y reducción que ocurren durante la fotocatálisis

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. La figura es de autoría propia

En el proceso de la separación electrón-hueco los electrones que están ocupando la banda de valencia se encuentran en un estado metaestable debido a que existe una fuerza Coulombica que tiende a provocar que los electrones regresen a su posición original en la banda de valencia, a este proceso se le conoce como recombinación y es la que limita la cantidad de reacciones que ocurren en el proceso fotocatalítico ya que reduce la eficiencia fotocatalítica y el tiempo de vida media de los portadores de carga (e^-, h^+). Si se reduce la velocidad de recombinación del par e-h, se puede obtener una mejor eficiencia de la fotodegradación. Es por ese motivo que muchos estudios se enfocan en la síntesis de nuevos materiales compuestos por la combinación de semiconductores, alótropos de carbono y metales (X. Li et al., 2022).

En los estudios actuales sobre la eficiencia de un fotocatalizador en una aplicación real se tiene en cuenta también la capacidad para mineralizar los contaminantes orgánicos, esto se analiza por medio de la técnica de carbono orgánico total (COT) que permite cuantificar todas las especies de carbono que están presentes en una muestra y en fotocatálisis ayudan a determinar el porcentaje de mineralización.

2.9 Determinación de carbono orgánico total (COT)

En la medición de la calidad del agua, el contenido de materia orgánica es un factor de alta relevancia. La medición de este factor es aplicable al agua de consumo y a los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, y garantiza el cumplimiento de las normas que regulan los niveles de materia orgánica (Kim & Kim, 2025).

Una de las técnicas analíticas de mayor eficiencia para cuantificar el contenido de carbono

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

orgánico es el carbono orgánico total (COT); es de amplio uso en las industrias de tratamiento de agua y farmacéuticas debido a su rapidez de análisis y a la medición automática, en comparación con otros métodos (A. Shetty & Goyal, 2022). El contenido de materia orgánica de una muestra se compone de distintas fracciones de carbono; la cantidad total se denomina carbono total y está conformada por el carbono inorgánico (CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-) y el carbono orgánico total (COT), materia orgánica que puede ser disuelta o materia en forma de partículas.

El nivel de carbono orgánico total indica la cantidad total de carbono presente en la materia orgánica de una muestra. Esta técnica se emplea de manera general para la seguridad y la protección contra la contaminación orgánica. La contaminación orgánica está conformada por sustancias como los pesticidas y otros compuestos empleados en las actividades agrícolas. También forman parte de estos contaminantes los colorantes, compuestos fenólicos, farmacéuticos. Todos estos contaminantes orgánicos tienen el potencial de afectar los ecosistemas acuáticos y, como consecuencia, la salud humana (Chowdhury et al., 2016; Mani et al., 2023).

El análisis de carbono orgánico total no es adecuado para identificar componentes orgánicos individuales, sino para determinar la composición de líquidos, donde sirve como un índice representativo de la calidad del agua. El funcionamiento de un analizador COT consiste en oxidar los compuestos orgánicos en CO_2 producido. La manera de determinar el COT es medir o eliminar las distintas fracciones del carbono total (CT).

En este análisis se distinguen las diferentes fracciones relacionadas al carbón, la cantidad de todo el carbón presente en una muestra se conoce como carbono total (CT), este carbón total puede dividirse en dos grupos, uno de ellos es el carbono orgánico total (COT) el cual corresponde a todos los átomos de carbón enlazados covalentemente para formar moléculas orgánicas y el otro es el carbono inorgánico (CI), el cual está conformado por el carbonato, bicarbonato y CO_2 disuelto. Otra de las clasificaciones posibles pertenece al grupo del COT, el cual se puede clasificar en carbono orgánico no purgable (CONP) que consiste en la fracción de COT que no es removida mediante la extracción de gases, cuando la fracción de carbono inorgánico se purga del total solo se está determinando el CONP debido a que el carbono orgánico purgable se asume como despreciable, por último el carbono orgánico purgable (COP) es la fracción removida mediante la extracción de gas (Shimadzu Europe, s.f.).

La forma de determinar los niveles de COT es mediante la oxidación del contenido orgánico en la muestra de agua y convertirla en cantidades cuantificables, dependiendo de la concentración y de la forma en que se encuentre la materia orgánica, y también de las especificaciones analíticas. Se pueden emplear diversas técnicas de oxidación, estas incluyen la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

combustión a altas temperaturas.

La determinación de COT tiene limitaciones relacionadas a la solubilidad de los contaminantes ya que estos deben ser solubles en agua y se debe establecer que una cantidad importante de la materia contaminante es orgánica y una parte de esta materia puede ser oxidada bajo las condiciones a las que se realiza la determinación de COT. Se debe considerar utilizar agua de alta pureza para reducir las sustancias que puedan interferir en la medición (Albert, 2015). Algunas sustancias que pueden interferir en la medición pueden ser de origen carbonoso inorgánico. Este tipo de sustancias, que incluyen al CO_2, carbonato y bicarbonato, deben ser eliminadas de la muestra a analizar antes de iniciar con el proceso de oxidación. La forma de eliminar estos componentes inorgánicos es mediante acidificación y rocío de las muestras de agua contaminada.

Teniendo en cuenta todas las formas de carbono inorgánico, se puede determinar el COT, ya que este es igual a la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT) (A. Shetty & Goyal, 2022).

2.10 Técnicas de caracterización

Los materiales presentan diversas propiedades relacionadas con sus formas, tamaños, morfología, composición superficial, peso molecular, solubilidad, etc. El estudio de todas estas propiedades es lo que determinan sus posibles aplicaciones y la eficiencia con la que puedan desempeñarse en su aplicación. Los distintos tipos de materiales requieren de una caracterización rigurosa, como en el caso de los nanomateriales que se aplican en la medicina, deben ser estudiados para determinar su confiabilidad y seguridad en el uso humano. Las propiedades fisicoquímicas impactan en la interacción de los nanomateriales en los seres vivos, por lo que se requiere determinar la biocompatibilidad con técnicas adecuadas.

Cuando se trabaja con materiales nanoestructurados, se puede contar con películas delgadas, nanopartículas y materiales en "*bulk"* que presentan propiedades ópticas, eléctricas, espectroscópicas, mecánicas y estructurales dependiendo de la ruta química por la que son sintetizados, en el conocer estas propiedades recae el valor de la caracterización de materiales (Jagadeesh et al., 2023).

2.10.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de tipo estructural que permite obtener información cuantitativa y cualitativa de la estructura cristalina de un material. Para realizar un estudio de rayos X se requiere que la muestra a analizar sea cristalina es decir que su estructura posea un arreglo periódico, el análisis inicia cuando interactúa un haz de radiación monocromática que se encuentra en una longitud de onda de $4x10^{-3}$ nm a 100 nm con una

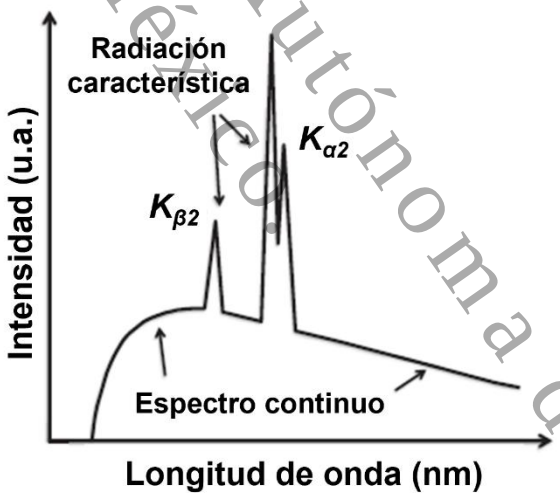
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México.

muestra cristalina, este haz es difractado entre todos los cristales que forman parte de la estructura del material y la señal del haz difractado es captado por un detector que convierte esto en información que se representa por un gráfico que se conoce como difractograma.

El proceso experimental de un análisis se lleva a cabo al bombardear electrones de alta energía en un filamento metálico generalmente de tungsteno, este se encuentra dentro de un tubo sellado que puede estar hecho de metales como el Cu, Mo, Co entre otros, dependiendo del material a analizar, en este punto se generan los rayos X en muchas direcciones de los cuales solo los que son emitidos en una dirección particular con respecto del haz de electrones pasan a través de una ventana de Be, los rayos X son filtrados con filtros β los cuales absorben la radiación dejando pasar únicamente la radiación característica que es la que se emplea para la obtención del difractograma de la muestra que se analiza (ver Figura 13). Existe una correlación entre los rayos X incidentes y las interferencias que se obtienen y satisfacen el principio que dicta la ley de Bragg (Jagadeesh et al., 2023; Tyagi & Ningthoujam, 2021).

Figura 13

Representación de los tipos de radiación (Kα y Kβ) generados al interactuar los rayos X con la muestra analizada



Nota. Adaptado de "4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization" por Epp, 2016, Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods

El fenómeno que ocurre en la DRX se puede explicar de forma geométrica mediante la ley de Bragg representada en la Ecuación 6:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\, sin\theta \quad (6)$$

Donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz que incide en la muestra, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ es el ángulo del haz difractado en grados.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La información que se obtiene de un análisis por DRX puede ser interpretada en la pureza de fase, estructura cristalina, tamaño de cristalito y estrés en la red. Esta información puede ser procesada en un software adecuado (Jagadeesh et al., 2023).

2.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las técnicas de microscopía permiten la visualización de estructuras en su tamaño y forma. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) funciona al emitirse un haz de electrones que se genera a partir de un cañón de electrones termoiónico o un cañón de emisión de campo, este haz de electrones al acelerarse los electrones con un voltaje de 0.5 kV a 30 kV entre el cátodo y el ánodo formando un pequeño haz en sección transversal de un diámetro de 10 µm a 50 µm, esta sección transversal es muy grande para que las imágenes capturadas sean nítidas por lo que la sección transversal se debe reducir con el sistema de lentes de condensación y de lentes objetivo, para posteriormente ser enfocado al espécimen de análisis.

Los diferentes efectos que pueden resultar de la interacción del haz de electrones con un espécimen pueden ser dispersiones inelásticas y elásticas, cuando se trata de una dispersión inelástica, la dirección de los electrones primarios es cambiada pero la energía total se mantiene.

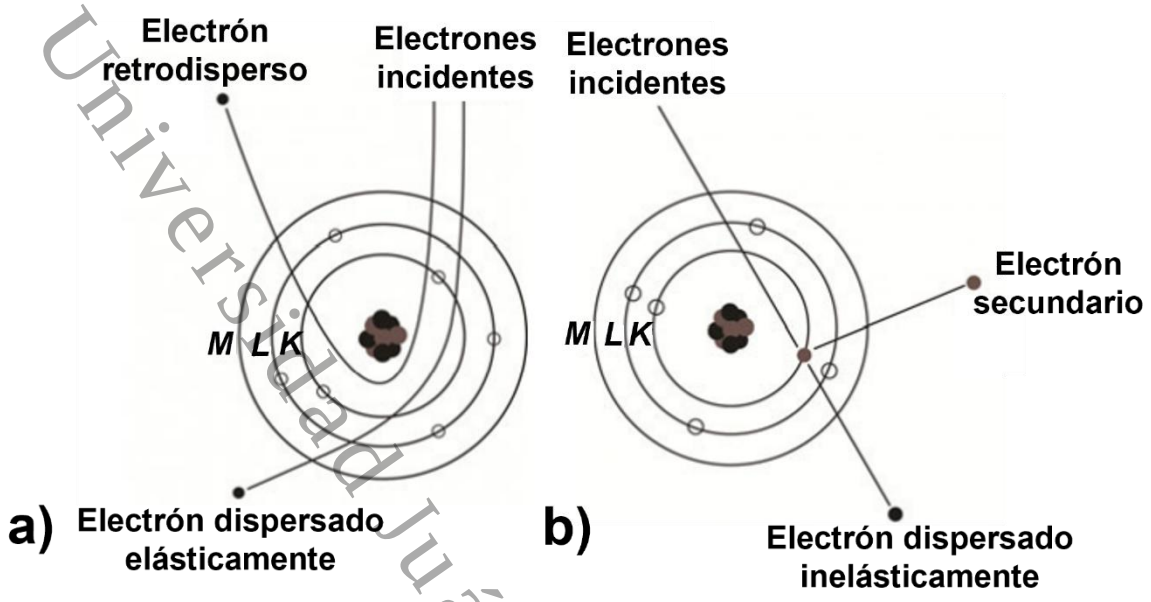
Los electrones que se dispersan de una forma inelástica cambian su dirección y pierden parte de su energía; la mayor parte del haz de electrones termina en el espécimen en forma de calor y la parte restante de los electrones es detectada fuera del espécimen y se denomina efectos secundarios, la esquematización de las dispersiones inelástica y elástica se puede observar en la Figura 14.

Los efectos secundarios que se generan durante la interacción de los electrones y el espécimen corresponden a los electrones secundarios emitidos, electrones retrodispersos, rayos X característicos y fotones, algunos de estos efectos son utilizados para generar las imágenes SEM e información de tipo microquímico del espécimen analizado (Ul-Hamid, 2018).

Figura 14

Esquema de la interacción entre los electrones y el espécimen a analizar descrito por la dispersión elástica e inelástica en la microscopía SEM

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. Adaptado de "Chapter 3 Contrast Formation in the SEM" by Ul-Hamid, 2018, A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy, Springer.

Un elemento clave en la microscopía SEM es el "volumen de interacción" el cual es la región de la muestra en la que el haz de electrones penetra, la profundidad de la emisión de las diferentes señales que están presente en una medición de este tipo es influenciada por la energía del haz de electrones, la naturaleza de la muestra, la composición e incluso por la preparación de la muestra; mientras mayor sea el voltaje de aceleración del cañón de electrones mayor será el volumen de interacción. La microscopía SEM ofrece una alternativa para las limitaciones de la microscopía óptica y brinda información relacionada a la topografía, morfología, composición y naturaleza cristalográfica de una muestra; esta técnica puede adaptarse a los distintos tipos de muestras como las muestras que pueden ser afectadas por la energía del haz de electrones como las muestras biológicas o ciertos materiales poliméricos, existiendo alternativas como la microscopía SEM ambiental y la SEM a bajo voltaje (Girão et al., 2017)

2.10.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión TEM fue el primer tipo de microscopía que utilizaba electrones en la captura de imágenes y surgió para sobreponerse a las limitaciones en la observación que tenía la microscopía con luz visible y potenciar el estudio de los materiales de diversas disciplinas científicas. La TEM es esencial en el estudio de la morfología y estructura de muestras como aleaciones metálicas, materiales inorgánicos y biológicos que requieran una observación en escalas desde micrométricas hasta una escala atómica.

Los componentes de un microscopio de transmisión y la forma de operación es similar a

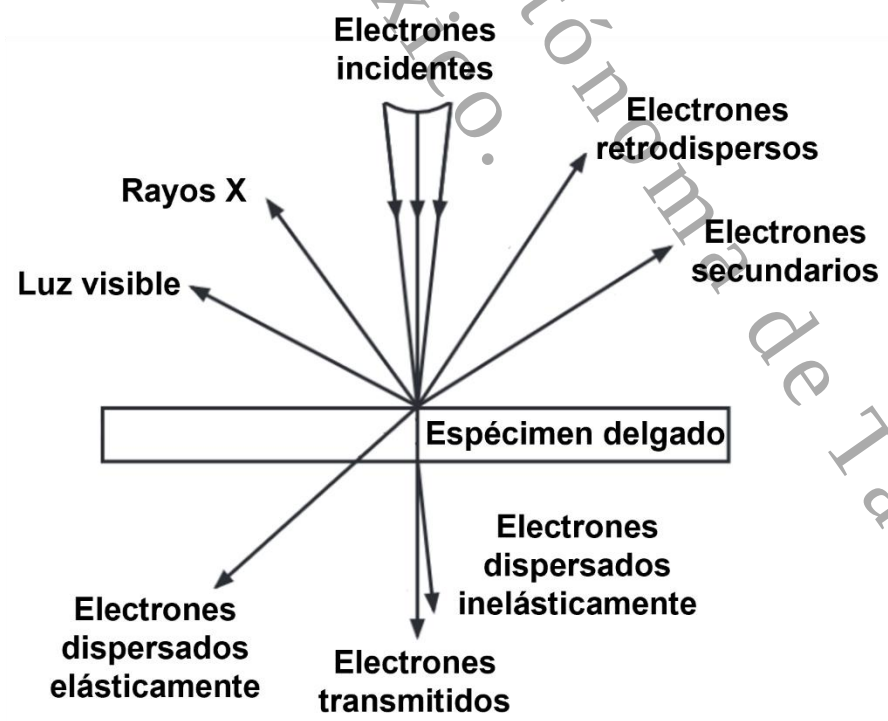
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

la de un microscopio de barrido, la instrumentación cuenta también con elementos como un cañón de electrones, lentes electromagnéticas y condensadoras, pero en la microscopía TEM varían tanto la muestra como la posición de la misma, así como la forma en la que se adquieren los datos durante la medición, debido a que el haz de electrones que incide en la muestra es de alta energía y es transmitido a través de un espécimen que debe ser ultradelgado (Narain, 2020).

Por medio de la técnica de TEM se pueden estudiar varios tipos de interacciones de los electrones con la muestra y estas interacciones permiten obtener información específica que divide a esta técnica en varios tipos: los electrones transmitidos en el modo TEM, los electrones dispersados elásticamente en el modo de difracción, los electrones inelásticos que ser estudian en los modos EELS y EFTEM, los modos de campo oscuro anular (ADF) y la microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) que se logran al recolectar electrones dispersados de forma coherente, el modo de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) el cual detecta los electrones dispersados de forma incoherente inelástica los cuales son dispersados en ángulos altos (Jiang et al., 2019), estas diferentes interacciones se ilustran mediante la Figura 15.

Figura 15

Los diferentes tipos de dispersión de electrones que ocurren durante la interacción de una muestra con los electrones en la microscopía TEM



Nota. Adaptado de "Chapter 7 - Electron-Based Imaging Techniques" por Adams and Barbante, 2015, Comprehensive Analytical Chemistry.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

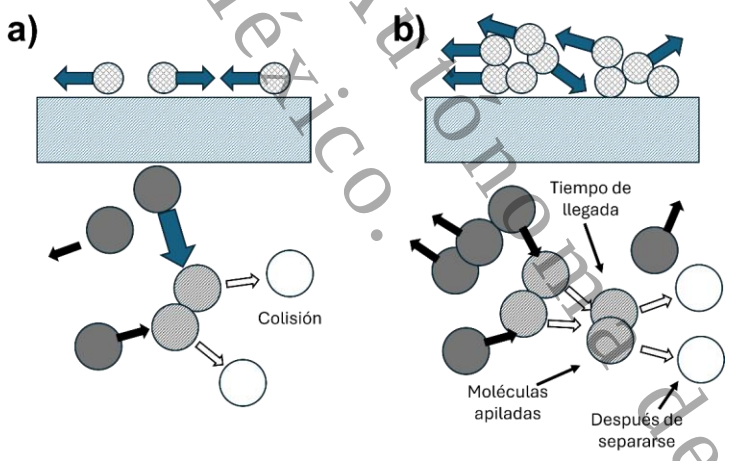
2.10.4 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción física o fisisorción es el fenómeno en el cual las moléculas de un gas inerte se adhieren a una superficie a una presión menor a la presión de vapor, la atracción entre las moléculas involucra únicamente fuerzas intermoleculares de atracción débil y no existe la formación de enlaces de tipo covalente o iónico. Un tipo de adsorción diferente a la fisisorción es llamado quimisorción y este fenómeno involucra enlaces químicos entre las moléculas que se adhieren a la superficie de un sólido, ejemplos de la quimisorción son la corrosión y la electroquímica (Condon, 2019). La información que se obtiene de un análisis de fisisorción es el área superficial específica, el tamaño de los poros, el volumen de poro y la medición principal de los experimentos de adsorción: las isotermas de adsorción.

Existen dos tipos de fisisorción: gas y líquida (ver Figura 16). En estas dos clasificaciones hay una atracción total entre las moléculas adsorbidas y el adsorbato, lo que quiere decir que las moléculas se distribuyen por toda la superficie dejando espacios entre sí, aunque también puede existir la formación de espacios donde se acumulen numerosas moléculas (Condon, 2019).

Figura 16

Representación de los dos tipos de fisisorción a) en forma de gas y b) en forma de líquido



Nota. Adaptado de "Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement, classical theories and quantum theory" por Condon, 2019. Elsevier.

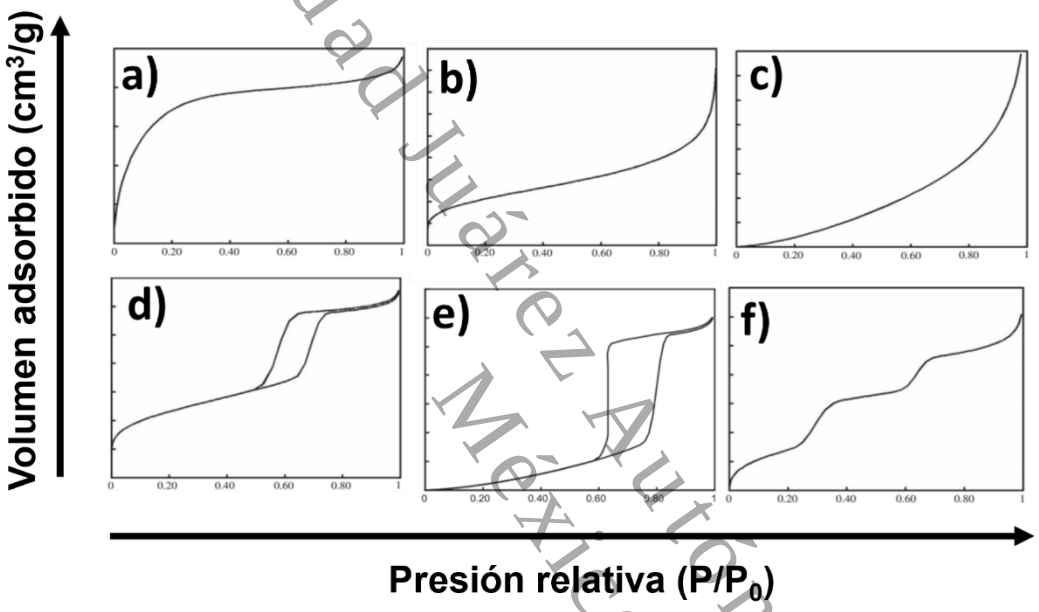
La UIQPA (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) se encarga de determinar las clasificaciones de las isotermas de adsorción y de cómo interpretarlas para su caracterización estructural. La clasificación se distribuye en 6 tipos enumerados con números romanos del I al VI, las isotermas del tipo I se refieren a los materiales microporosos, las de tipo II incluyen a materiales no porosos o materiales adsorbentes macroporosos, las de tipo III indican que no existe la formación de multicapas, las de tipo IV representan a los materiales mesoporosos, las

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de tipo V al igual que en las de tipo III no se puede identificar la formación de multicapas, por lo que hay una interacción relativamente baja entre adsorbente y el adsorbato, por ultimo las isotermas de tipo VI están referidas a una adsorción capa por capa en una superficie no porosa suave (ver Figura 17) (Cychosz & Thommes, 2018).

Figura 17

Clasificación de las isotermas de adsorción-desorción y los ciclos de histéresis asociados de acuerdo con la UIQPA a) Tipo I, b) Tipo II, c) Tipo III, d) Tipo IV, e) Tipo V, f) Tipo VI



Nota. Adaptado de "Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials" por Cychosz, Thommes, 2018, Engineering.

2.10.5 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía de Ultravioleta-Visible es una técnica que se usa para medir la intensidad de la luz en las longitudes de onda UV de 10 nm a 400 nm y visible de 400 nm a 800 nm en función de la longitud de onda, se mide la cantidad de luz absorbida por un analito y se traduce en un gráfico que recibe el nombre de espectro normalmente bajo las unidades de nanómetros (nm). Esto es el resultado de la interacción de la radiación electromagnética con una muestra. La absorción de la radiación ocurre en un nivel de energía electrónico de las moléculas. Las ondas electromagnéticas están representadas por la frecuencia, longitud de onda y la distancia entre dos picos, hay una relación aritmética entre la velocidad de la luz, la longitud de onda y la frecuencia y se representa con la Ecuación 7:

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$c = v\lambda \quad (7)$$

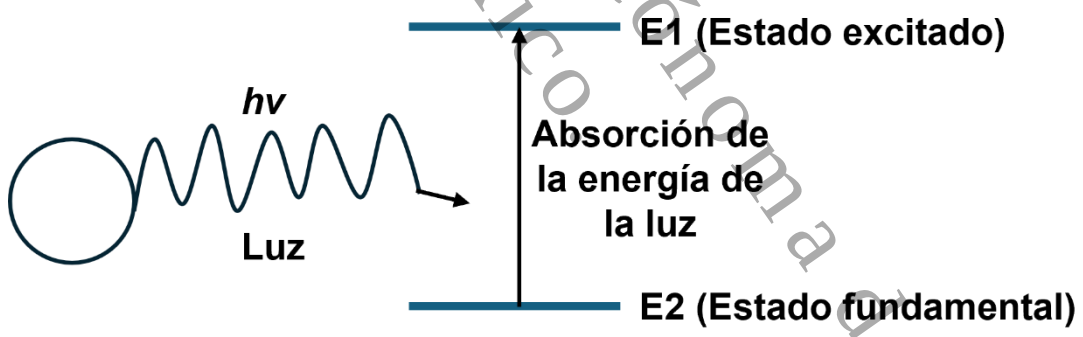
Y de acuerdo con las leyes de la mecánica cuántica la ecuación también puede representarse como en la Ecuación 8:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

Donde E representa la energía de la radiación, *v* la frecuencia, *h* es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la luz absorbida (Akash & Rehman, 2020). La absorción de los niveles electrónicos por moléculas orgánicas se asocia a la excitación que sufren los electrones de la capa de valencia desde un estado fundamental a un estado excitado al entrar en contacto con la radiación UV-Visible (ver Figura 18), posterior a absorber la energía incidente las transiciones ocurren desde el estado excitado que tienen al orbital molecular más alto, la longitud de onda de la radiación que es absorbida depende de la diferencia de energía entre el orbital que contiene a los electrones en estado fundamental (E_2) y el orbital que contiene a los electrones en un estado excitado (E_1) (Akash & Rehman, 2020).

Figura 18

Esquema del fenómeno que ocurre durante el análisis de una muestra por la técnica de espectroscopía UV-Vis en el que los niveles electrónicos de energía sufren un cambio de un estado fundamental a un estado excitado.



Nota. Autoría propia

Los procesos que se miden en una espectroscopía UV-Vis son: transmitancia, absorbancia, reflectancia, dispersión y refracción.

Transmitancia: Está definida por una letra T y se refiere a la fracción de radiación electromagnética en una longitud de onda específica que pasa a través de la muestra, se reporta el valor de la transmitancia en porcentaje. Este proceso está descrito en la Ecuación 9:

$$T(\%) = \frac{P_m}{P_i} x100 \quad (9)$$

Donde T(%) representa el porcentaje de transmisión, Pm es la radiación de entrada es y Pi la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

radiación de salida.

Absorbancia: Es la fracción de la radiación absorbida por la muestra en una longitud de onda específica, en el caso de muestras líquidas la transmitancia (T) se relaciona con la absorbancia (A) de acuerdo con la Ecuación 10:

$$A = -log = -log\frac{P}{P_0} \quad (10)$$

Donde P es la radiación de salida al atravesar la muestra y P_0 es la potencia de la radiación incidente. Cuando la muestra sea un gas, se utilizan los logaritmos naturales en lugar del logaritmo de base 10 (Kafle, 2019).

2.10.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ha cobrado un uso extendido como método de análisis superficial; se aplica en muchos tipos de investigación, como el análisis químico, la ciencia de materiales y áreas asociadas al estudio del medio ambiente, del ámbito atmosférico y de sistemas biológicos. Esta espectroscopía es una herramienta muy útil para comprender la naturaleza de las superficies de las nanopartículas, así como la estructura y el espesor de sus recubrimientos.

La información que se puede extraer de un análisis XPS incluye la composición, la presencia de contaminantes, la consistencia de la funcionalización, la cantidad de adsorbatos en una superficie y el espesor de recubrimientos y capas (Baer, 2020). Las tres técnicas espectroscópicas principales para el análisis superficial son la espectroscopía XPS, la espectroscopía de electrones Auger (AES) y la espectrometría másica de iones secundarios (ToF-SIMS), todas pueden brindar información superficial de hasta 10 nm de espesor y son complementarias entre sí, pero XPS destaca entre ellas por que brinda un análisis de composición química cuantitativo, información elemental con un rango de sensibilidad de 0.1 a 1% para todos los elementos con excepción del hidrogeno (H) y el helio (He), esto puede ser identificado gracias a las energías de enlace de los fotoelectrones que se emiten durante la excitación (Baer et al., 2019; Krishna & Philip, 2022).

En el análisis se puede encontrar información sobre los estados químicos de los elementos que componen la muestra al identificar las energías de enlace y los desplazamientos de energía en comparación con los compuestos puros. También es posible conocer las proporciones molares de cada elemento extrayendo la información de las intensidades de los picos fotoelectrónicos.

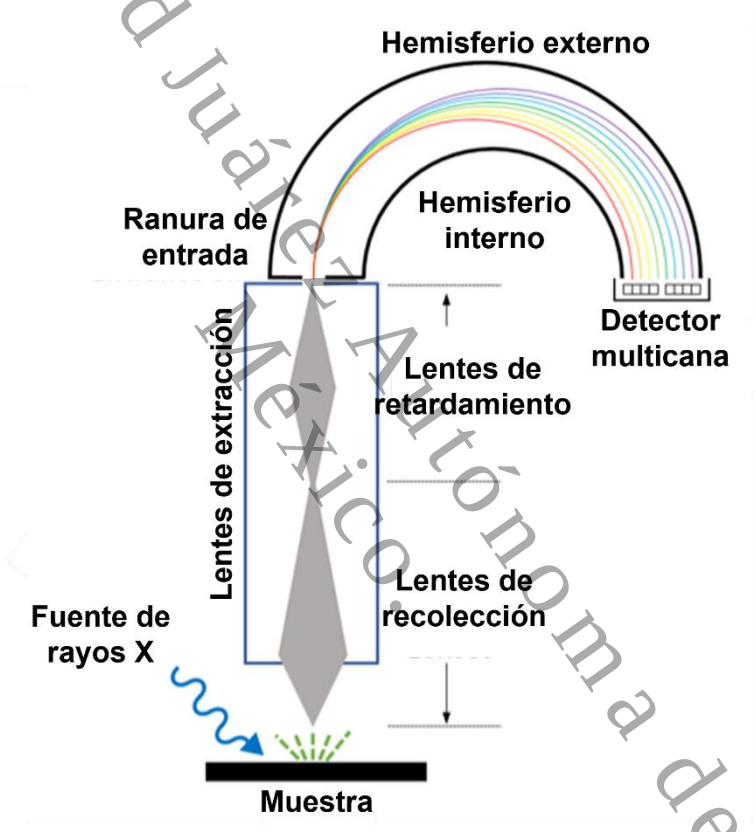
El instrumento para los estudios por XPS opera según el principio del efecto fotoeléctrico de Hertz; la Figura 19 esquematiza los componentes de un equipo de esta clase. En un análisis

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de rutina, los rayos X de una energía definida se utilizan para incidir sobre la muestra, lo que desencadena el efecto fotoeléctrico. Al incidir los rayos X sobre la muestra, se emiten fotoelectrones cuya energía cinética es analizada por el espectrómetro; a partir de ella se determina su energía de enlace. La cantidad de electrones que se producen por unidad de tiempo está correlacionada con la energía y es el gráfico de la energía contra la intensidad lo que brinda el espectro XPS (Jagadeesh et al., 2023).

Figura 19

Diagrama de los componentes de un equipo para análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)



Nota. Adaptado de "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy" por Stevie and Donley, 2020, J. Vac. Sci. Technol, 38(6).

2.10.7 Espectroscopía Raman

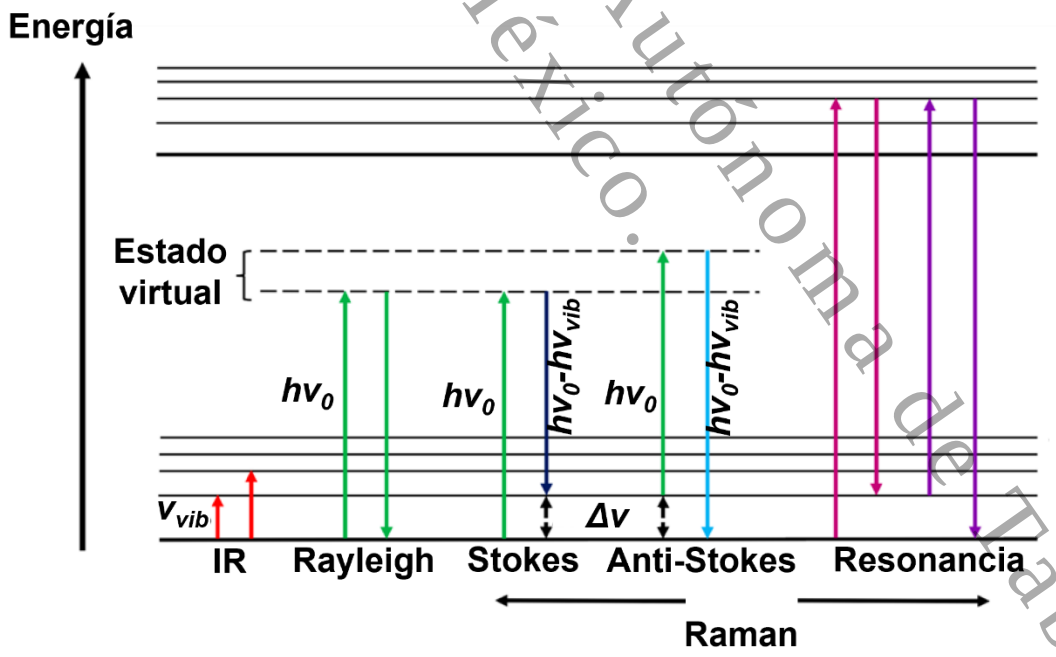
En el estudio de los materiales, las técnicas espectroscópicas no destructivas representan una herramienta importante en el análisis de materiales, funcionan en el estudio de materiales carbonosos y de propiedades inorgánicas y brindan información acerca de su fase cristalina, funcionalidades y defectos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La espectroscopía Raman funciona mediante dispersiones inelásticas de la luz al interactuar con un objeto, la luz que interactúa con una muestra puede comportarse de dos formas, si la nube de electrones resultante adquiere su estado original al emitir fotones con la misma frecuencia de la radiación incidente, el fenómeno es llamado dispersión elástica o de Rayleigh. En cambio, cuando la luz incidente provoca movimiento nuclear en la nube de electrones y hay una transferencia de energía entre las moléculas y los fotones y viceversa, este proceso es llamado dispersión inelástica de la radiación o dispersión Raman (Orlando et al., 2021; Singh et al., 2021). Cuando ocurre una dispersión inelástica la pérdida o ganancia de la energía fotónica es igual a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos inicial y final; si el fotón de salida tiene una menor energía que el fotón de entrada, se le conoce como una dispersión Stokes, en caso contrario se le conoce como una dispersión anti-Stokes (ver Figura 20) y la diferencia de energía entre los fotones de entrada y los de salida recibe el nombre de Desplazamiento Raman o Raman Shift (Orlando et al., 2021).

Figura 20

Clasificación de los tipos de dispersión de luz observados durante el análisis por espectroscopía Raman: dispersiones de Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.



Nota. Adaptado de "A Comprehensive Review on Raman Spectroscopy Applications" por Orlando et al, 2021, Chemosensors, 9(9).

Un espectro Raman puede brindar información tanto cuantitativa como cualitativa sobre interacciones intermoleculares e intramoleculares entre los grupos funcionales y la estructura

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cristalina de macromoléculas; es auxiliar en el estudio de membranas poliméricas asimétricas; y se aplica en el estudio de la composición y distribución de partículas en membranas de compósitos que forman parte de matrices poliméricas.

La espectroscopía Raman tiene una baja resolución espacial de 1 mm^2. Por este motivo, para la caracterización de materiales como los nanoestructurados inorgánicos y orgánicos se emplea un tipo conocido como espectroscopía micro-Raman, que consiste en combinar un espectrómetro Raman con un microscopio óptico. Esta variante de Raman tiene aplicaciones en la evaluación del estrés interno de nanocompósitos, el mapeo de fases y de composición de polímeros, y la exploración de propiedades electrónicas del grafeno y otros alótropos de carbono (Orlando et al., 2021).

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

3.1 Diseño experimental y criterios que llevaron a la selección de las muestras

La síntesis de la familia de materiales conocidos como MXene requiere del manejo de tres variables específicas cuando se estudia una nueva ruta de síntesis o la síntesis de un nuevo MXene: temperatura, tiempo de síntesis y concentración de los precursores. En este estudio se planteó la síntesis asistida por microondas, para la cual no existían reportes específicos sobre la síntesis de un MXene. Además, se abordó el uso de una alternativa al uso del HF comúnmente empleado para separar el componente “A” que en las fases MAX incluye a los elementos del grupo IIIA a VIA de la tabla periódica, utilizando en su lugar una ruta más segura con la sal de fluoruro NH_4F y HCl. De acuerdo con la revisión bibliográfica, se establecieron las siguientes condiciones de síntesis descritas en la Tabla 1.

Tabla 1

Condiciones experimentales para evaluar la síntesis del MXene Ti_3C_2 por medio de la ruta de síntesis asistida por microondas, estableciendo variables de control de tiempo, temperatura y concentración

Etiquetado de las muestras	Variable de control	Concentraciones molares de los agentes de grabado		Temperatura de grabado (°C)	Tiempo de grabado (min)
		Concentración NH_4F (M)	Concentración HCl (M)		
10 min	Tiempo de grabado	2.5	3	140	**10**
15 min		2.5	3	140	**15**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

20 min		2.5	3	140	**20**
25 min		2.5	3	140	**25**
120 °C	Temperatura de grabado	2.5	3	**120**	10
140 °C		2.5	3	**140**	10
160 °C		2.5	3	**160**	10
2.5 M/ 3 M	Concentración de los precursores del grabado	2.5	3	140	10
3.3 M/4 M		**3.3**	**4**	140	10
4.3 M/ 3 M		**4.3**	**3**	140	10
5.3 M/ 4 M		**5.3**	**4**	140	10

En la Tabla 1 se establecieron algunos puntos de partida para estudiar las variables de síntesis; estas fueron un tiempo de 10 minutos debido a que materiales similares como el grafeno y otros de tipo mesoporoso suelen sintetizarse en tiempos de unos pocos minutos, una temperatura de 140 °C se tomó como condición inicial con base en estudios preliminares, y después los propios resultados experimentales justificaron su selección.

Los MXene son materiales que requieren un proceso de síntesis muy riguroso debido a que los enlaces que mantienen unida la fase MAX (precursor del MXene) son altamente resistentes.

En la literatura especializada en los MXene se establece que la difracción de rayos X, como caracterización estructural, es el medio por el cual se determina si un MXene fue sintetizado correctamente. Como complemento a este análisis, se puede estudiar la morfología, debido a que el MXene presenta una morfología específica, la cual se denominó acordeón; por lo tanto, se caracterizó cada uno de los materiales presentados en la Tabla 1.

Con base en los resultados de difracción de rayos X se seleccionaron dos muestras de MXene para ser caracterizadas de manera posterior por las diversas técnicas estructurales, morfológicas, ópticas y texturales; así como su utilización como co-catalizadores en la síntesis de los compósitos de este proyecto. En Tabla 2 se presentan las condiciones de síntesis, así como la descripción de las muestras.

Tabla 2

Condiciones de síntesis para las dos muestras de MXene Ti_3C_2 seleccionadas para su utilización como co-catalizador en la aplicación de fotocatálisis

Etiqueta de la muestra	**Condiciones de síntesis para el grabado**				**Condiciones de síntesis para el delaminado con**
	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Concentración de NH_4F (M)	Concentración de HCl (M)	

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

					TMAOH (%)
MX-43	140	10	4.3	3	1
MX-53	140	10	5.3	4	1

3.2 Síntesis del MXene

La síntesis de un MXene comprende dos etapas: el grabado (o *etching)* y el delaminado. Los precursores empleados en la reacción para el grabado de la fase MAX Ti_3AlC_2 y su posterior delaminado se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Precursores para la síntesis del MXene Ti_3C_2 y sus especificaciones

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Carburo de titanio y aluminio 312 (Fase MAX)	Ti_3AlC_2	Sigma-Aldrich	≥ 90
Fluoruro de amonio (cristales)	NH_4F	Meyer	≥ 98
Ácido clorhídrico	HCl	Meyer	36.5 - 38
Hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) (25% en H_2O)	$(CH_3)_4N(OH)$	Sigma-Aldrich	≥ 98
Agua desionizada	H_2O	----------	----------

3.2.1 Grabado del componente “A” de la fase MAX

El polvo de carburo de titanio (Ti_3C_2) se obtuvo a partir del grabado con sales de fluoruro, el procedimiento experimental consistió en preparar una solución de HCl utilizando agua desionizada y HCl concentrado, en la cual se disolvió el NH_4F durante 30 minutos ayudado de un equipo de baño ultrasónico; a la solución de HCl y NH_4F se añadió 0.584 gramos de la fase MAX de carburo de titanio y aluminio (Ti_3AlC_2) precursor del MXene, manteniendo una agitación continua a 700 rpm y procurando añadir el Ti_3AlC_2 de forma progresiva en un lapso de 5 minutos para evitar la sedimentación del polvo al fondo y debido a que la reacción de “grabado” es exotérmica. Posterior a la preparación de los precursores de Ti_3C_2, se operó el equipo para llevar a cabo la reacción de “grabado” en un equipo de síntesis asistida por microondas de la marca

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Anton Paar, modelo MultiwavePro, con un rotor 8XNF100. Se programaron las siguientes condiciones para la síntesis (ver Tabla 4). En la tabla se observa que la temperatura fue la variable para controlar durante el "grabado".

Tabla 4

Condiciones experimentales programadas en el microondas Anton Paar para la síntesis del MXene Ti_3C_2

Etapa	Temperatura (°C)	Potencia	Tiempo (minutos)	Nivel de ventilación	Agitador
Rampa de temperatura	140	----------	15:00	1	Bajo
Temperatura mantenida	140	----------	10:00	1	Bajo
Enfriamiento	55	---------	---------	3	Bajo

Nota: El nivel de ventilación está relacionado a las especificaciones del equipo de microondas Anton Paar, modelo Multiwave Pro (los niveles de ventilación son 1= Baja, 2= media, 3= alta).

Para proceder con el calentamiento en el equipo de microondas, se colocó la solución que contenía los precursores en los recipientes a presión con los que cuenta el microondas, los cuales fueron sellados y ensamblados en el rotor del equipo; el rotor se introdujo en el equipo y se inició el calentamiento. Al término de la operación del microondas se inició una etapa de lavado del material, el fin de estos lavados es retirar los residuos de la solución de NH_4F/HCl de los polvos húmedos de Ti_3C_2 para esto se verifica el pH de la solución el cual debe cambiar del valor inicial de 3 a un pH ≥ 5.

Los lavados se realizaron en una centrifuga a 2500 rpm durante 5 minutos, al alcanzar el valor de pH deseado se secaron los polvos en un horno de la marca ECOSHEL a 100 °C por 12 horas; los polvos fueron reservados para su posterior caracterización y continuar el proceso experimental de "delaminado".

3.2.2 Delaminado del MXene Ti_3C_2

En el proceso de delaminado se utilizó como agente intercalante el tetrametilhidróxido de amonio (TMAOH): $C_4H_{13}NO$. Se pesaron 100 mg del MXene sintetizado en el proceso anterior de grabado de la fase MAX Ti_3AlC_2 y se mezclaron con una solución que contenía 10 mL de agua desionizada y 0.0984 mL del TMAOH. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante de 12 horas en una parrilla a temperatura ambiente. Posterior al tiempo de agitación, se realizaron ciclos de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

lavado empleando una metodología similar a la del proceso de grabado en la sección anterior, con el objetivo de reducir el pH básico de 10 a un pH neutro ≤ 7. Por último, se separó el sobrenadante de los sedimentos y se secó durante 12 horas a 120 °C en un horno.

El procedimiento experimental para la síntesis del MXene Ti_3C_2 se ilustra en la Figura 21, en la que se incluyen las etapas de grabado (*etching*) y delaminado.

Figura 21

Esquema del procedimiento experimental para la síntesis del MXene Ti_3C_2 a partir de retirar selectivamente la capa de Al de la fase MAX Ti_3AlC_2

Nota. Figura de autoría propia.

3.3 Síntesis del ZnO

Los precursores de la síntesis del ZnO así como sus especificaciones se enlistan en la Tabla 5.

Tabla 5

Reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas de ZnO y sus especificaciones

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Acetato de zinc dihidratado	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	≥ 90

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Etanol absoluto	C_2H_5OH	Baker	99.5
Agua desionizada	H_2O	----------	----------
Hidróxido de sodio	NaOH	CIVEQ	97

Se utilizaron como precursor del ZnO 4.4 g de $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ y como solventes 50 ml de C_2H_5OH y 0.720 ml agua desionizada. Los reactivos se mezclaron mientras se mantuvo una agitación a 350 rpm en una parrilla; se añadieron 5.5 ml de solución de NaOH a una concentración de 6 M para ajustar la alcalinidad a un pH de 8 y, posteriormente, se agitó en un baño ultrasónico durante 10 minutos. Una vez transcurrido el tiempo en el ultrasonido, se colocó la mezcla en los recipientes a presión del microondas y se programó el calentamiento en el equipo empleando una potencia de 400 W, durante 10 minutos para llevar a cabo la síntesis del ZnO. Finamente, para obtener las nanopartículas en polvo, se secaron en un horno durante 12 horas a 110 °C y el material resultante se trituró en un mortero para su conservación.

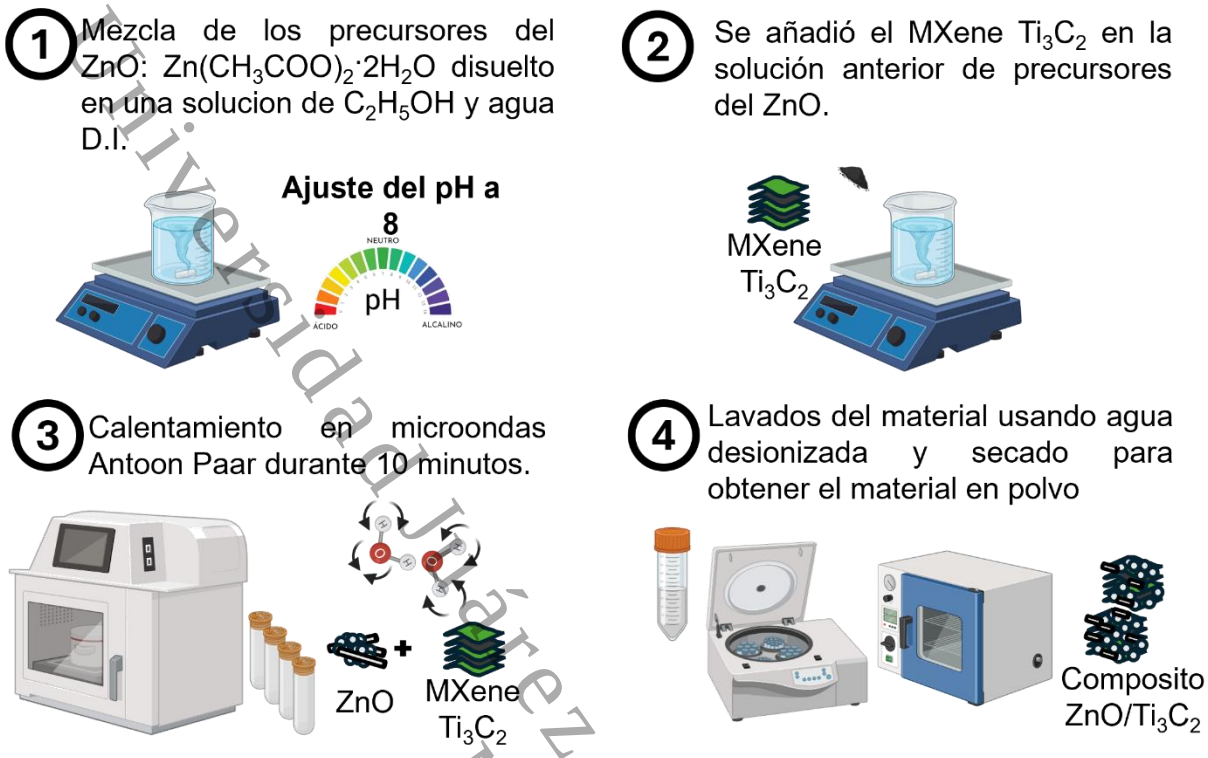
3.4 Síntesis de la estructura ZnO/Ti_3C_2 por la ruta de microondas

La síntesis del compósito de ZnO/Ti_3C_2, se realizó siguiendo una metodología similar a la del ZnO puro, añadiendo 4.4 g de $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$ a la solución de 50 mL de C_2H_5OH y 0.720 ml de agua desionizada y ajustando el pH a 8 añadiendo 5.5 mL de una solución de NaOH con una concentración de 6 M. Una vez añadida la solución de hidróxido y manteniendo una agitación constante a 350 rpm, se añadió al 3%, 5% y 10% en masa el MXene Ti_3C_2 con respecto a la masa del ZnO que se obtiene mediante esta ruta de síntesis. Posteriormente, la mezcla se colocó en los recipientes del equipo de microondas y se programaron las condiciones de síntesis con una rampa de calentamiento a 140 °C, que se mantuvo constante durante 10 minutos. Por último, se realizaron lavados con agua desionizada para eliminar el sobrenadante de la síntesis. Finalmente, los polvos sintetizados se secaron en un horno durante 12 horas a 110 °C para obtener polvos del compósito ZnO/Ti_3C_2. La ruta de síntesis del ZnO puro y del compósito ZnO/Ti_3C_2 se ilustra en la Figura 22.

Figura 22

Procedimiento experimental para el ZnO puro y la síntesis del compósito de ZnO/Ti_3C_2 por la ruta de microondas utilizando un equipo Anton Paar

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Nota. Figura de autoría propia.

3.5 Caracterización de los materiales

Difracción de rayos X: Los difractogramas de las muestras fueron obtenidos con un equipo de la marca Rigaku, modelo Ultima IV, el cual cuenta con una radiación de Cu Kα de longitud de onda 1.5418 Å en la geometría de Bragg-Brentano. El barrido se realizó desde 3° a 90° con un tamaño de paso de 0.02°.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): Las imágenes SEM con emisión de campo se obtuvieron con un microscopio de la marca JEOL modelo JSM-7610F. Las imágenes se tomaron con magnificaciones de x2500, x3500, x10000 y x25000.

Microscopía Electrónica de Transmisión: Las imágenes de TEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo JEM 2200FS con corrector de aberración esférica, a 100 kV. Asimismo, se obtuvieron imágenes de difracción de electrones de área selecta (SAED) mediante el microscopio TEM.

Espectroscopía UV-Vis: Se analizó mediante un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Shimadzu, modelo UV-2600, que cuenta con una esfera integradora que permite analizar muestras en polvo. Se realizó un barrido en el intervalo de 200 a 900 nm mediante reflectancia difusa. Los datos de reflectancia fueron procesados mediante la función de Kubelka-Munk para estimar la brecha de energía.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Espectroscopía Raman: Para obtener los espectros Raman se utilizó un microespectrómetro Raman de la marca Dilor, modelo Labram II. Se realizó un barrido de números de onda desde 100 cm^{-1} a 800 cm^{-1} con un láser de 785 nm debido a que las terminaciones superficiales del MXene y las especies químicas intercaladas emiten fluorescencia lo cual interfiere en la caracterización Raman, al usar un laser de 785 nm se obtiene mayor precisión y sensibilidad en la medición de MXenes.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS): La caracterización se realizó en un equipo de la marca Thermo Fisher Scientific, modelo Alpha 110. Se utilizó un haz de rayos X de Al-Kα monocromático de 100 µm para irradiar la superficie de la muestra, los fotoelectrones se recolectaron con un ángulo de despegue de 180° entre la superficie de la muestra y el paso del analizador. El espectro general se obtuvo mediante un barrido de energía de enlace de 0 a 1000 eV, y se analizaron los espectros de alta resolución de los niveles de núcleo: Zn 2p, Ti 2p, C 1s y O 1s.

Fisisorción de N_2: El estudio de fisisorción de nitrógeno, que proporcionó información sobre el área superficial específica y la estructura de los poros, se realizó con un analizador automático de adsorción de gas a alto vacío para fisisorción de N_2, de la marca Quantachrome, modelo Autosorb-iQ2, y se empleó el software AsiQwin 5.0. Las muestras fueron desgasificadas a 100 °C por 17.1 horas empleando N_2.

3.6 Pruebas fotocatalíticas

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante dos fuentes de radiación: una lámpara UV de 20 W de la marca Tecnolite, modelo HEL-20W/BLB, con una longitud de onda λ= 315 nm a 400 nm. La segunda fuente de radiación fue un simulador solar de reflexión completa de la marca Sciencetech, modelo SS0.5kw-a-2-Q, que cuenta con una lámpara de Xenón de arco corto de 500 W y brinda una ventana espectral de 400 nm a 1000 nm. En estos experimentos la distancia entre la fuente de radiación y el reactor fotocatalítico es de 15 cm.

Para las pruebas fotocatalíticas, se preparó una solución del contaminante seleccionado a una concentración de 18 mg/L. De dicha solución se tomó un volumen de 80 ml en un vaso de precipitado de 100 mL, que funcionará como el reactor en el que se llevará a cabo la fotocatálisis. A este reactor se le agregaron 24 mg de fotocatalizador.

Posteriormente, se llevó a cabo una etapa de adsorción-desorción, en la que se sometió a agitación en un baño ultrasónico durante 30 minutos y, al finalizar, se tomó una alícuota. Después de esta etapa, se inició la reacción fotocatalítica colocando el reactor bajo la irradiación de la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

fuente seleccionada y manteniendo la agitación constante a 350 rpm utilizando una parrilla.

Durante la irradiación, se tomaron alícuotas con pipetas Pasteur, con un volumen de 4 mL por alícuota, cada 30 minutos durante 240 minutos. En las pruebas se mantuvo una temperatura de 34 °C, debido al calor generado por la fuente de radiación. Terminado el experimento de fotocatálisis, se centrifugaron las alícuotas a 2000 rpm durante 15 minutos para separar el fotocatalizador del sobrenadante y analizar las alícuotas mediante espectroscopía UV-Vis, con el fin de estudiar el cambio en la absorción de la radiación en cada intervalo de irradiación de la solución contaminante.

Los contaminantes analizados presentan bordes de absorción característicos que funcionan como una huella digital para su identificación por la espectroscopía UV-Vis. Estos se reportan para el azul de metileno en 664 nm, la rodamina B en 554 nm, el clorhidrato de tetraciclina en 360 nm y el trihidrato de amoxicilina en 228 nm. Para descartar posibles errores prácticos en las pruebas fotocatalíticas se hicieron por triplicado.

En el estudio fotocatalítico también se consideraron los efectos de la fotólisis y la absorción-desorción; ambas pruebas se desarrollaron con una metodología similar a la mencionada para las pruebas fotocatalíticas. En el estudio de la fotólisis se omitió el fotocatalizador y se irradió únicamente la solución del contaminante bajo las mismas condiciones y con las mismas fuentes de radiación. Por su parte, la absorción-desorción se evaluó sin utilizar las lámparas, por lo que la solución con el contaminante y el fotocatalizador añadido se mantuvo en la oscuridad. En ambos estudios, las alícuotas se evaluaron mediante espectroscopía UV-Vis. El procedimiento experimental se resume en el esquema de la Figura 23.

Como análisis complementarios a las pruebas de degradación de cada contaminante, se evaluó la estabilidad de los materiales fotocatalizadores ante múltiples ciclos de reutilización del fotocatalizador; esto para conocer la estabilidad de los materiales ante la pérdida de su eficiencia en la degradación del contaminante clorhidrato de tetraciclina. Esto se realizó retirando el fotocatalizador, centrifugando el sobrenadante y secando el fotocatalizador en un horno a 110 °C durante 12 horas.

En esta parte de la experimentación se destaca que no se utilizó ninguna metodología de regeneración; este proceso consiste en eliminar las impurezas que se adhieren al material fotocatalizador durante la fotocatálisis. Este procedimiento se realiza mediante lavados rigurosos con agua desionizada y calcinaciones a altas temperaturas de hasta 500 °C; por el contrario en los experimentos de reutilización de este proyecto únicamente se recuperó el fotocatalizador y se realizó el secado del material con el objetivo de eliminar la humedad del fotocatalizador y poder ser pesado y utilizado en el experimento posterior, a diferencia de realizar un tratamiento

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

térmico el cual involucra un mayor gasto de energía al calcinar la muestra y utilizar otro equipo como un horno tubular el cual permite llegar a temperaturas superiores a las del secado en horno convencional.

Como estudio de la mineralización del contaminante, se analizaron los residuos de los antibióticos posteriores a realizarse la degradación; este análisis es el estudio del nivel de mineralización del contaminante mediante la técnica de carbono orgánico total (COT).

Figura 23

Esquema del procedimiento experimental de las pruebas fotocatalíticas, el procedimiento es similar para la fotolisis y pruebas de adsorción-desorción, pero evaluando la prueba sin fotocatalizador y sin someter a irradiación el contaminante, respectivamente

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

4.1 Evaluación de las condiciones de síntesis y selección de las muestras

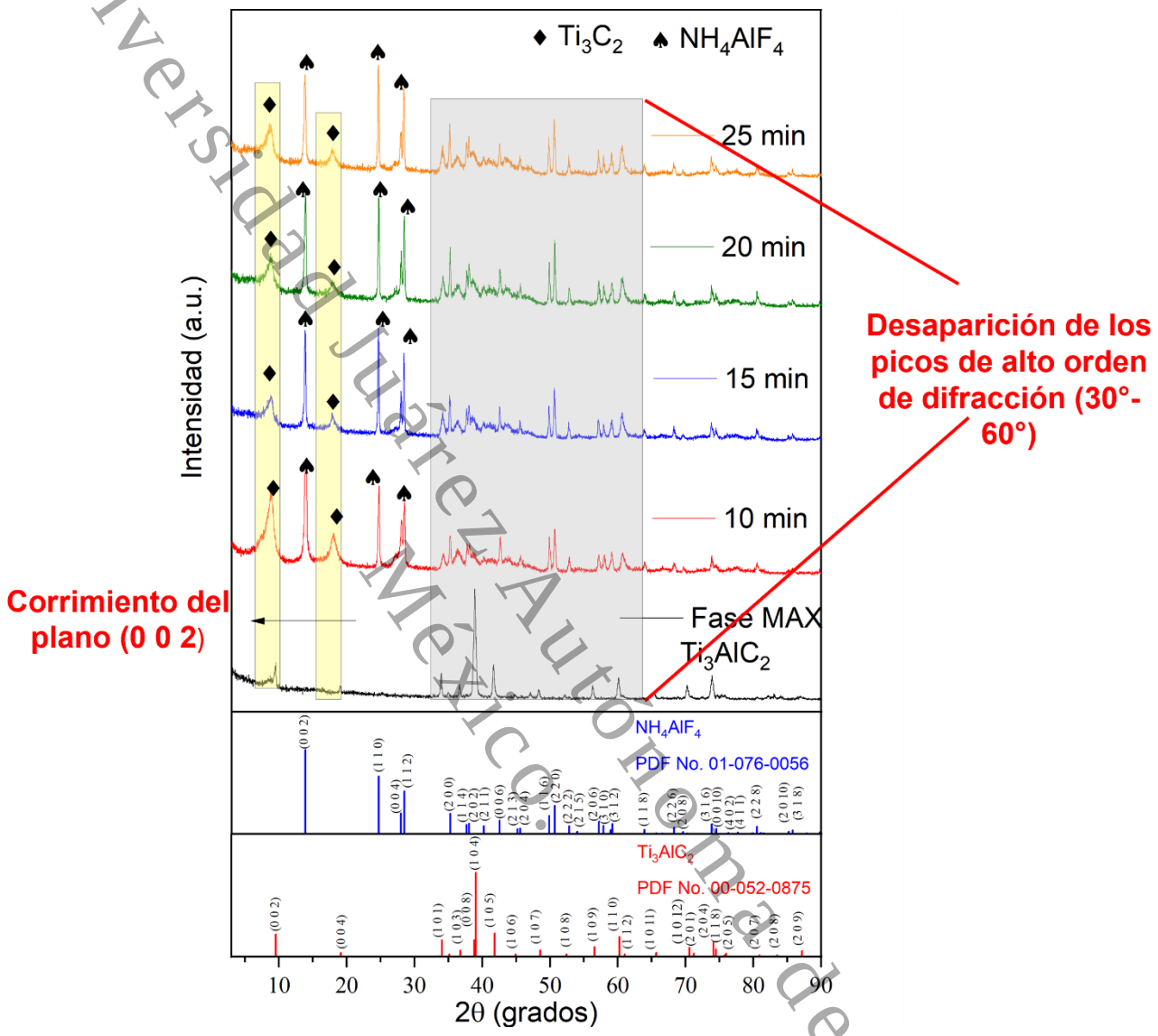
En la sección experimental se consideraron las tres variables de análisis para la síntesis del MXene Ti_3C_2, las cuales fueron tiempos, temperatura y concentración de los precursores para el grabado del componente “A” de la fase MAX Ti_3AlC_2. Estos resultados permitieron determinar la ruta óptima para sintetizar de manera exitosa el MXene y establecer una metodología novedosa que de acuerdo con la revisión bibliográfica es una ruta poco explorada para el grabado asistido por microondas para realizar la etapa del grabado (*etching)* reduciendo los tiempos de síntesis a solo unos pocos minutos.

En la Figura 24 se presenta la caracterización de las muestras obtenidas al controlar el tiempo de grabado, se indexaron a la carta cristalográfica #00-052-0875 correspondiente a la fase cristalina hexagonal del Ti_3AlC_2 en las cuales se presentó un corrimiento del plano (0 0 2) de las muestras de MXene Ti_3C_2 sintetizadas desde los 10 min a 25 min con respecto a la fase MAX Ti_3AlC_2, desde un valor de 9.52° a un valor de 8.8°, este corrimiento, así como la desaparición de los picos de alto orden de difracción desde 30° a 60° indican que la síntesis se está llevando a cabo correctamente. Sin embargo, en las muestras también se presenta la aparición de picos que se pueden asociar a una impureza en el material las cuales fueron indexadas a la carta cristalográfica #01-076-0056 del NH_4AlF_4 fase surgida debido al uso de NH_4F para el grabado, lo que puede reducir la eficiencia del MXene Ti_3C_2. En estos difractogramas de la Figura 24 se concluye que un grabado de 10 minutos es suficiente para llevar a cabo el corrimiento del plano (0 0 2) y obtener así el MXene.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Figura 24

Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control del tiempo de grabado



Se continuó el análisis de las muestras sintetizadas analizando el MXene cuya variable de control fue la temperatura, las muestras se presentan en la Figura 25. En estas muestras se obtuvieron resultados similares a los materiales analizados anteriormente; se presenta el corrimiento del plano (0 0 2) de 9.52° para la fase MAX Ti_3AlC_2, hasta valores de 7° para las muestras posterior a la síntesis por medio de microondas.

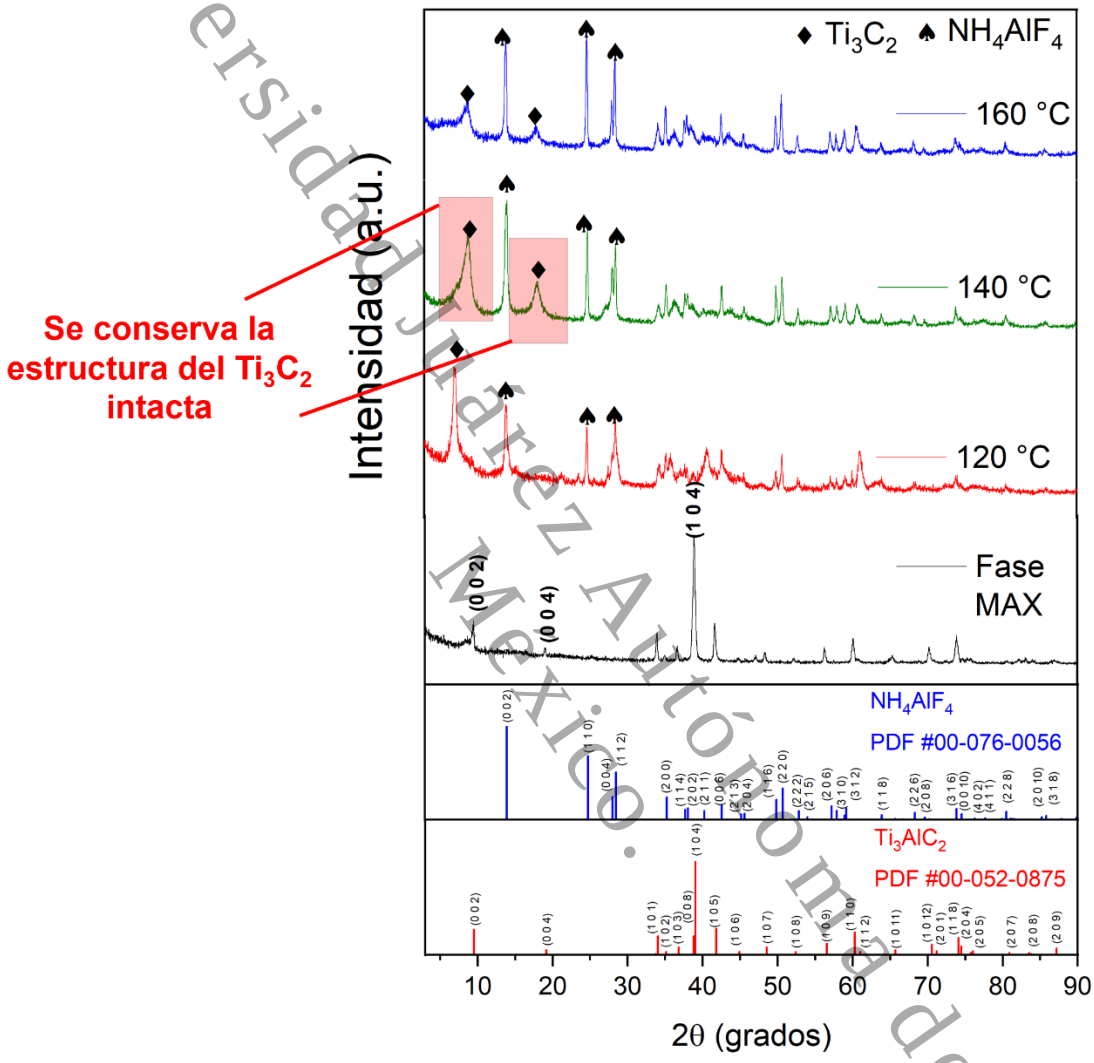
Por otro lado, pero se destaca que la muestra a 140 °C de síntesis conserva su núcleo de carburo intacto al conservarse el plano principal del Ti_3C_2 (0 0 2) y además el plano (0 0 4), lo que permite determinar que esta es la temperatura adecuada para llevar a cabo la síntesis del

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Ti_3C_2.

Figura 25

Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control de la temperatura de grabado



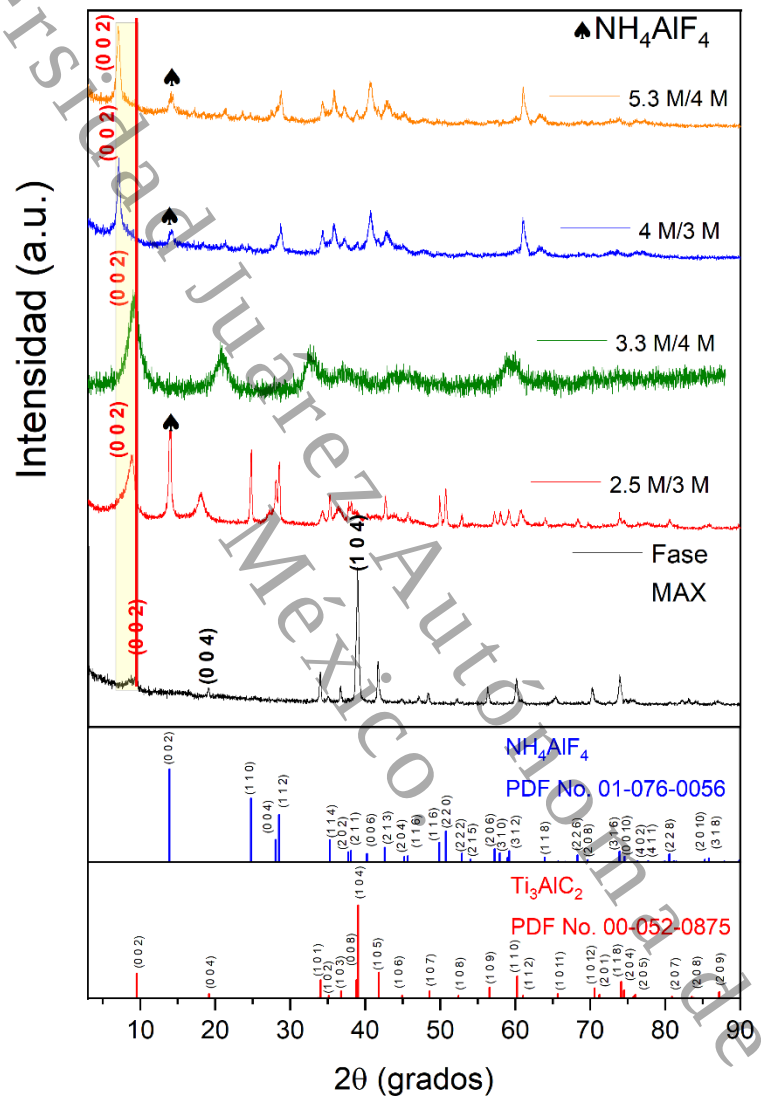
Finalmente se analizaron las muestras para las cuales se controlaron las concentraciones de NH_4F y de HCl en la síntesis del MXene Ti_3C_2 las cuales se presentan en la Figura 26. En estas muestras se presentó una gran influencia de la relación de concentración de los precursores del grabado con la relación de 4.3 M/3 M y 5.3 M/4 M resultando en los MXenes con menor generación de impurezas y con mayor corrimiento del plano (0 0 2) desde el valor original de 9.52° hasta un valor de 7°, lo que indica que ambas concentraciones para el grabado resultan en síntesis exitosas del MXene Ti_3C_2 y son dos rutas óptimas para ser llevadas a la aplicación como

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

fotocatalizador.

Figura 26

Difractograma de las muestras de Ti_3C_2 sintetizadas por microondas con variable de control de las concentraciones para el grabado



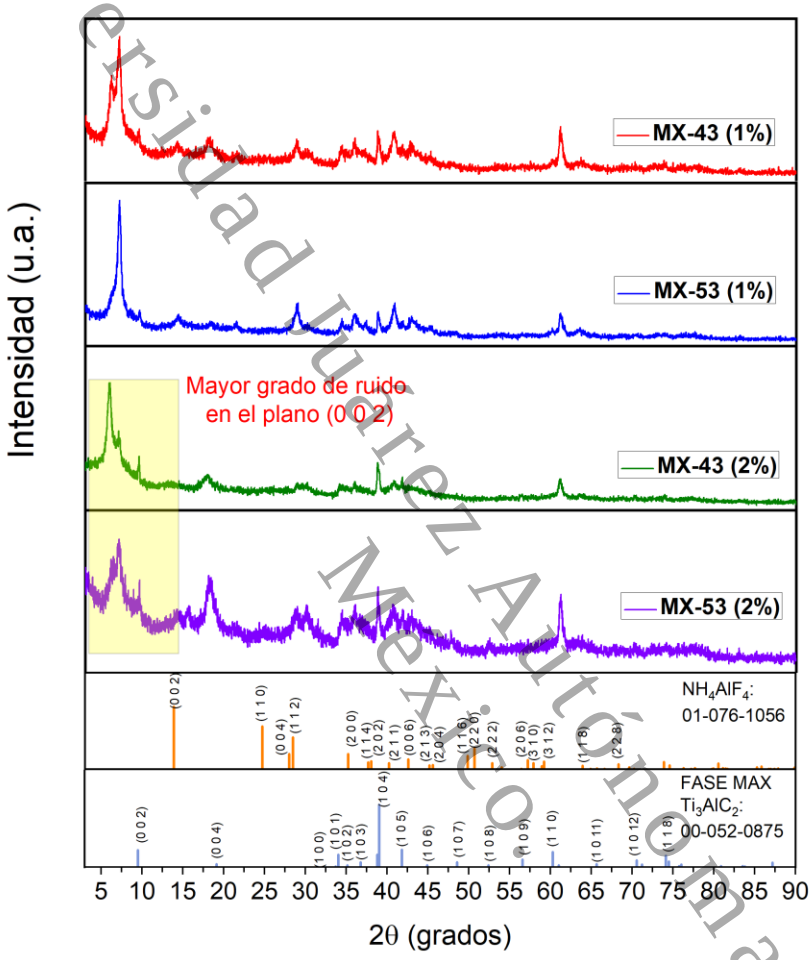
Adicionalmente se analizó el utilizar dos concentraciones del hidróxido de tetrametilamonio al 1% y 2% en masa. Estas muestras se presentan en la Figura 27 en todas se sigue observando el plano (0 0 2) con un corrimiento del pico, pero a mayor concentración de TMAOH se presenta un mayor grado de ruido en los difractogramas lo que sugiere que se obtiene un MXene con un mayor grado de defectos que llevan a deteriorar las láminas del Ti_3C_2. El TMAOH actúa como un agente intercalante el cual se introduce entre las capas del MXene provocando una expansión que puede ser agresiva al debilitar las energías de enlace que mantienen unida al Ti_3C_2, por este

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

motivo se determinó que la concentración del 1% fue suficiente para la etapa de delaminado.

Figura 27

Difractogramas de las muestras de MXene Ti_3C_2 posterior al delaminado con el hidróxido de tetrametilamonio al 1% y 2% en masa



4.2 Difracción de rayos X

4.2.1 Caracterización del MXene Ti_3C_2 y su fase MAX Ti_3AlC_2 precursora

En el análisis de la estructura cristalina de los materiales de este estudio, se caracterizó la fase MAX Ti_3AlC_2, que sirvió como precursor para la síntesis de Ti_3C_2. Además, se analizaron las dos etapas de la síntesis: el grabado y el delaminado del MXene Ti_3C_2, etiquetadas como MX-43E y MX-43D, respectivamente.

Mediante el estudio de la estructura cristalina de la fase MAX precursora y de los MXene derivados mediante el grabado (etching) y el posterior delaminado, se reveló que los materiales pertenecen a una estructura cristalina de tipo hexagonal. Los materiales fueron indexados empleando la carta cristalográfica PDF No. 00-052-0875, correspondiente al carburo de titanio y

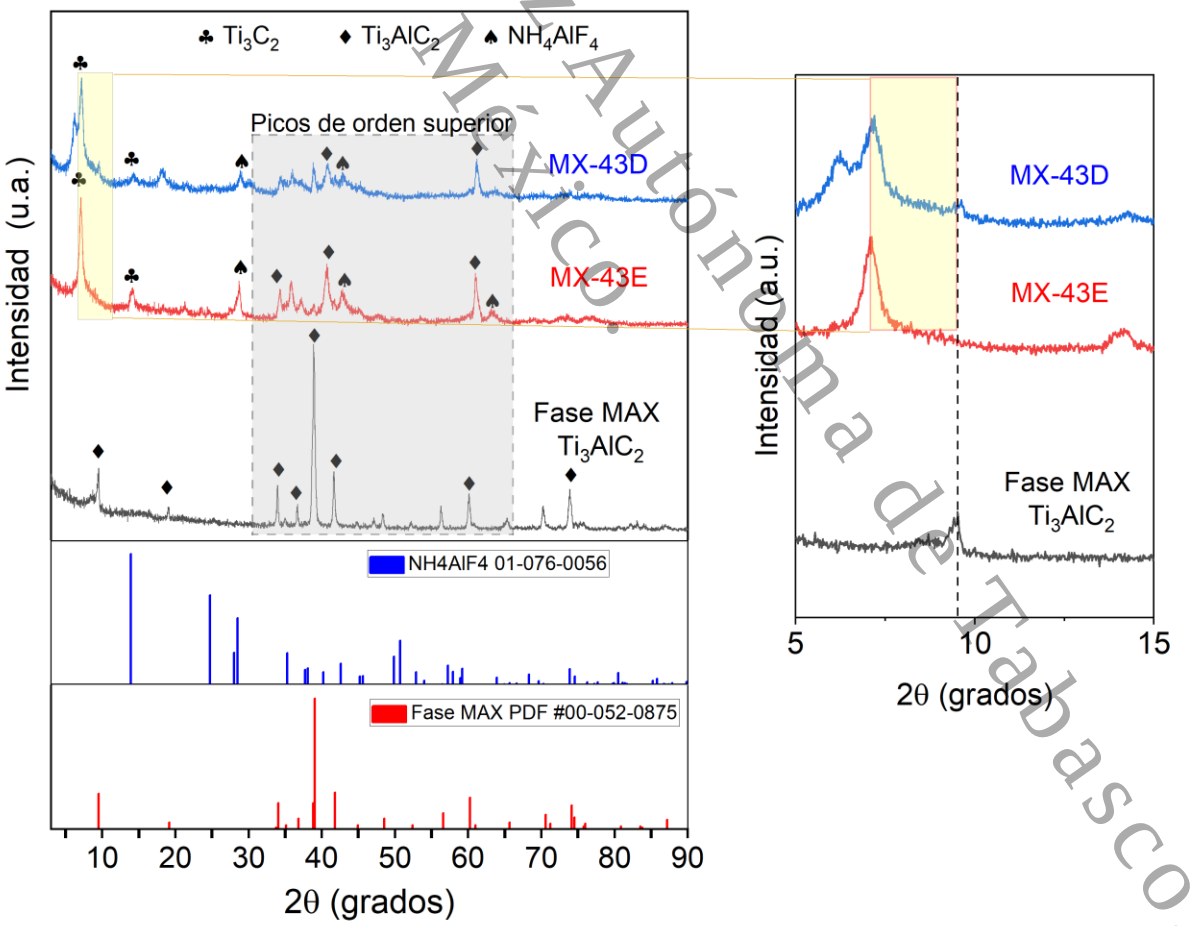
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

aluminio (ver Figura 28). En el estudio de la síntesis de un MXene, es importante determinar primero si la fase MAX presenta la pureza necesaria para obtener, mediante el grabado de su componente A, un MXene, ya que es imposible separar fases MAX unidas (Gogotsi & Anasori, 2023; Shekhirev et al., 2021).

En los materiales nombrados como MX43-E y MX43-D que corresponden al MXene Ti_3C_2 grabado y delaminado, respectivamente, se observa un corrimiento de la posición original del plano (0 0 2) de la fase MAX en 9.52° hacia un valor de 7°, además del desvanecimiento de los planos que se encuentran en ángulos superiores a 30°, este comportamiento de los planos que son asociados originalmente al Ti_3AlC_2 se asocian al MXene Ti_3C_2 ya que el desplazamiento es provocado por la introducción de especies intercalantes entre las capas de la fase MAX Ti_3AlC_2.

Figura 28

Difractogramas de la fase MAX Ti_3AlC_2 y del MXene grabado y delaminado por la ruta de microondas, indexados a las cartas cristalográficas #01-076-0056 de la fase secundaria del NH_4AlF_4 y #00-052-0875 del Ti_3AlC_2.



La longitud de las capas de un MXene está relacionada con el parámetro de red c y con

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

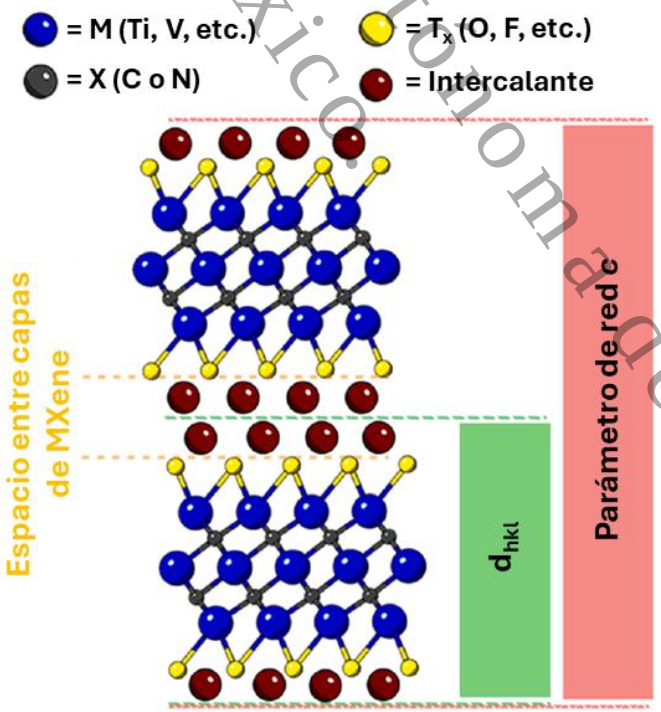
un valor conocido como el espaciado d (ver Figura 29). En la información referida a los MXenes, se establece que el parámetro c corresponde al tamaño de dos hojas completas de MXene, mientras que el espaciado d (*d-spacing*) corresponde a una hoja completa de MXene. Este tamaño de las hojas de MXene incluye su núcleo formado por el metal de transición, las terminaciones superficiales y las diferentes especies intercalantes que se introducen entre las capas del MXene, como moléculas de agua y cationes de los agentes utilizados en el grabado y el delaminado.

Las especies que se encuentran como intercalantes en este estudio corresponden a cationes hidratados de $NH_4^+H_2O$ que se generan durante el grabado de las capas de Al al utilizar NH_4 y HCl. En la etapa posterior de delaminado, realizada con $(CH_3)_4N(OH)$ (TMAOH), las especies intercalantes fueron los cationes TMA^+.

La introducción de estas especies entre las capas del material provoca que la estructura, un bloque laminado sin separaciones, comience a abrirse. Esto, de manera estructural, se puede observar mediante la difracción de rayos X presentándose un corrimiento del plano característico del MXene Ti_3C_2 que se encuentra ubicado originalmente en 9.52° (Shekhirev et al., 2021).

Figura 29

Relación del parámetro de red "c" y el espaciado-d (d_{hkl}) con el tamaño de las capas de MXene



Nota. Adaptado de "Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films" (p. 4) por Shekhirev et al, 2021, Progress in Materials Science, 120,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

100757.

En el estudio de los MXene el análisis del cambio de los parámetros de red y del *d-spacing* permite conocer la longitud de hasta dos capas completas de un MXene, el cálculo de los parámetros de red se realizó mediante Ecuación 11:

$$\frac{1}{d^2hkl} = [\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2\left(\frac{a}{c}\right)^2]\frac{1}{a^2} \quad (11)$$

Esta ecuación se consideró debido a que es un material con una estructura cristalina de tipo hexagonal, específicamente para un MXene el valor del parámetro c representa la longitud de dos hojas de MXene completas y la d_{hkl} representa la longitud de una sola hoja por lo que al dividir c entre 2 podemos obtener el valor de d_{hkl}, esto se debe al grupo espacial al que pertenece el Ti_3AlC_2 el cual es p63/mmc (Shekhirev et al., 2021). Los valores calculados con la Ecuación 11 se encuentran en la Tabla 6.

Los picos de mayor orden desaparecieron debido al delaminado, para todas las muestras el plano (0 0 2) del Ti_3C_2 es el que posee el crecimiento preferencial y de acuerdo con la tabla 6 se presenta un corrimiento aun mayor que para las muestras solo con el Ti_3C_2 grabado, esto se debe a que la mayor parte de las capas de Al del Ti_3AlC_2 han sido retiradas, además del intercalamiento de iones de TMA^+ en la reacción (Han et al., 2019). Debido a la desaparición de los picos, solo se calcularon el parámetro de red C y la distancia interplanar para la muestra de MXene delaminada (MX43-D).

Tabla 6

Parámetros de red calculados para la fase MAX precursora y los MXene Ti_3C_2 grabados (MX43-E) y delaminado (MX43-D)

Muestras	Indices de Miller			Ángulo de Bragg (2θ)	d_{hkl} (Å)	Parametro a=b (Å)	Parametro c (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
	h	*k*	*l*					
PDF No. 00-052-0875	0	0	2	9.52	9.285	3.06	18.50	----------
Fase MAX Ti_3AlC_2	0	0	2	9.52	9.29	2.99	18.58	28.17
MX43-E	0	0	2	7.12	12.41	3.03	24.83	12.86
MX43-D	0	0	2	7.2	12.28	-----	24.55	11.85

4.2.2 Caracterización del ZnO puro y del compósito de ZnO/MX-43

En la Figura 30 se observan los difractogramas de los fotocatalizadores sintetizados, se observa que la estructura cristalina de estos materiales pertenece a la fase wurtzita del ZnO, se observa picos en posiciones en 2θ en 31°, 34°, 36°, 47, 56°, 62°, 66°, 68°, 69°, 72°, 77° que pertenecen a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

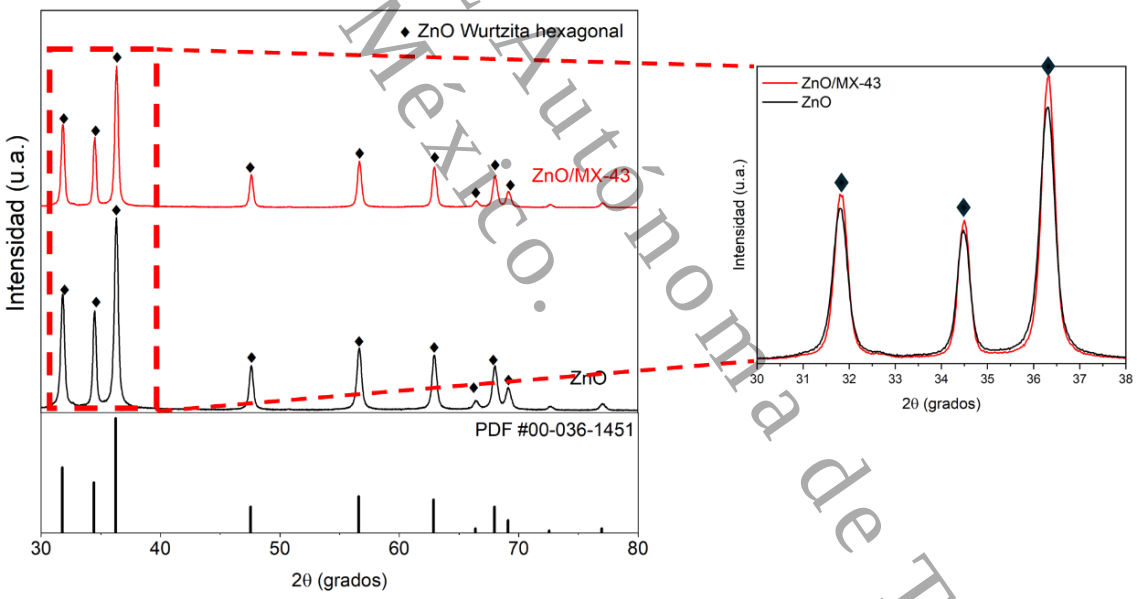
0 4), (2 0 2). No se observan picos adicionales que correspondan a fases distintas del ZnO ni a impurezas en la red.

El compósito se sintetizó utilizando el MXene analizado en la sección anterior y el material resultante se nombró como **ZnO/MX-43** lo cual indica su composición de ZnO y del MXene MX-43.

La muestra del compósito ZnO/MX-43 no presenta picos adicionales que se relacionen a la presencia del Ti_3C_2, esto se relación a la baja concentración a la que se añadió el MXene en la síntesis (3% en masa), además se puede atribuir a que comparado al ZnO el Ti_3C_2 presenta la difracción de picos a bajas intensidades debido a que durante la transición de los bloques laminados del Ti_3AlC_2 a capas individuales del MXene Ti_3C_2 se deteriora la estructura del material (Kvashina et al., 2020).

Figura 30

Difractogramas de la muestra de ZnO puro y del compósito de ZnO/MX-43 al 3% en masa de Ti_3C_2 y la comparación con la carta cristalográfica No. 00-0361451 de la fase wurtzita del ZnO



En la Tabla 7 se colocaron los valores calculados para los parámetros de red de la muestra de ZnO puro y del compósito ZnO/MX-43, en los que se observa que se conservan los valores para el ZnO puro con respecto al compósito ZnO/MX-43 con 2.4 Å.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tabla 7
Parámetros de red de la muestra de ZnO puro y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 al 3% en masa de Ti_3C_2

Muestras	Indices de Miller			Ángulo de Bragg (2θ)	d_{hkl} (Å)	Parametro a=b (Å)	Parametro c (Å)
	h	*k*	*l*				
ZnO	1	0	1	36.36	2.46	3.23	5.18
ZnO/MX-43	1	0	1	36.34	2.47	3.24	5.19

4.2.3 Caracterización estructural de los compósitos de ZnO/MX-43 con diferentes concentraciones del MXene MX-43

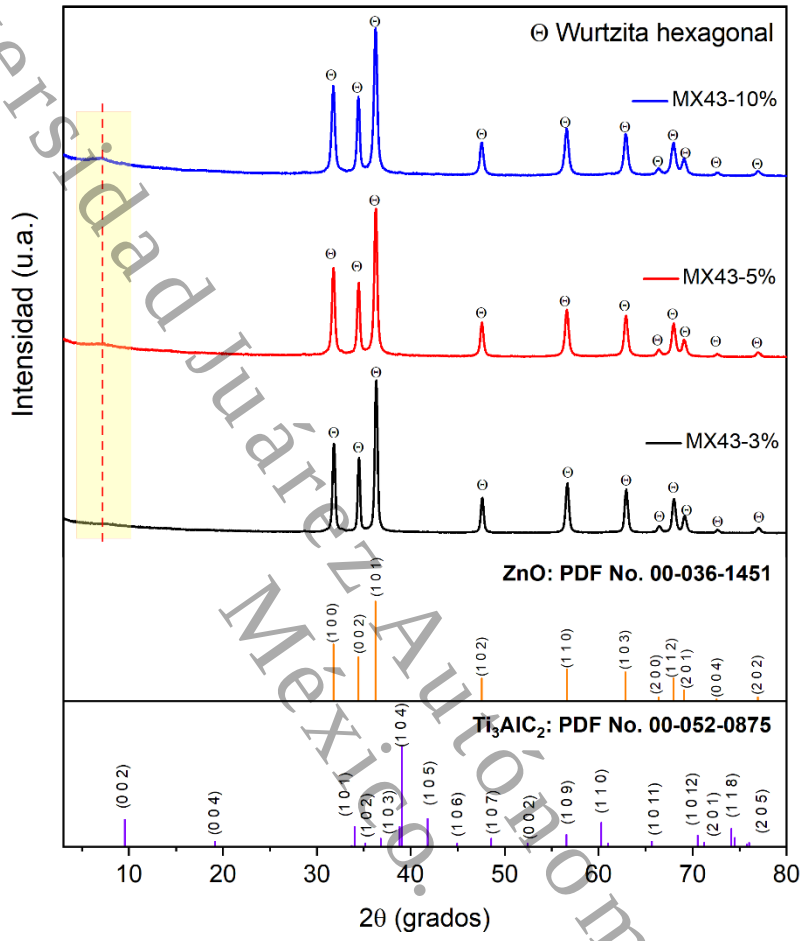
Para estudiar el efecto que tiene la concentración del MXene en la síntesis del compósito ZnO/Ti_3C_2 se sintetizaron muestras al 3%, 5% y 10% las cuales se caracterizaron en su propiedad estructural por difracción de rayos X (ver Figura 31).

Los planos se indexaron a la carta cristalográfica #00-036-1451 de la fase wurtzita hexagonal del ZnO y se observa que todos los picos corresponden a esta fase cristalina, la única contribución observable que se presenta al aumentar el porcentaje de MXene en la síntesis se encuentra en 7.3° y puede estar asociado al ángulo en que el plano característico del MXene Ti_3C_2 (0 0 2) difracta, la señal se encuentra opacada por el alto orden de difracción del ZnO debido a que los materiales 2D como el MXene Ti_3C_2 producen una dispersión de los rayos X diferentes a materiales como el ZnO con morfologías como de esferas o varillas, cuando el MXene está mezclado en un compósito estos exhiben una orientación preferencial lo que provoca que sus planos se vuelvan poco intensos y desaparezcan en la línea base del difractograma (Zhang et al., 2023).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 31

Difractograma de las muestras de ZnO/MX-43 sintetizados a concentraciones del 3%, 5% y 10% en masa del MXene Ti_3C_2



4.3 Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM)

La morfología de los materiales se reveló mediante microscopía electrónica. En la Figura 32 se presentan las micrografías de la muestra de MXene Ti_3C_2 sintetizado mediante el método de sales de fluoruro. Como se mencionó en la caracterización por difracción de rayos X, existen características que permiten determinar si un MXene fue sintetizado de manera exitosa; una de ellas es la morfología.

En la Figura 32 se observa una morfología que en la literatura relacionada a los MXene se denomina como de tipo acordeón, la cual es una característica clave para determinar el grado de grabado de las capas de Al de la fase MAX Ti_3AlC_2 para obtener el MXene, al tener una estructura tan abierta como la que se observa y en la que se puede distinguir cada lamina se puede decir que corresponde a un MXene.

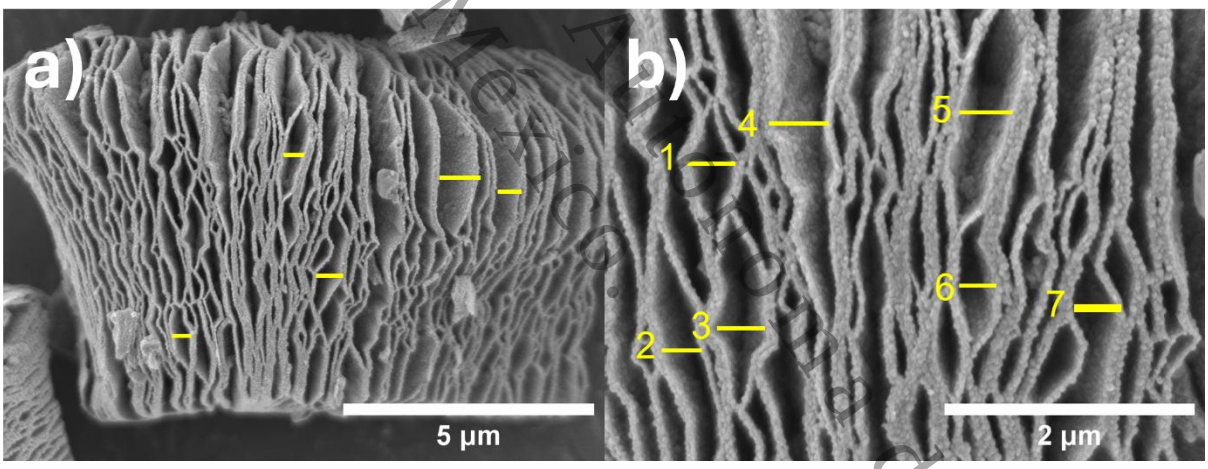
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Además de la separación entre capas, se puede observar a una magnificación mayor el crecimiento de partículas en la superficie de las capas del Ti_3C_2 que tienen una morfología de esferas estas partículas se relacionan al crecimiento de TiO_2 debido a que los MXene son susceptibles a la oxidación que se presenta en el caso del Ti_3C_2 como TiO_2 la presencia de estas partículas en la superficie del material así como la presencia de los acordeones sugiere que las capas de Al del material se llevó a cabo por medio de la ruta de grabado propuesta (Alhabeb et al., 2017; Auliya et al., 2021).

Las separaciones entre laminas se señalan en la Figura 32b con unas barras de color amarillo y fueron medidas mediante el software ImageJ, estas barras representan una separación aparente entre laminas observable en la microscopía SEM, pero no debe equipararse al d-spacing calculado en DRX. Los valores medidos se encuentran en un rango de 335 nm a 450 nm.

Figura 32

Micrografías FE-SEM del MXene Ti_3C_2 obtenido por el proceso del grabado con NH_4F y HCl con magnificaciones de a) x10,000 y b) x25,000



La separación entre capas en estos materiales también se atribuye al intercalamiento de especies químicas, como moléculas de agua, y, debido a los precursores utilizados, están involucrados cationes hidratados de $[NH_4(H_2O)_z]^+$ (Guo et al., 2020; Shekhirev et al., 2021).

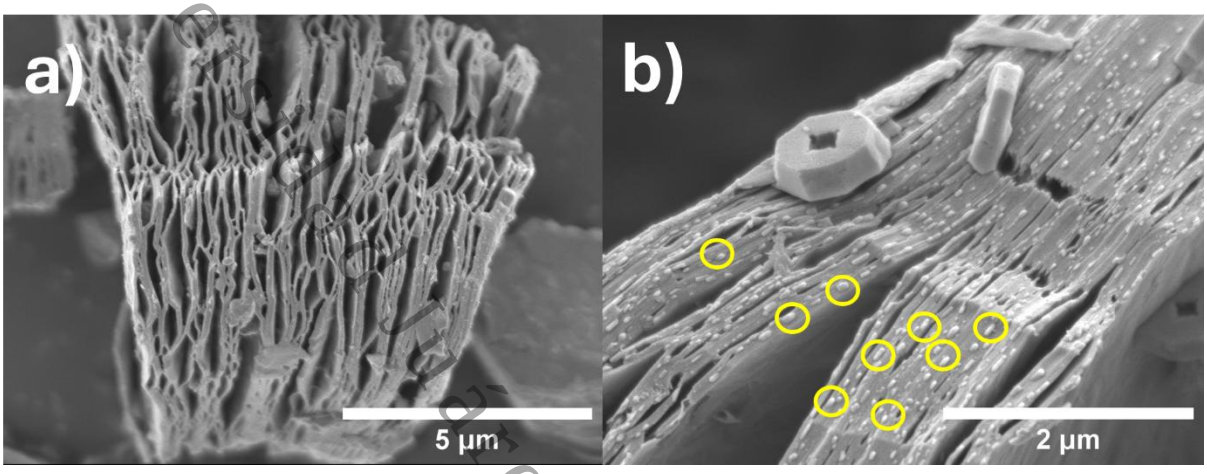
Posterior a la caracterización del material en la etapa del grabado se analizó el MXene una vez realizada la etapa de delaminado con la molécula de hidróxido de tetrametil amonio (TMAOH), las micrografías de esta muestra se presentan en la Figura 33; en esta etapa también se intercalan cationes de TMA^+ entre las capas del Ti_3C_2 lo que ayuda a exfoliar la superficie y continuar con el ataque a las hojas de Al restantes, un indicio del delaminado es el crecimiento de partículas en la superficie que pertenecen a cristales de TiO_2 en la dirección de los planos (1

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1 1) y (1 1 0) (Peng et al., 2017). Estas partículas son señaladas en la Figura 33b.

Figura 33

Micrografías FE-SEM del MXene Ti_3C_2 posterior al delaminado con $(CH_3)_4N(OH)$ con magnificaciones de a) x10,000 y b) x25,000



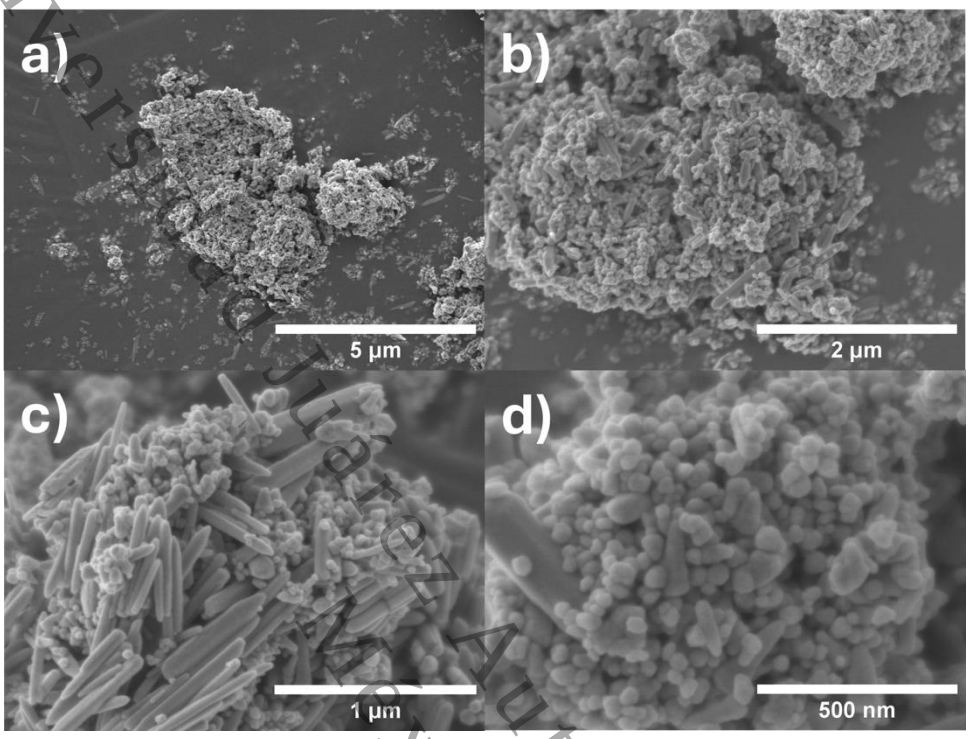
En la Figura 34 se encuentran las micrografías de las partículas de ZnO obtenidas por la ruta de microondas, en las que se presenta una combinación de morfologías de nanoesferas cuyo diámetro promedio es apenas mayor a 50 nm y se observa el crecimiento de partículas en forma de nanovarillas que presentan longitudes mayores a los 300 nm y con anchos cercanos a los 100 nm.

Esta morfología de nanovarillas se debe a que las partículas de ZnO presentan un crecimiento preferencial hacia el eje c en la dirección de los planos (0 0 1). Es por esto por lo que en la difracción de rayos X de materiales de ZnO el plano característico de cristales wurtzita de ZnO es el (0 0 2) esta preferencia en el crecimiento de cristales se debe al carácter polar de los cristales de Zincita y también puede asociarse al tipo de solvente utilizado ya que se ha reportado que el uso de etanol incentiva el crecimiento en la dirección del plano (0 0 2) (Abdelmohsen et al., 2017; Okeil et al., 2024).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 34

Micrografías de las partículas de ZnO con magnificaciones de a) x10,000, b) x25,000, c) x50,000 y d) x100,000

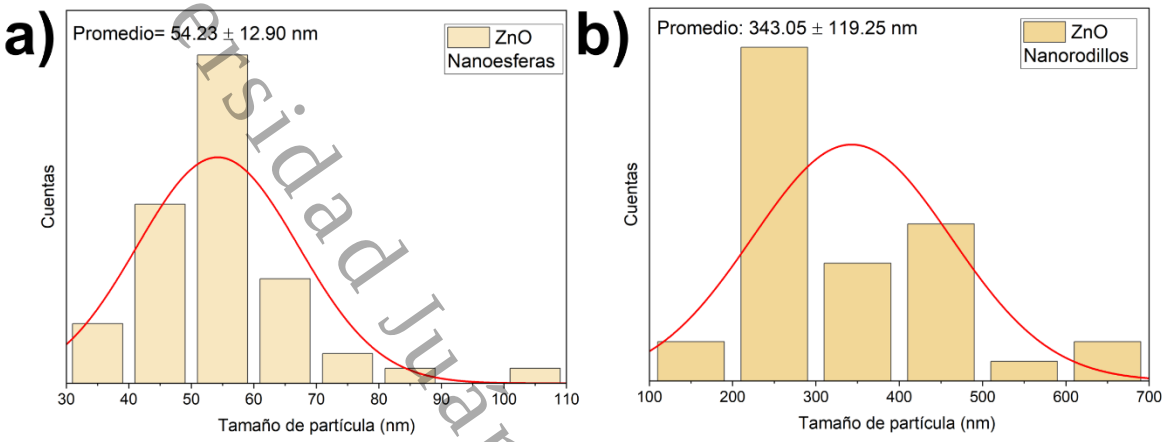


En la Figura 35 se presenta la distribución de tamaño de partícula de la muestra de ZnO sintetizada por microondas; estos valores se obtuvieron al procesar las micrografías de la Figura 34 con el software ImageJ, midiendo 50 partículas de cada tipo de morfología en longitud para las varillas y el diámetro para las esferas, así como ± la desviación estándar. En la distribución, se estimó un tamaño promedio de las nanoesferas de 54.23 nm ± 12.90 nm, mientras que los nanovarillas presentaron una longitud promedio de 343.05 nm ± 119.25 nm.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 35

Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías de ZnO considerando las morfologías de a) nanoesferas y b) nanovarillas



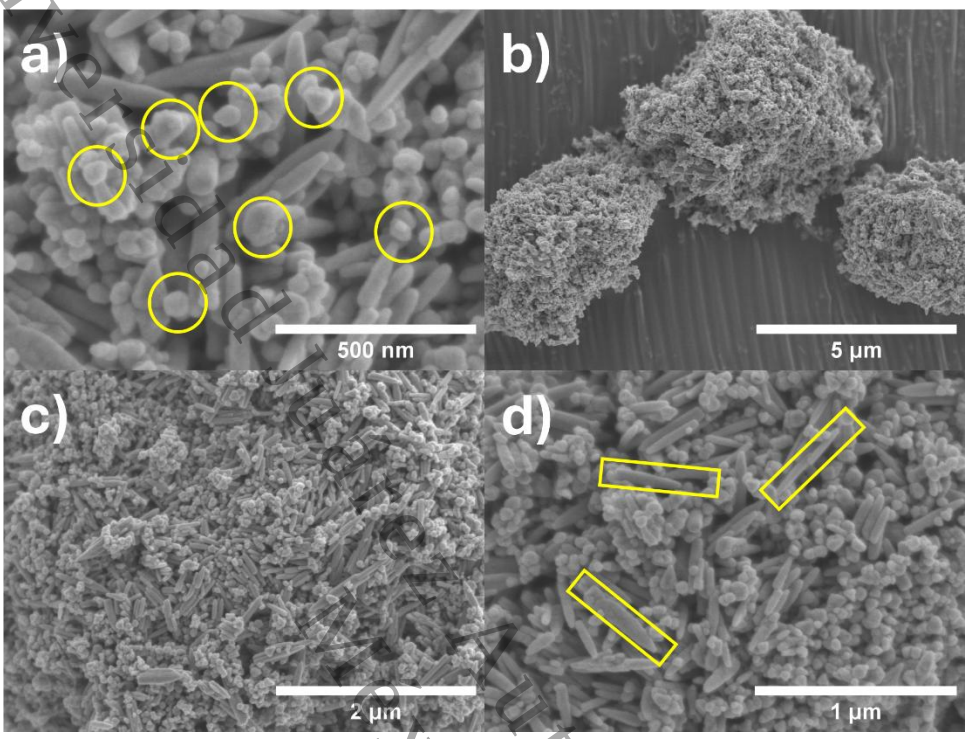
Las micrografías del compósito de ZnO/Ti_3C_2 al 3% en masa de Ti_3C_2 (ver Figura 36) sugieren que el crecimiento del ZnO en este compuesto ocurrió a partir del MXene, por lo que los acordeones característicos del Ti_3C_2 se encuentran recubiertos por las partículas de ZnO, como se observa en la Figura 36a, lo que indica que existe una gran interacción entre ambos materiales. Este comportamiento se observa en el crecimiento de otros óxidos semiconductores sobre la superficie funcionalizada del MXene, como el TiO_2, que puede presentarse como una especie de decoración formada por la atracción hacia la superficie de las capas, que se encuentra cargada positivamente (Sun et al., 2019).

Un comportamiento similar se ha reportaddo en otros estudios de compósitos de ZnO/Ti_3C_2 con diferentes morfologías de ZnO, como nanovarillas, nanoesferas. independientemente de la morfología, el ZnO recubre los acordeones de Ti_3C_2 debido a la interacción entre las terminaciones superficiales del MXene y los óxidos semiconductores, ya que, al crecer *in situ* directamente en las capas del MXene, ambos componentes se enlazan químicamente (X. Liu et al., 2022; Sun et al., 2019). Este enlace entre ambos componentes del compuesto se forma debido a las diferencias de carga entre el óxido semiconductor y la superficie cargada positivamente de Ti_3C_2 (García-Romeral et al., 2024).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 36

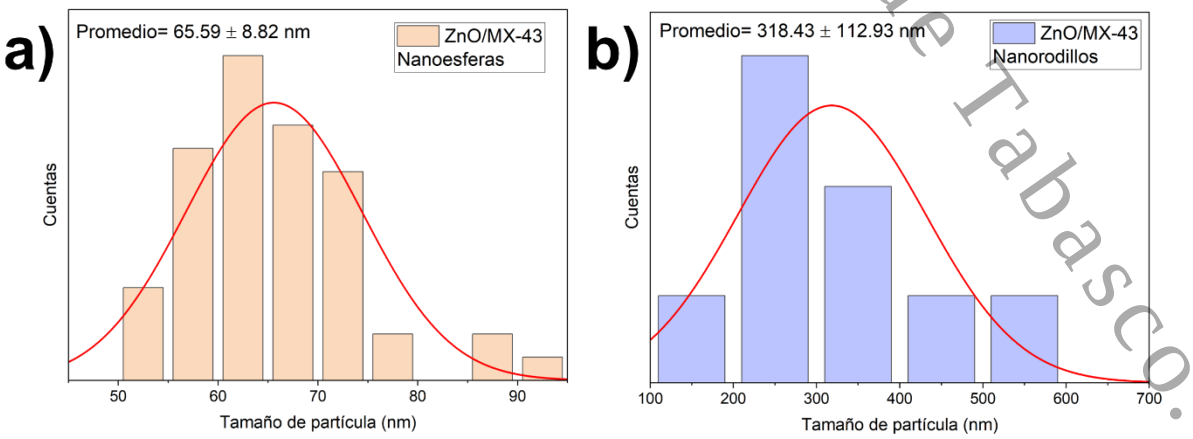
Micrografía del compósito ZnO/MX-43 con 3% en masa de Ti_3C_2 con magnificaciones de a) x10,000, b) x25,000, c) x50,000 y d) x100,000



En la Figura 37 se presenta el cálculo de la distribución de tamaño de partícula del compósito ZnO/MX-43, en los histogramas se ilustran los valores promedio para las nanoesferas y las nanovarillas, las cuales fueron de 65.59 nm ± 8.82 nm y 318 nm ± 112.93 nm, respectivamente.

Figura 37

Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías de ZnO/MX-43 considerando las morfologías de a) nanoesferas y b) nanovarillas



Universidad Autónoma de Tabasco.

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

4.4.1 Micrografías del MXene Ti_3C_2 etiquetado como MX-43

El MXene Ti_3C_2 puro fue caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión, ya que esta técnica proporciona micrografías de las capas que lo componen, lo que permite determinar características como el tamaño, la forma y la morfología. La diferencia clave entre la microscopía TEM y la SEM es que, en la TEM, los electrones atraviesan la muestra y permiten analizar el interior del material para conocer su estructura cristalina y los defectos que puede presentar (Alnoor et al., 2021).

Las micrografías de TEM para la muestra de MXene Ti_3C_2 sintetizada por calentamiento en microondas se ilustra en la Figura 38, se presenta el MXene con magnificaciones de a) 3000x, b) 5000x, c) 10,000x y d) 30,000x. Las imágenes revelan la estructura laminada del Ti_3C_2 al encontrarse partículas que se consideran transparentes a los electrones, por lo que se asume que tienen un espesor menor a los 100 nm (Hussein et al., 2022).

También se observa un contraste entre estas partículas electrónicamente transparentes y otras que tienen una tonalidad oscura. Esta diferencia se debe a que las partículas que tienen un mayor espesor y una mayor densidad electrónica disminuyen la cantidad de electrones que son transmitidos durante el análisis representandose entonces en zonas oscuras, al contrario las muestras que presentan transparecia permiten que los electrones sean transmitidos a traves de la muestra lo que indica que son partículas de baja densidad.

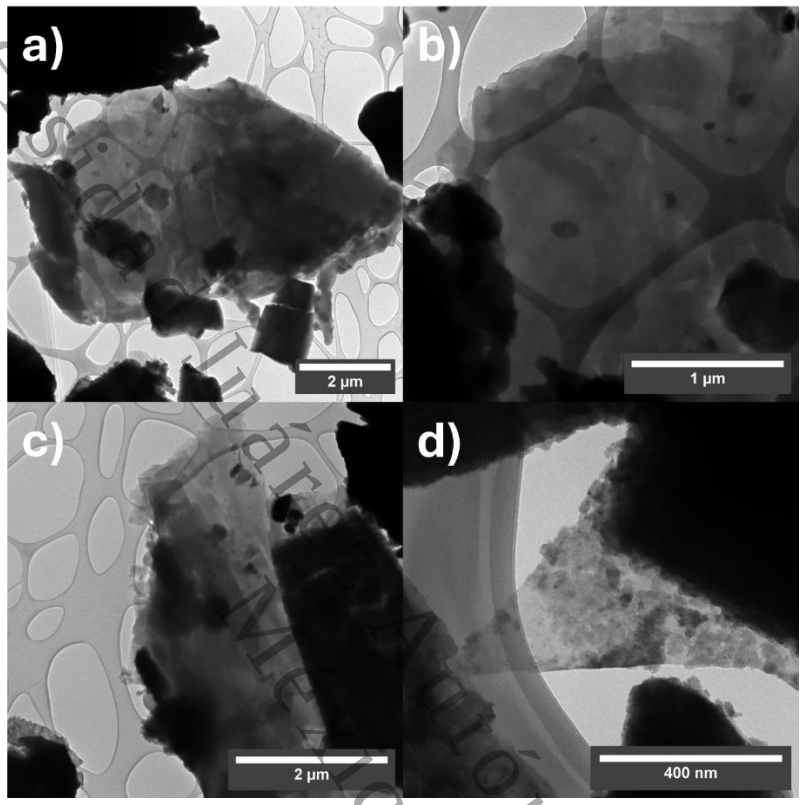
Particularmente, para estas muestras de MXene, en la Figura 38, las regiones transparentes representan láminas individuales del MXene Ti_3C_2; al tener bajo espesor, los electrones son transmitidos a través de la muestra, mientras que las zonas oscuras representan láminas de MXene superpuestas y, al incrementarse el número de capas, aumenta el espesor de las láminas de Ti_3C_2, resultando en zonas oscuras en las micrografías.

Los resultados de microscopía obtenidos son comparables a otras investigaciones en los que se presentan arreglos de láminas individuales y superpuestas debido a que no todas las láminas son separadas en la misma proporción por la fuerte energía de enlace intercapa en la matriz de la fase MAX (precursor del MXene), lo que limita el rendimiento de las láminas de MXene. Esto ocurre ya sea mediante la ruta original con ácido fluorhídrico (HF) concentrado o mediante alternativas con sales de fluoruro para el grabado del MXene (Feng et al., 2017; Syamsai et al., 2021).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 38

Micrografías de TEM de la muestra de MXene Ti_3C_2 con magnificaciones de a) x3,000, b) x5,000, c) x10,000 y d) x30,000



4.4.2 Micrografías de las nanopartículas de ZnO y del compósito de ZnO/Ti_3C_2

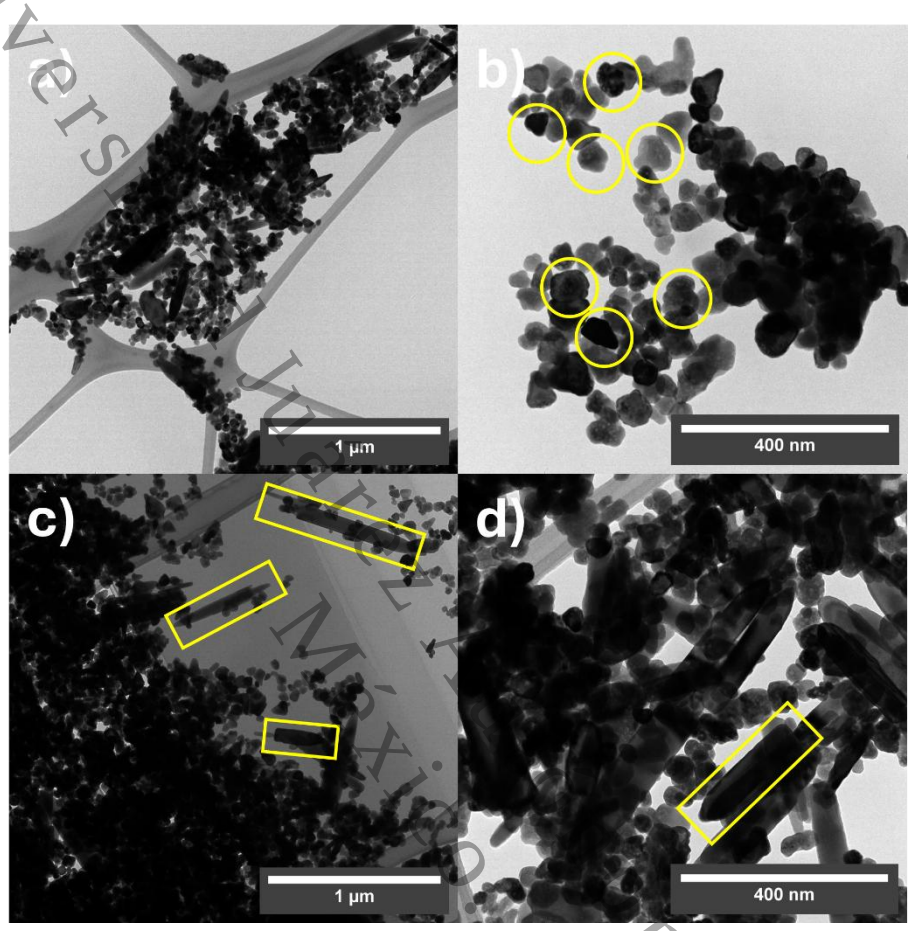
La muestra de ZnO sintetizada por la ruta de microondas (**Figura *39***a-b) y el compósito ZnO/Ti_3C_2 sintetizado al 3% en masa de Ti_3C_2 con calentamiento en microondas (Figura 39c-d) se presentan con magnificaciones de 10000x y 30000x en la Figura 39.

En las micrografías de TEM se confirmó lo observado mediante la microscopía FE-SEM, al encontrarse partículas con morfologías de nanoesferas y de nanovarillas que están aglomeradas, la aglomeración y morfología obtenida ocurren por que el ZnO es formado por iones OH^- generados durante la síntesis y por qué la dirección polar del ZnO tiene mayor energía superficial lo que incentiva el crecimiento con mayor rapidez a lo largo del eje c, esto sumado al uso de solventes polares como el C_2H_5OH provocan el crecimiento de morfologías como la de nanovarillas (Hassan Basri et al., 2020; Okeil et al., 2024).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Figura 39

Micrografías TEM de las partículas de ZnO con magnificaciones de a) x10,000 y b) x30,000 y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 con magnificaciones de c) x10,000 y d) x30,000



En las micrografías del compósito ZnO/Ti_3C_2 (Figura 39c-d) se presentan partículas con morfologías de esferas irregulares y algunas formaciones de mayor longitud con morfologías de nanovarillas, estas se señalaron mediante círculos (nanoesferas) y mediante rectángulos (nanovarillas) en la Figura 39. Se observa el fenómeno de la transparencia electrónica en las partículas individuales, mientras que las zonas oscuras representan los aglomerados de partículas, lo que provoca que estas tengan mayor densidad electrónica y presenten esta tonalidad oscura.

En la Figura 39d se observa un mayor número de partículas esféricas, debido a que durante la unión de ZnO y Ti_3C_2 en la síntesis por microondas puede producirse una restricción espacial de las hojas de MXene adyacentes (H.-P. Li et al., 2023).

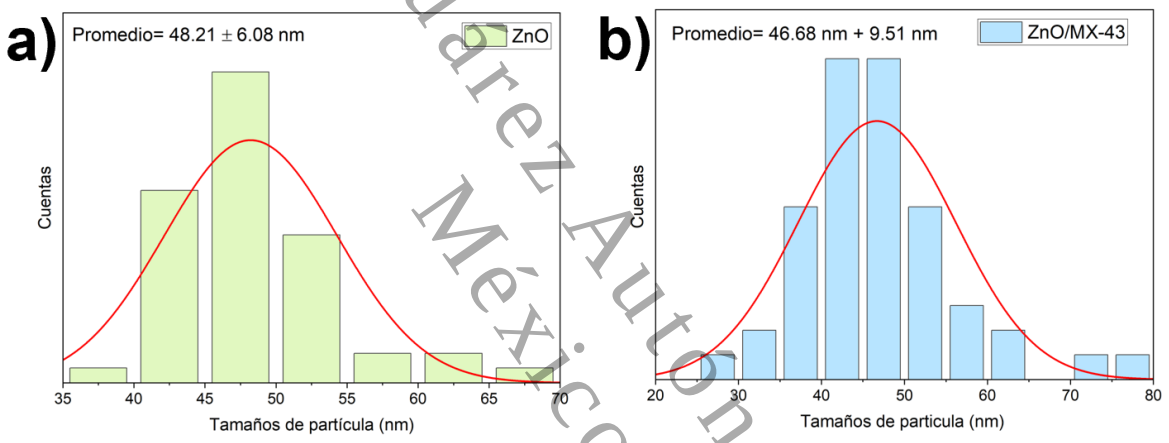
En la Figura 40 se presentan los histogramas de distribución de tamaño de partícula para la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

muestra de ZnO analizada por la microscopía de transmisión; los valores del diámetro para las morfologías de esferas fueron 48.21 nm ± 6.08 nm para el ZnO sin modificaciones y de 46.68 nm ± 9.51 nm para el compósito de ZnO/MX-43. Las diferencias observadas entre los tamaños determinados mediante FE-SEM y TEM pueden atribuirse al volumen de muestra analizado, a la selección de partículas en cada micrografía y a las características propias de la preparación y el contraste de cada técnica.

Figura 40

Histograma de distribución de tamaño de partícula de las micrografías TEM para las partículas con morfología de esferas de la a) muestra de ZnO y del b) compósito ZnO/MX-43 sintetizadas por microondas



4.5 Patrones de Difracción de Área Selecta (SAED)

En la Figura 41 se presenta la indexación de los patrones de difracción de electrones para Ti_3C_2, el ZnO y el compósito ZnO/Ti_3C_2, la Figura 41a-c corresponde a la muestra de MXene Ti_3C_2 puro el cual presenta una naturaleza policristalina y fue indexada a la carta cristalográfica #00-052-0875 que pertenece a la fase cristalina hexagonal de la fase MAX Ti_3AlC_2.

En la indexación 3 familias de planos coincidieron con tres patrones de anillos, los cuales fueron: (1 0 1), (1 0 5), (1 1 2), este confirma el resultado observado en la difracción de rayos X de esta muestra ya que estos planos también fueron indexados con la misma carta cristalográfica.

Se observa que el patrón de difracción en las Figura 41b-c describe la estructura cristalina típica del Ti_3C_2, de tipo hexagonal, y que el patrón no es borroso, sino bastante definido, lo cual se asocia a que el material no pierde cristalinidad durante el proceso de grabado realizado en la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

síntesis por la ruta de microondas utilizando sales de fluoruro (G. Cui et al., 2020).

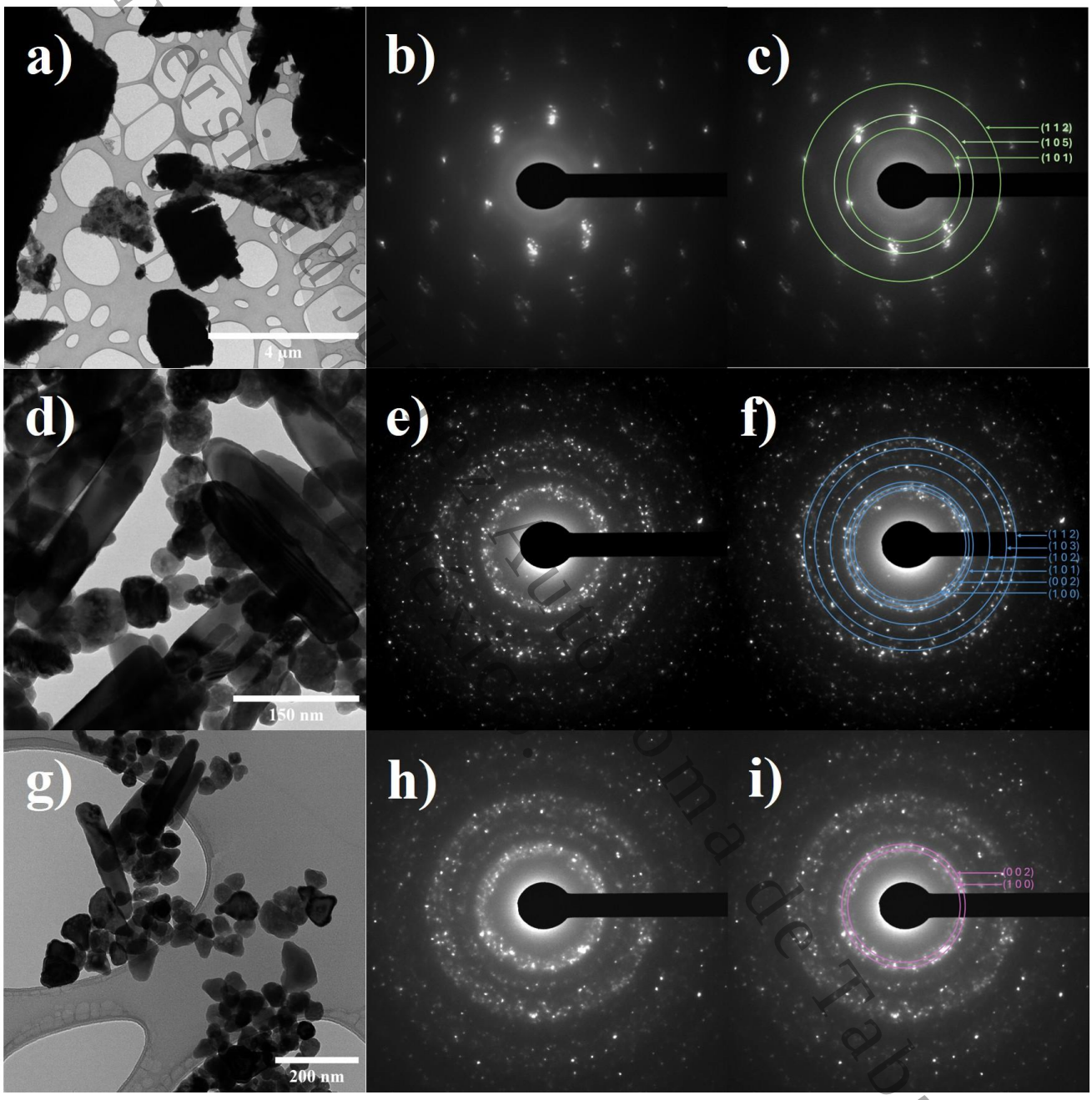
El patrón de difracción de la Figura 41e-f representa a las nanopartículas de ZnO sintetizadas por microondas, se observa un patrón de anillos bien definidos lo que corresponde con su carácter policristalino, se pudieron indexar los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) y (1 1 2) que pertenecen a la fase wurtzita hexagonal del ZnO lo que concuerda con la información obtenida por DRX (Kalita & Kalita, 2015; K. Li et al., 2018).

El patrón de difracción del compósito ZnO/Ti_3C_2 en la Figura 41h-i presenta anillos bien definidos que se indexaron a la carta cristalográfica de la fase wurtzita del ZnO coincidiendo únicamente los planos (1 0 0) y (0 0 2) mientras que los demás planos no tienen correspondencia con el patrón de anillos, este comportamiento puede estar relacionado a un crecimiento preferencial hacia el eje c del ZnO durante la formación de los cristales lo que favorece el crecimiento de las familias de planos ya mencionadas. La orientación de crecimiento a lo largo del eje c se ve influida cuando un material se sintetiza a partir de un sustrato. En este estudio, las partículas de ZnO crecen a partir del MXene, que actúa como sustrato (Nizar et al., 2023).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Figura 41

Micrografía de TEM y patrón SAED de las muestras de MXene Ti_3C_2 (a-c), las nanopartículas de ZnO (d-f) y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 (g-i)



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

4.6 Fisisorción de N2

4.6.1 Isotermas de Adsorción-Desorción del MXene Ti_3C_2 sintetizado y de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2

En la Figura 42 se presenta el análisis de fisisorción de N_2 de las muestras de ZnO, ZnO/Ti_3C_2 y Ti_3C_2. Este análisis incluye las isotermas de adsorción-desorción que confirman la naturaleza mesoporosa de los materiales, ya que, de acuerdo con la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, por sus siglas en inglés), al ser de tipo IV se clasifican como materiales mesoporosos.

Por otro lado, la distribución de tamaños de poros (PSD) se representa en los recuadros insertados en la Figura 42 para cada muestra; de forma particular, el ZnO puro (ver inserto Figura 42a) presenta dos picos en 54 nm y 7 nm de diámetro, siendo tamaños de poro multimodales que se encuentran distribuidos mayormente en esos dos tamaños (Nimmo, 2013; Zahoor et al., 2026).

Para ambas muestras de ZnO y ZnO/Ti_3C_2 (ver Figura 42a y Figura 42b, respectivamente) se observa una curva amplia, lo que indica que los tamaños de poro presentes varían en gran medida, pero que en su mayoría se encuentran en el rango de los mesoporos con diámetros menores a 50 nm. Las dos muestras de ZnO y del compósito ZnO/Ti_3C_2 presentan un ciclo de histéresis clasificado como tipo H3 según la IUPAC. Este tipo de histéresis se asocia con poros de estructura de cuña. Esta morfología de poros se debe a la aglomeración de partículas, y este comportamiento se observó mediante microscopía electrónica de barrido en las muestras de la Figura 42 a-b.

Por otro lado, en la Figura 42c se muestra el análisis textural del MXene Ti_3C_2 puro. En el recuadro de la Figura 42c se presenta la distribución de tamaños de poro (PSD) en la que se observa un solo pico prominente y bien definido, lo que sugiere que esta muestra presenta una mono dispersión en cuanto a los diámetros de poro encontrándose un valor de 3.83 nm, lo que indica que esta muestra presenta una naturaleza mesoporosa. Esto es confirmado por su isoterma de adsorción-desorción, en las que se observa que pertenece al tipo IV asociada a los materiales mesoporosos en un rango de 2 nm a 50 nm (Zahoor et al., 2026).

La isoterma del Ti_3C_2 presenta un ciclo de histéresis caracterizado por una combinación de los tipos H3 y H4, siendo el tipo H3 el predominante. Esta variación en la isoterma sugiere una gran presencia de poros con estructura de hendiduras en el material.

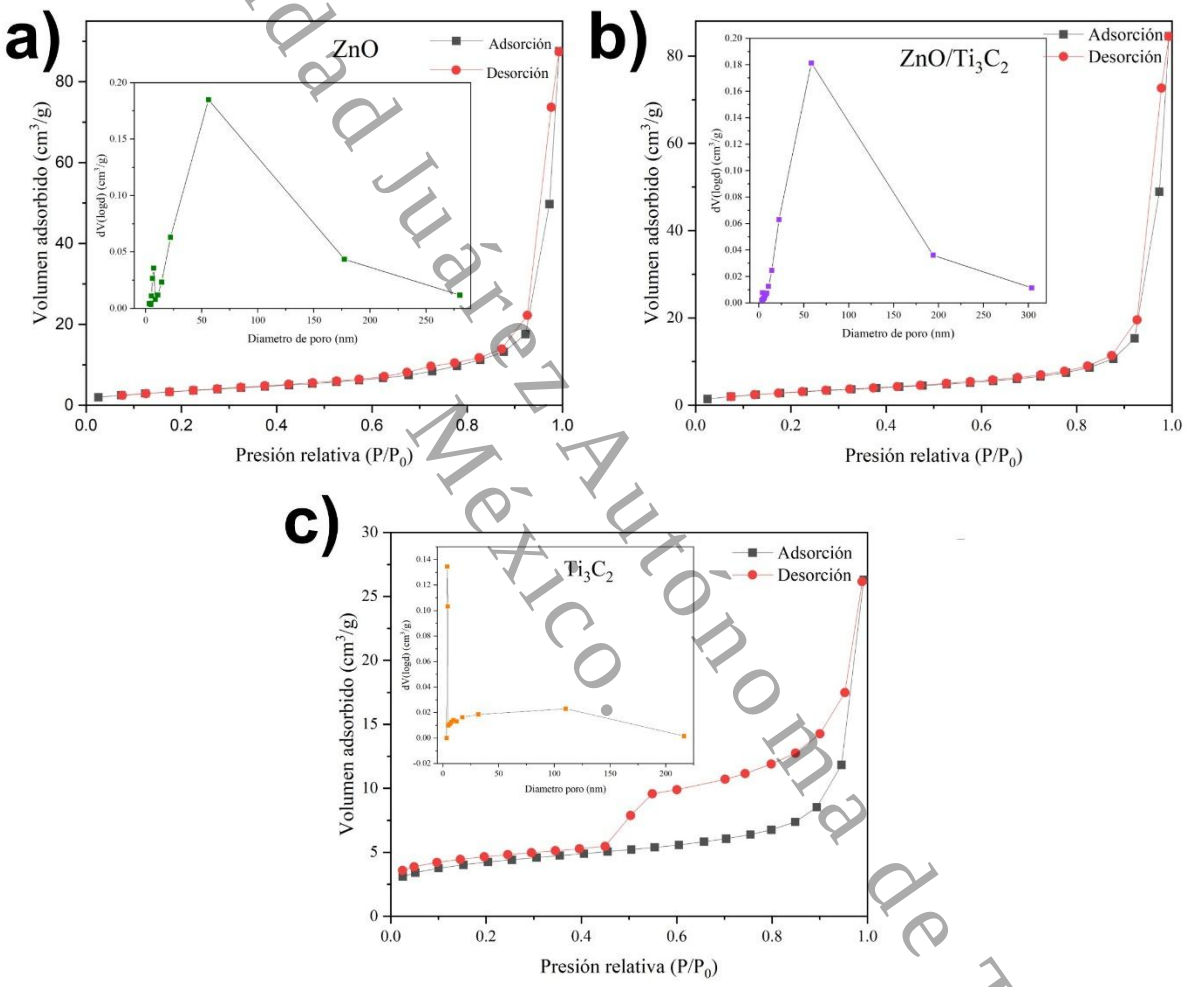
La rama de desorción de la isoterma (Figura 42c) presenta una caída pronunciada a una presión relativa (P/P_0) cercana a 0.54 y esto brinda información amplia sobre la estructura de las partículas y los poros, este tipo de histéresis se encuentra en partículas en forma de láminas que

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

se encuentran agregadas de formas aleatorias como en el caso de las láminas que forman a los acordeones del MXene Ti_3C_2 y también se asocia a los materiales carbonosos en los cuales la estructura de los poros está conformada por una red de hendiduras que se encuentran interconectadas (Rozmysłowska et al., 2018; Rozmysłowska-Wojciechowska et al., 2020).

Figura 42

Isotermas de adsorción-desorción de N2 de las muestras de a) ZnO, b) ZnO/Ti_3C_2, c) Ti_3C_2



4.6.2 Modelo BET para el análisis del área superficial específica

En la Tabla 8 se presentaron los resultados del modelo de BET, que permitieron determinar las áreas superficiales específicas de cada material. En este parámetro también se considera la morfología de la fase MAX ya que debido a sus dimensiones en el rango de los micrómetros el área superficial específica (ASE) es muy pequeña y se encuentra mayormente en valores aproximados a 2 m^2/g para los polvos sinterizados en *bulk* como es típicamente

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

preferido para usarlos como precursores y en valores de hasta 12 m^2/g para fases MAX que han recibido algún tratamiento al ser expuestos a un ambiente con gases inertes (Scheibe et al., 2019).

En el caso de los fotocatalizadores de ZnO y del compósito de ZnO/Ti_3C_2, el área superficial específica (ASE) se encuentra en valores aproximados a ≈ 15 m^2/g. Estos valores son similares a lo reportado en otros estudios en los que se investigan diferentes rutas de síntesis que generan morfologías específicas de esferas, flores y hojas con un rango de ASE de 9 m^2/g a 18 m^2/g (Mendes et al., 2024). Estos valores de ASE son preferibles para aplicaciones en fotocatálisis, considerando el tamaño de las moléculas de contaminantes las cuales no superan los 2 nm, mientras que áreas superficiales mayores son ideales cuando se desea una enorme área de contacto este es el caso de aplicaciones como sensores en los que ASE superior a los 30 m^2/g son aplicables para la conversión de metano a CO_2 o en aplicaciones médicas como la detección de acetona con áreas superficiales superiores a los 90 m^2/g.

En la Tabla 8 también se incluyen los resultados por el modelo de BJH que proporciona la distribución de tamaño de poro (PSD) la cual representa una distribución estadística de los diferentes tamaños de poro que se encuentra en un área porosa de un material, en estos se observa que la tendencia de estos materiales presenta una PSD mesoporosa para el MXene Ti_3C_2 con 3.83 nm lo cual está relacionado al proceso de síntesis por grabado (*etching)*, mientras que para el ZnO y el compósito de ZnO/Ti_3C_2 presentan un PSD hasta de 58 nm superando el valor de 50 nm reportado para un material mesoporoso, de acuerdo con los insertos de las isotermas de la Figura 42 (graficas PSD) se observa que la mayor parte de los puntos están por debajo de los 50 nm lo que representa que la naturaleza del ZnO y del compósito es mesoporosa según la clasificación de la UIQPA.

Tabla 8

Valores del análisis textural obtenidos para las muestras de ZnO, Ti_3C_2 y ZnO/Ti_3C_2 considerando los modelos de BJH y de BET

Muestra	**Tamaños de poro, modelo BJH**			**Área superficial específica, modelo BET (m^2/g)**
	Distribución de tamaño de poro (PSD, nm)	**Diámetro/tamaño de poro (nm)**	**Volumen de poro (cm^3/g)**	
ZnO	56	7.111	0.136	13.132
MXene	3.838	3.838	0.041	15.206

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Ti_3C_2				
ZnO/Ti_3C_2	58.45	58.45	0.132	11.432

En este estudio se obtienen áreas superficiales relativamente bajas, pero con una porosidad mejorada en cuanto a las dimensiones de los poros, con volúmenes de 0.132 cm^3/g a 0.136 cm^3/g superiores a los reportados por otros estudios como el de Yun y colaboradores, siendo este parámetro de los más importantes en su aplicación como fotocatalizador, debido a que la porosidad determina la interacción de los contaminantes con la superficie del fotocatalizador (Yun et al., 2026).

En cuanto al Ti_3C_2 puro el valor del área superficial también es un parámetro para considerar en el estudio de la delaminación del Ti_3AlC_2 en la síntesis de un MXene, mientras que la fase MAX Ti_3AlC_2 es un material ya reportado que se considera no poroso con áreas superficiales específicas muy pequeñas que no superan los 6 m^2/g en reportes encontrados en la literatura el rango de ASE es de 10 m^2/g a 22 m^2/g para una correcta síntesis, con esto se determina que la ruta por microondas utilizada fue efectiva (Huang et al., 2023; Roslyk et al., 2024).

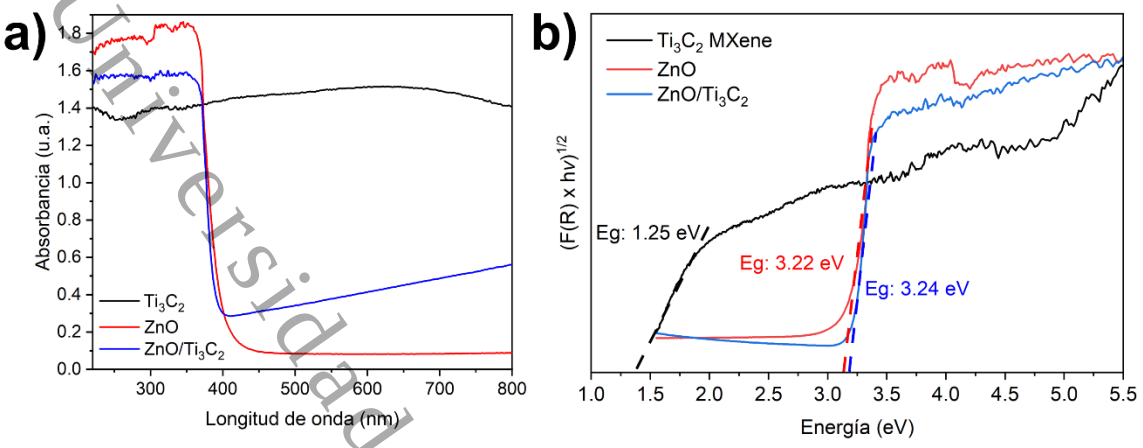
4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Las propiedades ópticas de los materiales se caracterizaron por medio de reflectancia difusa UV-Vis en la que utilizando la esfera integradora del equipo se analizaron las muestras de ZnO puro, del MXene Ti_3C_2 y el compósito de ZnO/Ti_3C_2, estos espectros se encuentran en la Figura 43a. Para el cálculo de la brecha de energía se utilizó el método de Kubelka-Munk modificado el cual considera las transiciones electrónicas; el ZnO es un semiconductor con una brecha directa; la representación gráfica del método se representa en la Figura 43b.

Figura 43

a) Espectros UV-Vis del MXene Ti_3C_2, el ZnO puro y del compósito de ZnO/Ti_3C_2 y b) Ajuste lineal de la representación gráfica de la ecuación de Kubelka-Munk modificada con una brecha directa

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



En el espectro del MXene Ti_3C_2 se observa la capacidad que posee este material en la absorción de radiación visible, lo que corresponde con lo que se reporta para esta familia de materiales de los MXene los cuales tienen un enorme potencial de aplicación en el almacenamiento de energía al formar co-catalizadores, además de que su brecha de energía suele ser bastante reducida, específicamente el Ti_3C_2 presenta brechas de energía entre 0.9 eV y 1.75 eV (Mathew et al., 2023).

El ZnO, debido a su brecha de energía amplia, es activo en la región ultravioleta y en su espectro correspondiente se observa una gran interacción en la zona inferior a los 400 nm, mientras que en la región visible su absorción de radiación es mínima debido a que los fotones que se recolectan en longitudes de onda de la región visible del espectro no tienen la suficiente energía para provocar una excitación en los electrones.

Por otro lado, el compósito de ZnO/Ti_3C_2 presenta un aumento en la absorción en la región visible el cual no se presenta para el ZnO puro lo que indica que la presencia del Ti_3C_2 en el compósito ayuda a mejorar la absorción de energía en la región visible, se puede observar un corrimiento en el espectro del compósito ZnO/Ti_3C_2 con respecto del ZnO, debido a que es un corrimiento hacia longitudes de onda menores se denomina un corrimiento en el azul o hipsocrómico. El ligero desplazamiento hacia energías más altas observado en el compósito puede estar asociado con modificaciones en el entorno electrónico derivadas de la interacción entre ZnO y Ti_3C_2; debido a la pequeña magnitud del cambio, este resultado no debe interpretarse de manera aislada (Agarwal et al., 2019).

Para el cálculo de la brecha de energía, los espectros de absorbancia (A) obtenidos se procesaron para obtener los valores correspondientes de reflectancia (R) en función de la longitud de onda. Se utilizó el método de Kubelka-Munk modificado, el cual es representado por

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

la Ecuación 12:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (12)$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α), usando la expresión anterior se multiplica por energía del fotón (*hv)* considerando además el tipo de transición electrónica que es directa para el ZnO, resultando en la Ecuación 13:

$$(F(R)xhv)^{1/2} \quad (13)$$

Graficando la ecuación anterior contra la energía en eV se realizó el cálculo de la brecha de energía (Eg) de cada material analizado al extrapolar hacia el intercepto con el eje x, se realiza un ajuste lineal con la ecuación de la recta y= mx + b para obtener los valores de la pendiente y de la ordenada al origen sustituyendo en la Ecuación 14:

$$Eg = \frac{-b}{m} \quad (14)$$

En esta ecuación Eg representa la brecha de energía en eV, m la pendiente y b la ordenada al origen.

Los valores calculados de la brecha de energía por Kubelka-Munk aplicando la Ecuación 8 fueron de 1.25 eV para el MXene puro, 3.22 eV para el ZnO puro y de 3.24 eV para el compósito de ZnO/Ti_3C_2 al 3% en masa de Ti_3C_2 nombrado como ZnO/MX-43.

El valor de la brecha de energía del MXene puro corresponde con lo reportado en la literatura ya que un MXene de esta clase puede tener hasta un máximo de brecha de energía de 1.75 eV, mientras que los valores del ZnO y del compósito se encuentran cercanos a lo reportado para el óxido de zinc con valor de 3.37 eV, la diferencia entre el valor reportado y los de los materiales sintetizados en este proyecto se relacionan a todos los defectos generados en el material debido a la ruta de síntesis tales como: las vacancias de oxígeno, los intersticios de zinc, la morfología del material y su estructura cristalina, ya que se ha reportado que la brecha de energía es dependiente del tamaño de cristalito, a menor tamaño de cristalito mayor será la brecha de energía debido al efecto del confinamiento cuántico que ocurre en los materiales nanométricos (Agarwal et al., 2019).

4.8 Espectroscopía Raman

En el análisis óptico, la espectroscopía Raman presentada en la Figura 44 permitió analizar las vibraciones características de las fases MAX Ti_3AlC_2 y MXene, las cuales fueron etiquetadas en el grabado como MX-43E y en el delaminado como MX-43D.

Para las muestras de MXene se pueden distinguir 3 zonas en el barrido realizado, la primera de ellas se denomina como la “zona de escamas” ubicada entre 100 cm^{-1} a 250 cm^{-1}, en

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

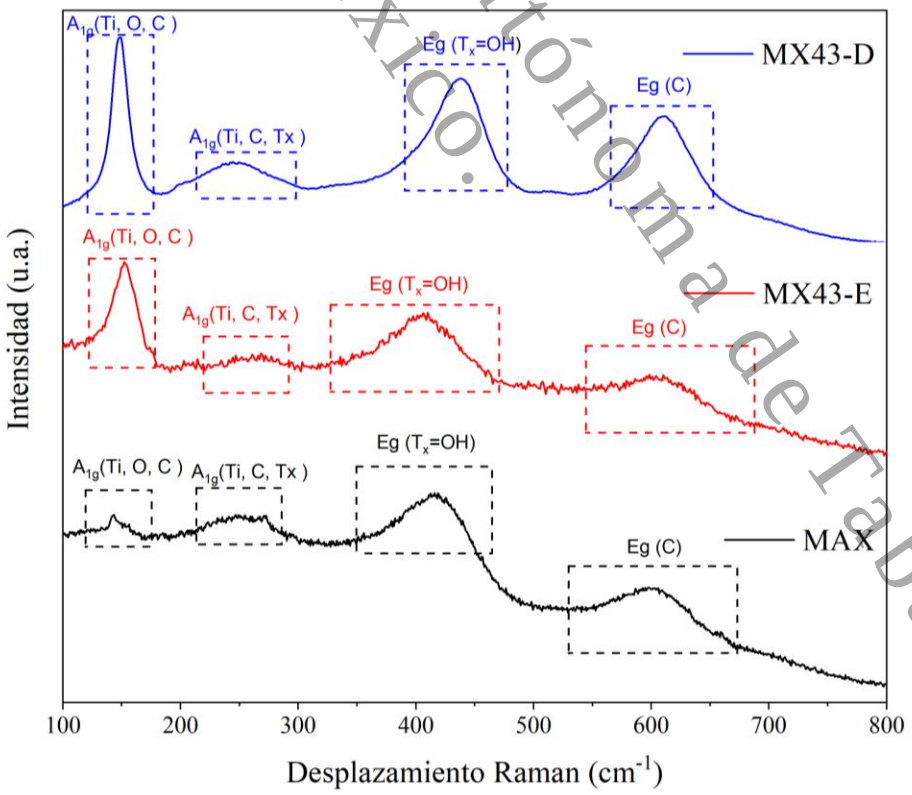
esta región podemos encontrar una vibración del modo A_{1g} en 143 cm^{-1} la cual se asocia con vibraciones de los átomos de Ti y Al del Ti_3AlC_2, este mismo modo A_{1g} se presenta para las muestras de MXene, tanto en el grabado como en el delaminado, pero ya no es asociada al Al sino a los átomos de Ti, C y a las terminaciones superficiales como el T_x= O del Ti_3C_2 (Ahmed et al., 2016; Cao et al., 2017).

La segunda zona del barrido se denomina "zona T_x" (de terminaciones superficiales del MXene), en la cual se observan vibraciones del modo E_g asociadas a la terminación T_x=OH; esta vibración está presente tanto en el grabado de la muestra MX43-E como en el de la muestra delaminada MX43-D (Sarycheva & Gogotsi, 2020).

La tercera zona es la "región del C"; en números de onda superiores a los 500 cm^{-1}, se presenta la vibración E_g asociada al C, la cual se observa en la fase MAX Ti_3AlC_2 y es menos pronunciada en la muestra de Ti_3C_2 (Sarycheva & Gogotsi, 2020).

Figura 44

Espectros Raman de la fase MAX Ti_3AlC_2 y del MXene Ti_3C_2 después del grabado (MX43-E) y del delaminado (MX43-D).

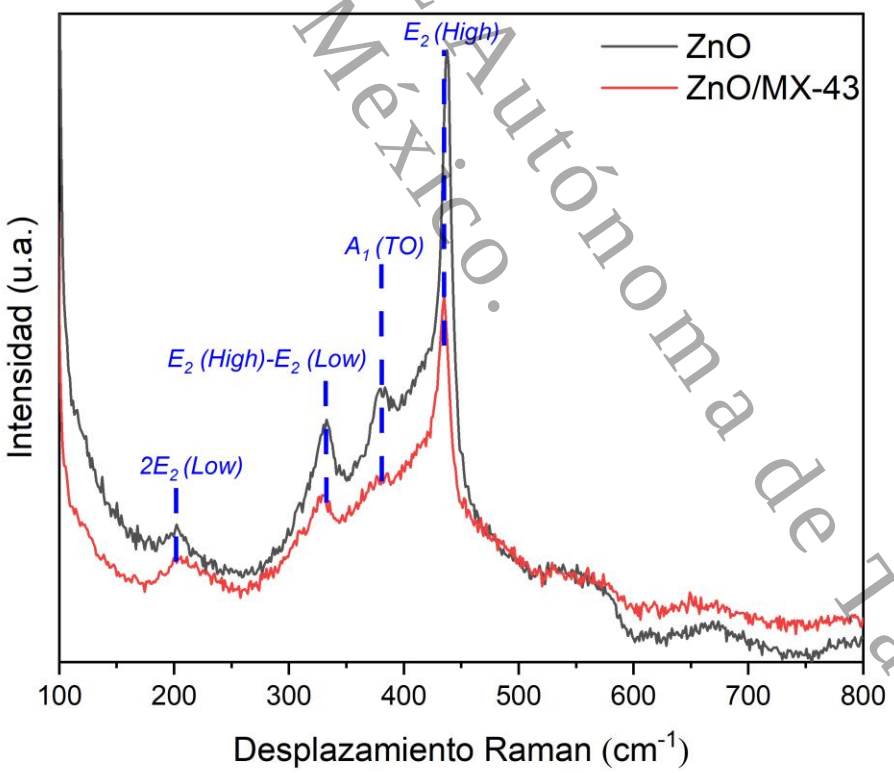


Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Posterior al análisis del MXene y su fase MAX precursora mediante espectroscopía Raman, se analizaron los materiales fotocatalizadores: el ZnO sin modificaciones y el compuesto de ZnO/Ti_3C_2 obtenido usando el MXene MX43-D. Ambos espectros se representan en la Figura 45. De manera general, para ambos espectros se observan modos vibracionales similares. Como característica principal del ZnO, se presenta el modo E_2 (Alto), que es característico de la fase wurtzita del ZnO y funciona como una huella digital para identificar la estructura cristalina del material analizado. Además de este modo, se encontraron vibraciones que corresponden también al modo E_2, en una posición de 202 cm^{-1} el modo $2E_2$ (Bajo) y en un número de onda aproximado a 330 cm^{-1}, se encuentra el modo E_2 (Alto) - E_2 (Bajo). Otro modo vibracional encontrado en los espectros es el modo A_1 (TO), que pertenece a las vibraciones de tipo transversal ópticas.

Figura 45

Espectros Raman del ZnO puro y del compósito ZnO/Ti_3C_2 sintetizados por la ruta de microondas



4.9 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se analizaron las energías de enlace y los estados de oxidación de las muestras de este estudio, iniciando por la fase MAX Ti_3AlC_2 y el MXene Ti_3C_2, de dicha muestra se analizaron dos de los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

MXene obtenidos con diferentes proporciones de los precursores de NH_4F y HCl, estas dos muestras de MXene fueron etiquetadas MX-43 y MX-53

4.9.1 Espectros generales de XPS de los MXenes: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2

El espectro de barrido de los MXene sintetizados por microondas y el del precursor utilizado en su síntesis se observan en la Figura 46. Este espectro permite evidenciar los cambios significativos en las energías de enlace de estos materiales. En concreto para los MXenes las regiones metálicas de Ti 2p y Al 2p son las de mayor interés, debido que ayudan a determinar si los enlaces de Al son removidos durante la síntesis para obtener el MXene, pero también es importante determinar el estado de las energías de enlace O 1s y C 1s y dependiendo del método de síntesis se pueden analizar regiones como el F 1s y Cl 2p (Shekhirev et al., 2021).

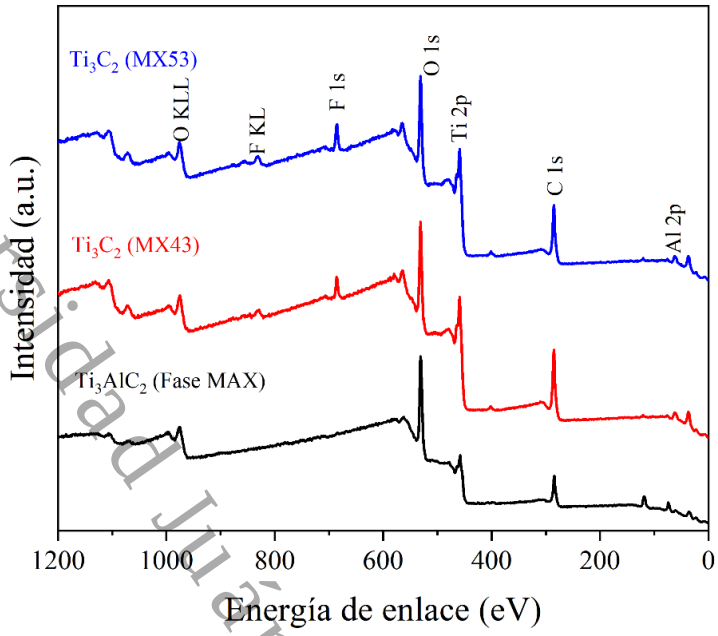
En todos los espectros se pueden encontrar las energías de enlace de Ti 2p, C 1s, confirmando la presencia de los elementos que constituyen el núcleo de carburo de titanio de estos materiales. Se observa que la señal del Al 2p sufre un cambio con respecto a los MXenes, y este está relacionado a con la eliminación casi completa del aluminio, confirmando la transformación de la fase MAX Ti_3AlC_2 hacia el MXene Ti_3C_2 (Shekhirev et al., 2021).

En la Figura 46 se observa que los espectros presentan una energía de enlace de 685 eV atribuida al F 1s, a diferencia del Ti_3AlC_2 en el que está ausente, este pico se debe al grabado para obtener el Ti_3C_2 en el que se utiliza el NH_4F como agente para separar el Al del Ti_3AlC_2, este pico es normalmente encontrado en todas las rutas que involucran la síntesis por rutas húmedas de estos materiales pero debido a que es residual y representa un porcentaje atómico de 6% no se toma en cuenta en el análisis del MXene. En cambio, las energías de enlace del Ti 2p y C 1s presentan cambios significativos, por lo que deben ser procesados mediante un software para llevar a cabo una deconvolución que permita determinar los enlaces químicos presentes en las muestras de este estudio.

Figura 46

Espectro general de XPS de las muestras de MXene Ti_3C_2 sintetizadas: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2 precursora del MXene

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



En el analisis por XPS las energías de enlace que corresponden a los átomos de interes se pueden analizar como espectros de alta resolución, de manera particular en la síntesis del MXene Ti_3C_2 se distingue la importancia de los niveles Ti 2p, C1s y O1s debido a que representan a los átomos de Ti, C y O, además se analiza la energía de enlaces de Al 2p debido a que los cambios que sufren los enlaces relacionados a este nivel permiten determinar si se eliminaron las capas de Al de la fase MAX Ti_3AlC_2 y si el proceso de síntesis fue el adecuado para obtener el Ti_3C_2.

4.9.2 Espectros de alta resolución de los MXenes: MX-43 y MX-53 y de la fase MAX Ti_3AlC_2

Los espectros de alta resolución de la fase MAX Ti_3AlC_2 y de los MXenes sintetizados se presentan en la Figura 47, para cada muestra se realizó la deconvolución de los niveles de núcleo de Al 2p, Ti 2p, C 1s y O 1s.

Los espectros del nivel de núcleo de Al 2p (ver Figura 47a) representan a las capas de Al del Ti_3AlC_2 y son uno de los aspectos a analizar debido a que cuando se sintetiza el MXene Ti_3C_2, el nivel de Al 2p es reducido de forma considerable, confirmando que las capas de Al son removidas mediante el grabado y delaminado del material.

En el espectro de Al 2p correspondiente a la fase MAX se observó un pico bien definido, que pudo ser deconvolucionado en tres picos atribuidos a niveles de Al_2O_3 y de Al-Ox, lo que indica la presencia de oxidación superficial sobre las capas de Al-C del Ti_3AlC_2. Por otro lado, los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

niveles de núcleo Al 2p de los MXenes sintetizados: MX-43 y MX-53 no presentan una forma definida y no pueden ser deconvolucionados por el software utilizado, esto confirma la conversión exitosa de la fase MAX al MXene, pero es necesario el análisis de otros niveles de núcleo como el C 1s (de Sousa Silva et al., 2025).

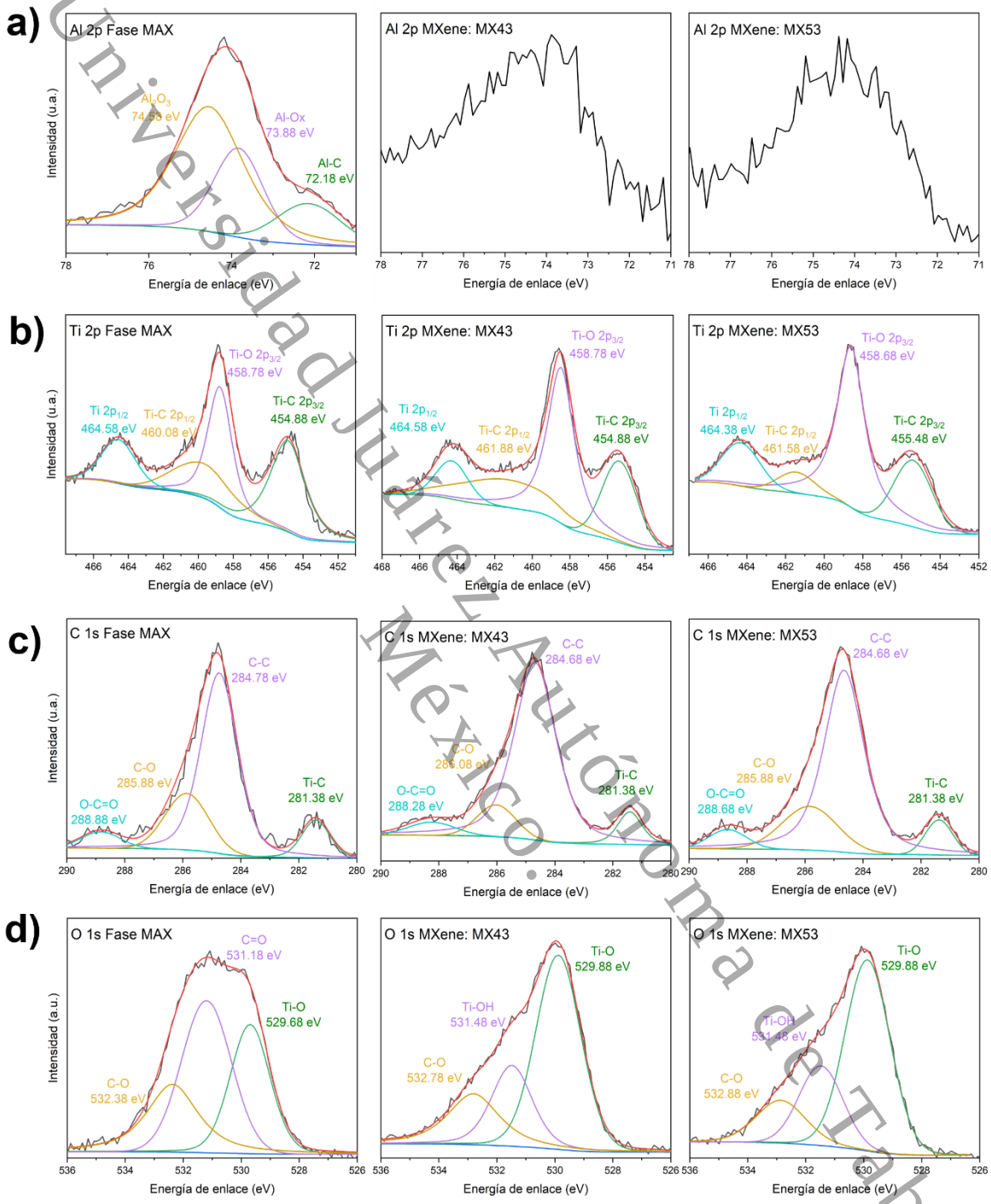
En la Figura 47b se presentan los espectros de alta resolución de Ti 2p correspondientes a la matriz de Ti de estos materiales. Se observa el doblete de Ti $2p_{1/2}$ y Ti $2p_{3/2,}$ que representa diferentes ambientes químicos: Ti-O debido a la oxidación superficial y Ti-C debido a la matriz de carburo de titanio. Todas las muestras presentan un pico bien definido de Ti-O relacionado con las terminaciones superficiales atribuidas al -OH que se presenta en los MXenes sintetizados a través de rutas similares de grabado utilizando sales de fluoruro; además, la conservación de los enlaces Ti-C para estos materiales confirma que la estructura de carburo se preserva bien después del grabado y delaminado para sintetizar el MXene Ti_3C_2 (L. Wang et al., 2016).

Por último, los espectros de C 1s y O1s en las Figura 47c y Figura 47d confirman las afirmaciones anteriores, se presentaron dos señales asociadas a C-O y O-C=O generados a partir de la funcionalización superficial del MXene y de una oxidación parcial, además en el espectro de O 1s se presentan picos asociados a grupos Ti-OH con una diferencia entre la fase MAX y el MXene que puede asociarse a la funcionalización del material que mejora la hidrofobicidad para una posible aplicación como material co-catalizador (Halim et al., 2019; Sigonya et al., 2026) .

Figura 47

Espectros de alta resolución de la fase MAX Ti_3AlC_2 y MXene Ti_3C_2 sintetizados, deconvolución de los niveles de núcleo a) Al 2p, b) Ti 2p, c) C 1s y O 1s

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.



Posterior al análisis de la fase MAX y los MXenes sintetizados, se analizaron el ZnO puro y los compósitos obtenidos con los dos MXenes ya caracterizados previamente, estos fueron etiquetados como ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53. En la Tabla 9 se concentran los resultados de la caracterización por XPS con cada energía de enlace encontrada y su asignación química.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tabla 9

Energías de enlace y asignación química para los materiales caracterizados por espectroscopía XPS de la fase MAX Ti_3AlC_2 y los MXenes Ti_3C_2 derivados

Muestra	Nivel	Energía de enlace (eV)	Especie química asociada
Fase MAX Ti_3AlC_2	Al 2p	72.18	Al-C
		73.88	Al-O
		74.58	Al_2O_3
	Ti 2p	454.88	Ti-C $2p_{3/2}$
		458.78	Ti-O $2p_{3/2}$
		460.08	Ti-C $2p_{1/2}$
		464.58	Ti $2p_{1/2}$
	C 1s	281.38	Ti-C
		284.78	C-C
		285.88	C-O
		288.88	O-C=O
	O 1s	529.68	Ti-O
		531.18	C=O
		532.38	C-O
MX43	Al 2p	73.5	----------
	Ti 2p	454.88	Ti-C $2p_{3/2}$
		458.78	Ti-O $2p_{3/2}$
		461.88	Ti-C $2p_{1/2}$
		464.58	Ti $2p_{1/2}$
	C 1s	281.38	Ti-C
		284.68	C-C
		286.08	C-O
		288.28	O-C=O
	O 1s	529.88	Ti-O
		531.48	Ti-OH
		532.78	C-O

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

MX53	Al 2p	74.4	----------
	Ti 2p	455.48	Ti-C $2p_{3/2}$
		458.68	Ti-O $2p_{3/2}$
		461.58	Ti-C $2p_{1/2}$
		464.38	Ti $2p_{1/2}$
	C 1s	281.38	Ti-C
		284.68	C-C
		285.88	C-O
		288.68	O-C=O
	O 1s	529.88	Ti-O
		531.48	Ti-OH
		532.88	C-O

En la caracterización por XPS se reportan también los valores de los porcentajes atómicos que representa la información cuantitativa de la composición química en una profundidad de hasta 10 nm en las muestras. Estos resultados al ser contrastados con los espectros de alta resolución permiten determinar la contribución de cada átomo presente. En la eliminación del Al de la fase MAX Ti_3AlC_2 se obtuvo que el porcentaje atómico del Al 2p se redujo de 13.4% a 2.1% y 1.9% para los MXene MX-43 y MX-53, respectivamente, lo que confirma que las capas de Al son retiradas casi en su totalidad en el grabado del MXene, además el porcentaje atómico del Ti 2p aumenta de 9.4% para la fase MAX a 14.8% para ambos MXenes, ya que la estructura de carburo de titanio es la que prevalece después del proceso de síntesis.

Por otro lado, el nivel de núcleo que está asociado a la interacción con los grupos funcionales de la superficie de los MXene Ti_3C_2; el O 1s sufre un aumento de 42.4% para la fase MAX a 47.2% y 43.4% para MX-43 y MX-53 lo que se debe a la formación de las terminaciones hidrofílicas de -OH. Los valores obtenidos del porcentaje atómico del MXene Ti_3C_2 en sus diferentes niveles de núcleo es consistente con los reportes de la literatura en los porcentajes atómicos del Al los cuales sufren una reducción de valores del 15% para el Ti_3AlC_2 a 6% para el MXene Ti_3C_2 lo que funciona como una confirmación de la la síntesis del MXene por la ruta planteada, mientras que el C 1s y O 1s de igual forma se mantienen estables debido al núcleo de Ti_3C_2 del MXene (Serafin et al., 2025)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

4.9.3 Espectro general del ZnO puro y de los compósitos ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53

Se caracterizaron las muestras mediante espectroscopía XPS, una técnica de alta sensibilidad superficial clave en el análisis de la composición elemental y de los estados químicos y electrónicos de una muestra. En la Figura 48 se presenta el espectro de barrido general del compósito de la muestra de ZnO puro y de los compósitos ZnO/Ti_3C_2, denominados ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53.

En el barrido de las muestras (ver Figura 48) se observan dos tipos de señales: electrones fotoemitidos (Zn 2p, O 1s, Ti 2p, C 1s, Zn 3s, Zn 3p y Zn 3d) y electrones Auger (O KL, Z LM, Z LM). Los electrones fotoemitidos ayudan a identificar el material, ya que los rayos X que inciden en la muestra transfieren energía a los electrones de los niveles electrónicos internos del material, provocando su emisión. La medición de la energía cinética de estos niveles electrónicos permite determinar su energía de enlace y, con ello, identificar el nivel de núcleo (*core level*) al que pertenecen.

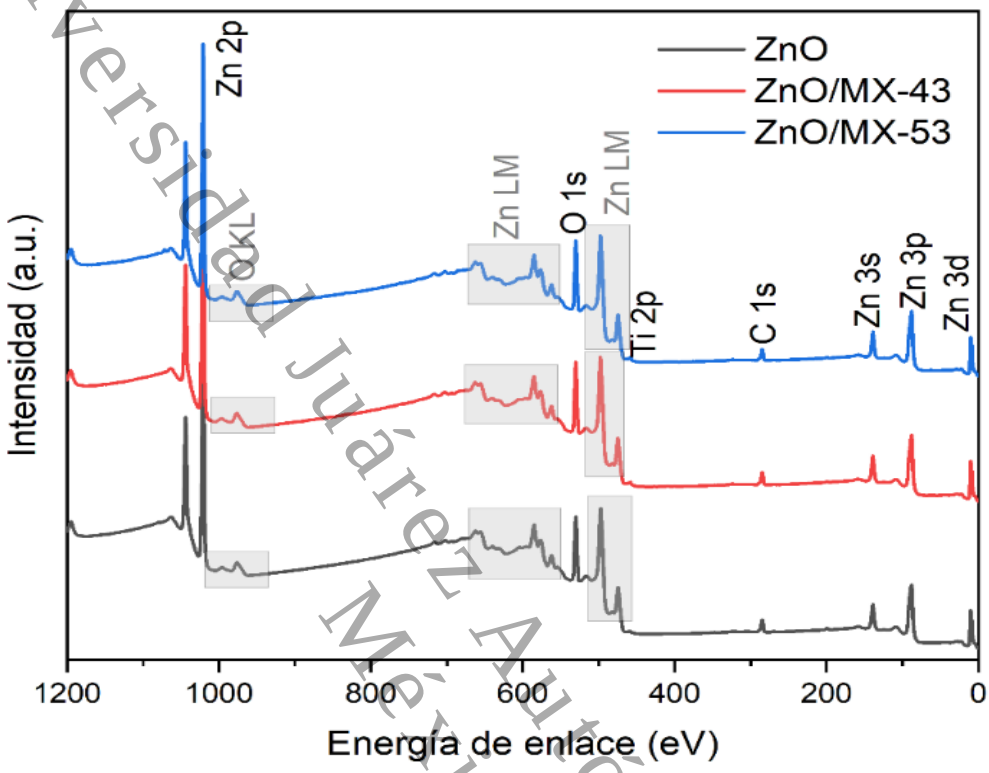
En las muestras sintetizadas con el ZnO como material base predominan los niveles de núcleo de Zn 2p y O 1s y niveles de Ti 2p y C 1s atribuidos al MXene Ti_3C_2. La razón de su elección para el análisis se debe a que estos niveles de núcleo se encuentran estrechamente relacionados con los átomos de interés, como el Zn, O, Ti y C (Shard, 2020).

Existen otros niveles con energías de enlace significativas en el espectro, como Zn 3s, Zn 3p y Zn 3d, los cuales tienen relevancia ya que aportan información complementaria en el análisis del ZnO, ya sea para verificar la estequiometría o la determinación del máximo de la banda de valencia (De Oliveira et al., 2025; Y. Li et al., 2020). En la interpretación de los resultados se determinó el enfoque en los niveles Zn 2p y O 1s ya que estos reflejan la interacción Zn-O. Los defectos del ZnO y los niveles Ti 2p y C 1s fueron seleccionados, ya que permiten determinar la interación MXene-ZnO. En la siguiente sección se presentarán los espectros de alta resolución correspondientes a los niveles previamente señalados.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 48

Barrido general de XPS de las muestras de ZnO prístino y de dos compósitos: ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53 capturado en un rango de energías de enlace de 1200 a 0 eV



4.9.4 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Zn 2p del ZnO puro y los compósitos

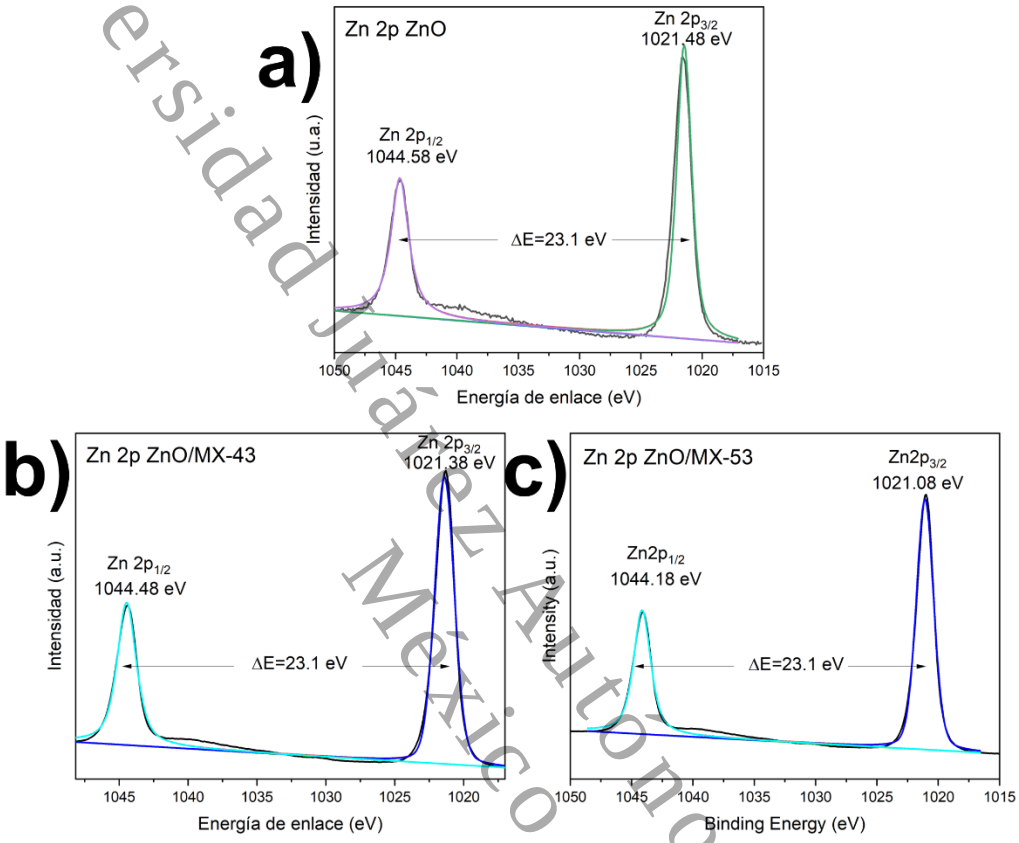
El nivel de núcleo denominado Zn 2p se encuentra en la Figura 49, asi como la identificación de cada energía de enlace asociada a ese nivel de núcleo. Este nivel de núcleo es caracterizado por un doblete en los niveles Zn $2p_{1/2}$ (mayor energía) y Zn $2p_{3/2}$ (menor energía) y se relaciona al estado de oxidación del Zn^{2+} en compuestos como el ZnO. Estos picos presentan una diferencia de energía de enlace de 23.1 eV, la cual coincide con los valores reportados para el ZnO en fase wurtzita (Abbas et al., 2022).

En comparación, los tres espectros para la muestra de ZnO (Figura 49a) y de los compósitos (ver Figura 49b y Figura 49c) presentan posiciones con cambios no significativos en el doblete del Zn 2P debido a que este nivel de núcleo representa específicamente al estado de oxidación del Zn^{2+}, ya que estos atomos mantienen la energía de enlace que esta asociada a los enlaces asociados a la fase wurtzita del ZnO aun despues de la impurificación con los atomos del Ti_3C_2 introducidos en la síntesis de los compósitos (Claros et al., 2020).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 49

Picos de alta resolución del nivel de núcleo Zn 2p para las muestras de a) ZnO, b) ZnO/MX-43 y c) ZnO/MX-53.



4.9.5 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo O1s del ZnO puro y los compósitos

El nivel de núcleo O 1s de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2 se encuentra en la Figura 50. Este nivel suele presentar dos picos visibles que son asimétricos entre sí. El primero de los dos picos caracterisrticos está relacionado al enlace metal-oxígeno, por lo que corresponde a los enlaces de Zn-O en la fase wurtzita del ZnO y representa al estado de oxidación $\bullet O^{2-}$, estos picos de baja energía se encuentran en 530.18 eV para el ZnO puro y en 530.08 eV y 529.78 eV para el ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, respectivamente.

El siguiente pico en una energía de enlace superior suele reportarse que pertenece a vacancias de oxígeno (V_0) en el ZnO y se encuentra en una posición que concuerda a lo reportado en la literatura en 531.88 eV, mientras que los compósitos de ZnO/MX-43 y ZnO/MX-

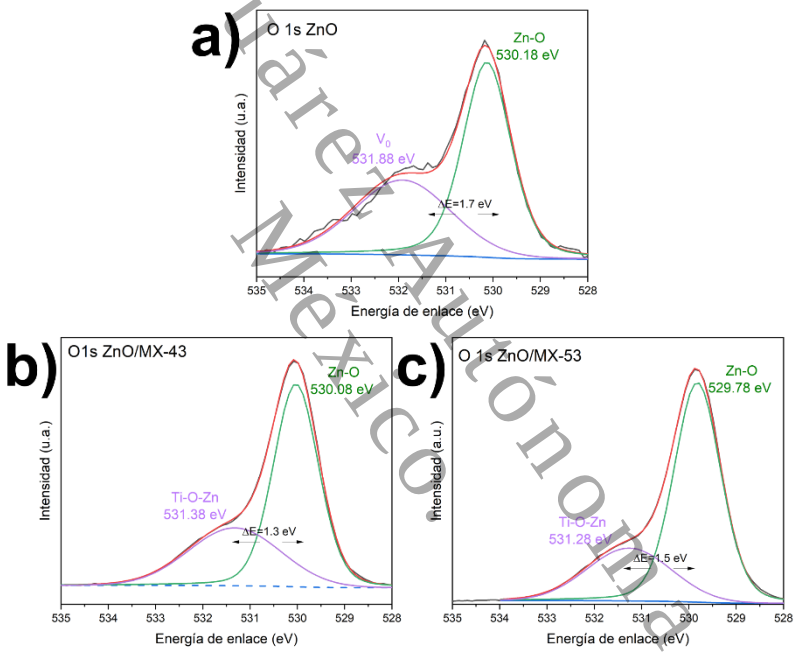
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

43 presentan el segundo pico en posiciones de 531.38 eV y 531.28 eV, respectivamente lo que sugiere que se debe a las especies adsorbidas en la superficie del material como grupos hidroxilo los cuales son abundantes en el ZnO y también en el MXene Ti_3C_2 (Graf et al., 2026).

En otros estudios se presentan resultados similares para compósitos de ZnO-MXene cuya ruta de síntesis es similar al grabado realizado para obtener los MXenes en estos compósitos; en estos estudios se asocia esta señal a enlaces de Ti-O-Zn originados de la interacción entre el ZnO y el MXene Ti_3C_2 (Abbas et al., 2022; M. Liu et al., 2022).

Figura 50

Espectros de alta resolución del nivel de núcleo O 1s de las muestras a) ZnO, b) ZnO/MX-43 y c) ZnO/MX-53



En la Tabla 10 se concentraron las diferentes interacciones químicas encontradas en el análisis de XPS y su asignación para las muestras de ZnO y ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, se consideraron únicamente las energías de enlace compartidas por los tres materiales: Zn 2p, O 1s.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Tabla 10

Energías de enlace y asignación química de los niveles Zn 2p y O 1s de las muestras de ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53

Muestra	Nivel	Energía de enlace (eV)	Especie química asociada
ZnO	Zn 2p	1021.48	Zn $2p_{3/2}$
		1044.58	Zn $2p_{1/2}$
	O 1s	530.18	Zn-O
		531.88	V_0
ZnO/MX-43	Zn 2p	1021.38	Zn $2p_{3/2}$
		1044.48	Zn $2p_{1/2}$
	O 1s	530.08	Zn-O
		531.38	Ti-O-Zn
ZnO/MX-53	Zn 2p	1021.08	Zn $2p_{3/2}$
		1044.18	Zn $2p_{1/2}$
	O 1s	529.78	Zn-O
		531.28	Ti-O-Zn

4.9.6 Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Ti 2p y C 1s de los compósitos de ZnO/Ti_3C_2

El espectro representativo del MXene Ti_3C_2 es el del nivel de núcleo Ti 2p (Ver Figura 51) el cual presenta un doblete debido a la interacción spín-orbital, este doblete esta conformado por el nivel de alta energía Ti $2p_{1/2}$ en 464 eV y el nivel de baja energía Ti $2p_{3/2}$ en 458 eV, el espectro de este nivel de núcleo suele considerarse como la huella dactilar del material para determinar su quimica superficial (Natu et al., 2021).

El nivel de Ti $2p_{3/2}$ representa el estado de oxidación del Ti^{4+} el cual indica la presencia del TiO_2 originado por la oxidación de las láminas de MXene; además, se presenta el enlace Ti-C con una energía de enlace de 460 eV, lo que define que se encuentra presente la estructura del MXene en la muestra (Soyler et al., 2025).

Los picos de alta resolución del nivel de núcleo C 1s se presentan en la Figura 51 a-b, el espectro de este nivel es altamente sensible a la química superficial del material; por este motivo, a pesar de encontrarse en pequeña proporción en relación con el ZnO, los picos se encuentran

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

bien definidos.

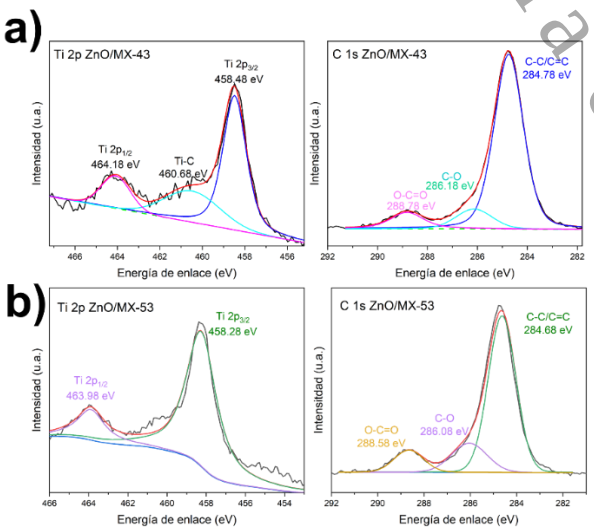
En estos espectros se distinguen señales atribuidas a enlaces C-C y C=C, ubicados a 284.58 eV en ambas muestras de ZnO/MX43 y ZnO/MX-53. Estas energías de enlace no estan atribuidas al contenido de carbon del MXene sino al carbono adventicio, que se refiere a una delgada capa de carbono de hasta 1 nm, generada por la exposición del material al ambiente (Grey et al., 2024). Las demás energías de enlace corresponden a la interacción C-O originada por las terminaciones superficiales del MXene Ti_3C_2, que, de acuerdo con la ruta de síntesis empleada, pertenecen a OH y también se atribuyen al núcleo de carburo de titanio y a la naturaleza carbonosa del MXene (Natu et al., 2021).

Además, se distingue para la muestra de ZnO puro una energía de enlace de C 1s en 285 eV, a pesar de no contar con una naturaleza carbonosa como los compósitos de ZnO/MX43 y ZnO/MX-53; este nivel de C 1s está relacionado únicamente con el carbono adventicio debido a la exposición de la muestra al ambiente. Se observa una diferencia al nivel C 1s de los compósitos ya que en estos materiales la contribución de carbón es dual, por la naturaleza de carburo de titanio y el carbón del ambiente

Se observa una clara diferencia de intensidad entre ambos espectros, con un pico muy pronunciado en las muestras. Esta señal se atribuye al estado de oxidación del carbón en el material, lo cual puede estar relacionado con la reducida actividad fotocatalítica observada en pruebas ya analizadas.

Figura 51

Espectros de alta resolución del nivel de núcleo Ti 2p y C1s de las muestras a) ZnO/MX-43 y b) ZnO/MX-53



La asignación química de cada energía de enlace de los niveles Ti 2p y C 1s analizados

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

para los compósitos se encuentra en la Tabla 11.

Tabla 11

Asignación química de los niveles Ti 2p y C 1s de los compósitos ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53

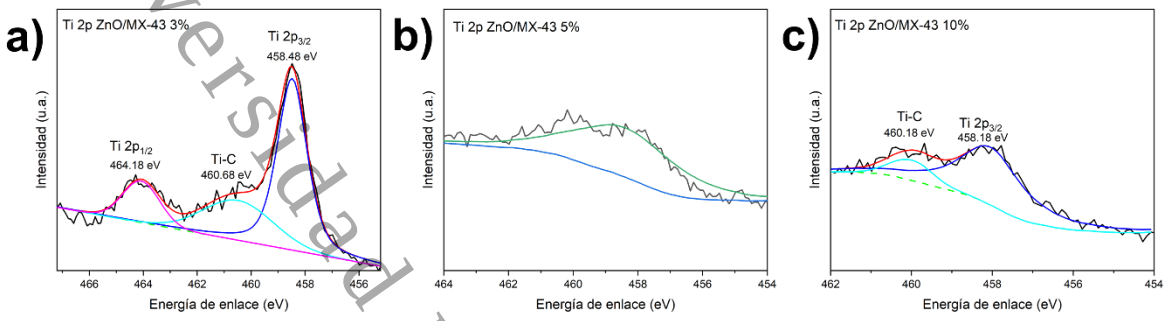
Muestra	Nivel	Energía de enlace (eV)	Especie química asociada
ZnO/MX-43	Ti 2p	458.48	Ti $2p_{3/2}$
		460.68	Ti-C
		464.18	Ti $2p_{1/2}$
	C 1s	284.78	C-C/C=C
		286.18	C=O
		288.78	O-C=O
ZnO/MX-53	Ti 2p	458.28	Ti $2p_{3/2}$
		463.98	Ti $2p_{1/2}$
	C 1s	284.68	C-C/C=C
		286.08	C=O
		288.58	O-C=O

Para comprobar la interacción entre el ZnO y los materiales sintetizados a diferentes porcentajes de MXene Ti_3C_2 se analizó el nivel de núcleo Ti 2p de los compósitos al 3%, 5% y 10% en masa Ti_3C_2 (ver Figura 52). En estos espectros se observa que solo el compósito al 3% pudo ser deconvolucionado apropiadamente y presenta el doblete característico que representa al estado de oxidación Ti^{4+} e indica que el MXene está interactuando con el ZnO adecuadamente, mientras que a mayor porcentaje los niveles característicos del Ti 2p se encuentran desvanecidos lo que puede estar relacionado a una mala interacción debido al exceso de Ti_3C_2 en la síntesis y esto puede derivar en que en la aplicación como fotocatalizador estos materiales presenten una menor eficiencia que la que puede presentar el compósito al 3% en masa de Ti_3C_2 (Iaconis et al., 2026).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 52

Deconvolución del nivel de núcleo Ti 2p de los compósitos sintetizados al a) 3% b) 5% y c) 10% en masa del MXene Ti_3C_2



La espectroscopía XPS es una de las técnicas que puede apoyar en determinar si existe una unión química entre los materiales que conforman a un compósito y que no solos se trata de una mezcla física, sin embargo se necesita el utilizar técnicas adicionales para confirmar la existencia de una heterounión; como la fotoluminiscencia, la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y una técnica como la espectroscopía de fotovoltaje de superficie (SPS) para evaluar el doblamiento de las bandas.

4.10 Evaluación de la actividad fotocatalítica

El análisis de la aplicación de la aplicación como fotocatalizador se realizó evaluando la degradación de colorantes sintéticos: el azul de metileno y la rodamina B, utilizándolos como moléculas modelo debido a que ofrecen una fácil detección y los cambios de concentración pueden determinarse de forma sencilla mediante espectroscopía UV-Vis.

Por otro lado, se realizaron los experimentos de degradación de los antibióticos propuestos: el clorhidrato de tetraciclina y el trihidrato de amoxicilina. En estos experimentos se utilizaron como fotocatalizadores, el ZnO puro, el MXene etiquetado como MX-43 y el compósito ZnO/MX-43.

En la degradación fotocatalítica, la absorbancia (A) está directamente relacionada a la concentración (C) de un componente que absorbe la luz de acuerdo con la ley de Beer-Lambert la cual es descrita con la siguiente ecuación:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Donde b es la longitud del camino óptico y ϵ es el coeficiente de atenuación molar. La absorbancia escala de manera lineal con la concentración de la molécula a degradar (colorantes sintéticos, fármacos) por lo que para determinar la degradación no es necesario construir curvas de calibración para determinar los cambios en la degradación sino seguir los decrementos en la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

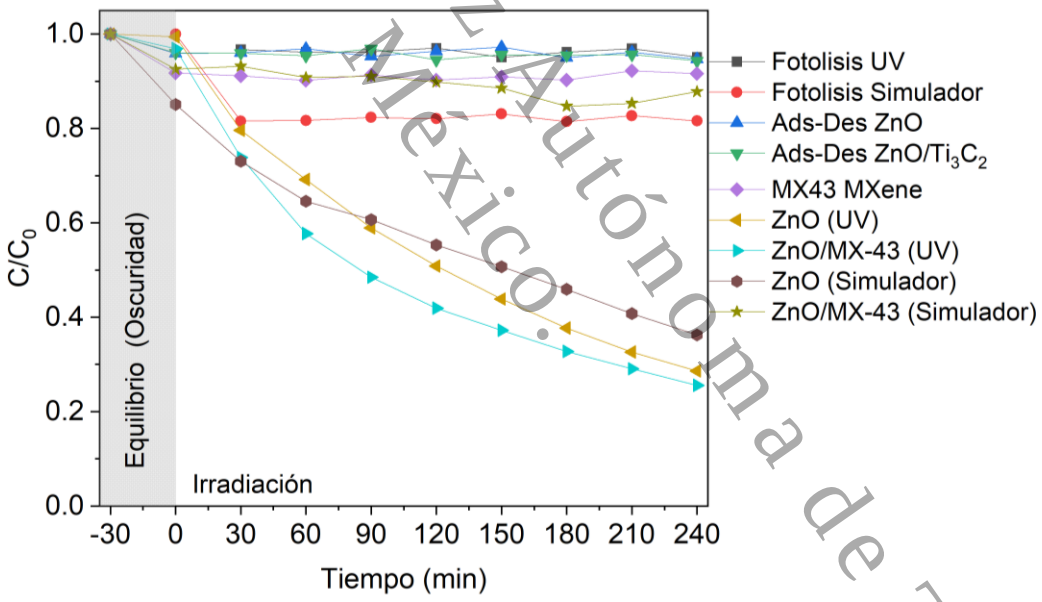
absorbancia en la longitud de onda característica en el tiempo lo cual permite calcular la cinética y la eficiencia en la degradación (Ranjbari et al., 2025).

4.10.1 Degradación de azul de metileno

Las pruebas para la degradación de azul de metileno se añadieron en la Figura 53, en estas pruebas durante la etapa de oscuridad del equilibrio de adsorción-desorción se observa una disminución poco significativa de la concentración por lo que este fenómeno es despreciable durante las pruebas fotocatalíticas, además del fenómeno de fotólisis el cual únicamente tiene efecto bajo la radiación solar debido a que la molécula de azul de metileno es susceptible a la radiación solar, pero este efecto se limita a solo el 20% de degradación llegando a un equilibrio en apenas 30 minutos, con lo que se descarta el impacto de la degradación por fotólisis en los experimentos.

Figura 53

Relación de la concentración con respecto al tiempo de las pruebas fotocatalíticas para la degradación de azul de metileno



En estos experimentos, el compósito ZnO/MX-43 presenta la mayor eficiencia de degradación, superando a la del ZnO puro. Esta alta efectividad se podría relacionar a la sensibilidad de estos fotocatalizadores a la radiación UV, debido a su brecha de energía de 3.2 eV lo que propicia una eficiencia óptima del fotocatalizador.

En contraste, cuando se emplea el simulador solar, la eficiencia es considerablemente menor debido a la limitada absorción de radiación bajo el espectro visible, el cual es la longitud de onda de mayor porcentaje del simulador solar (alrededor del 48%). Aunque el MXene Ti_3C_2

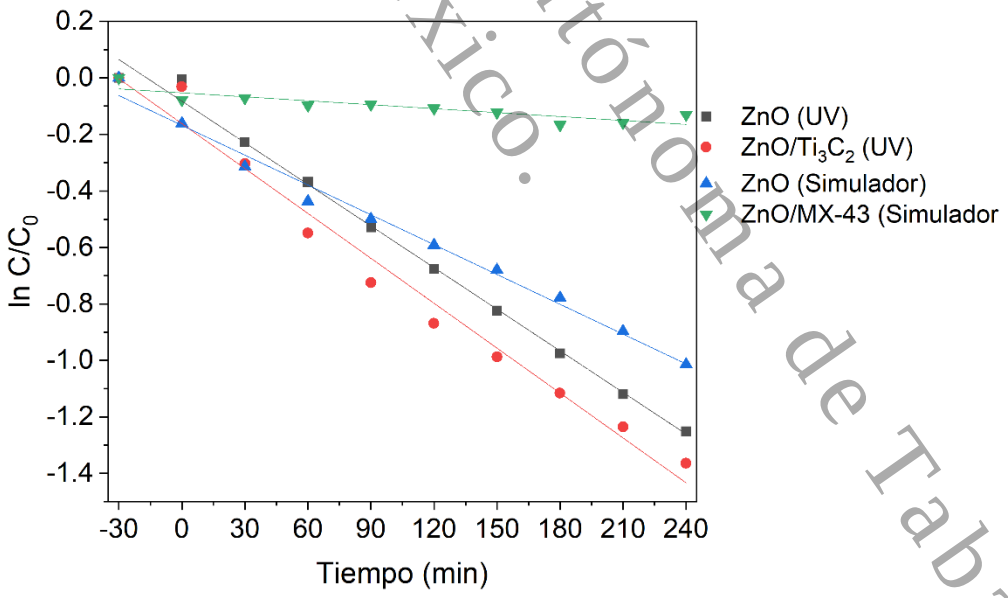
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

puede ayudar a extender la respuesta espectral y mejorar la transferencia de cargas este efecto no es suficiente para optimizar la degradación bajo este contaminante de azul de metileno, pero estos efectos pueden variar dependiendo de la afinidad del fotocatalizador con el contaminante como puede ser su naturaleza catiónica o la composición superficial como es el caso de ciertos contaminantes que pueden enlazarse con fotocatalizadores como el ZnO (Krakkó et al., 2022; Zhou et al., 2024).

Los valores estimados del ajuste lineal de la cinética de degradación se presentan en la Figura 54 y en la Tabla 12 se concentran los datos de porcentajes de degradación, valores de la constante cinética y de los tiempos de vida media para cada fotocatalizador. Estos datos revelan que el MXene incorporado en el material fotocatalizador produce cambios en la velocidad de degradación, los datos sugieren que durante la degradación con el fotocatalizador el contaminante se consumirá primero con el compósito ZnO/MX-43 que con el ZnO puro. Esto se debe al papel del MXene Ti_3C_2 como cocatalizador que facilita la transferencia de electrones entre las bandas de valencia y de conducción y suprime la recombinación (Saini et al., 2022).

Figura 54

Determinación de la cinética de degradación del azul de metileno con los fotocatalizadores de ZnO y ZnO/MX-43 siguiendo una cinética de primer orden



En la Tabla 12 se concentran los valores calculados de la degradación del azul de metileno y la cinética. La cinética se evaluó siguiendo un pseudo-primer orden utilizando la expresión de ln (C/C0), la pendiente resultante al linealizar resulta en un valor igual a -k y el valor reportado se considera como una magnitud positiva debido a que este resultado se interpreta como la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

velocidad con la que disminuye la concentración del contaminante azul de metileno.

Tabla 12

Porcentajes de degradación y cinética de la degradación de azul de metileno (AM) utilizando radiación ultravioleta y el simulador solar

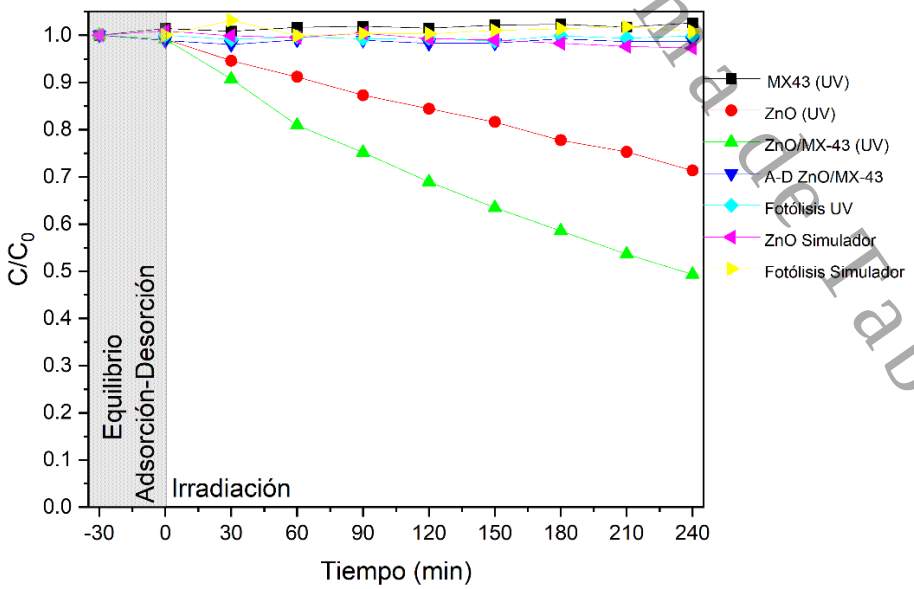
	Ultravioleta		
Muestra	Degradación (%)	*k* (min^{-1})	R^2
MX43	0.083	0.0002	----------
ZnO	71.39	0.0049	0.99
ZnO/MX-43	74.44	0.0053	0.98
	Simulador solar		
MX43	----------	----------	----------
ZnO	63.75%	0.0035	0.98
ZnO/MX-43	12%	$4.657x10^{-4}$	0.78

4.10.2 Degradación de rodamina B

En la Figura 55 se representaron los experimentos de degradación del colorante sintético rodamina B frente a los fotocatalizadores de este estudio.

Figura 55

Relación de la concentración con respecto al tiempo para la degradación de rodamina B



La evaluación de la actividad fotocatalítica revela que hay un efecto sinérgico del ZnO/MX-

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

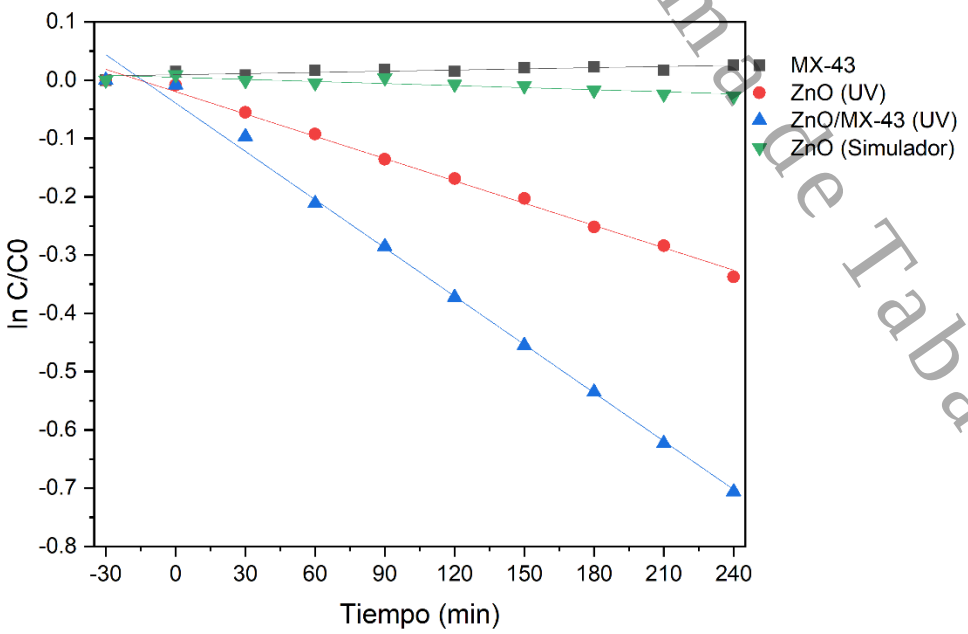
43 en comparación con sus componentes individuales (ZnO, Ti_3C_2). Como se observa en la Figura 55, mientras que el ZnO puro y el MX-43 puros mostraron tasas de degradación limitadas, la integración de ambos materiales en el compósito resulto en un aumento considerable en la degradación, superando el 50% de la eliminación de rodamina B comparado al ZnO que es apenas del 28% de degradación. Este comportamiento se atribuye a las propiedades del MXene de prolongar la vida media de las especies reactivas de oxígeno encargadas de la degradación.

Por otro lado al comparar el desempeño de estos fotocatalizadores ante la rodamina B y el azul de metileno se observa una disminución, esto asociado a la naturaleza catiónica de la molécula de la rodamina B lo que provoca una repulsión de las partículas de ZnO cargadas positivamente restringiendo la adsorción del contaminante sobre la superficie del ZnO lo cual es una de las etapas iniciales del proceso de fotocatálisis; este resultado evidencia aún más el aporte del MXene en la degradación ya que a pesar de esta incompatibilidad del fotocatalizador y el contaminante se promueve una mejora en la degradación de la rodamina B.

El comportamiento en la degradación de este colorante es consistente con el análisis cinético presentado en la Figura 56, donde la aplicación del modelo de pseudo-primer orden confirma que el compósito de ZnO/Ti_3C_2 exhibe una constante de velocidad k superior, lo que valida la hipótesis de que el MXene funciona como cocatalizador facilitando que la transferencia de cargas acelere la degradación del contaminante.

Figura 56

Cinética de la degradación de rodamina B siguiendo una cinética de primer orden



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

En la Tabla 13 se concentran los resultados de la degradación y de la cinética de degradación de la rodamina B. Como se aprecia, el compósito presenta un aumento en la degradación respecto al ZnO, ya que presenta una k de 0.0027 min^{-1}, comparado a la k de 0.0012 min^{-1} del ZnO y este aumento en la velocidad de reacción confirma la alta eficiencia del MXene como cocatalizador.

Tabla 13

Porcentajes de degradación y cinética de la degradación de rodamina B (RB) utilizando radiación Ultravioleta y el simulador solar

	Ultravioleta		
Muestra	Degradación (%)	*k* (min^{-1})	R^2
MX-43	---------	----------	----------
ZnO	28.66	0.0012	0.99
ZnO/MX-43	50.66	0.0027	0.99
	Simulador solar		
MX43	----------	----------	----------
ZnO	2.73%	$1.186x10^{-4}$	0.80
ZnO/MX-43	----------	----------	----------

La aplicación planteada para los materiales fotocatalizadores de este estudio fue la degradación de contaminantes emergentes, específicamente el clorhidrato de tetraciclina (TC) y el trihidrato de amoxicilina (AMX), de los cuales se presentan las pruebas de degradación fotocatalítica en las secciones posteriores.

4.10.3 Degradación de clorhidrato de tetraciclina

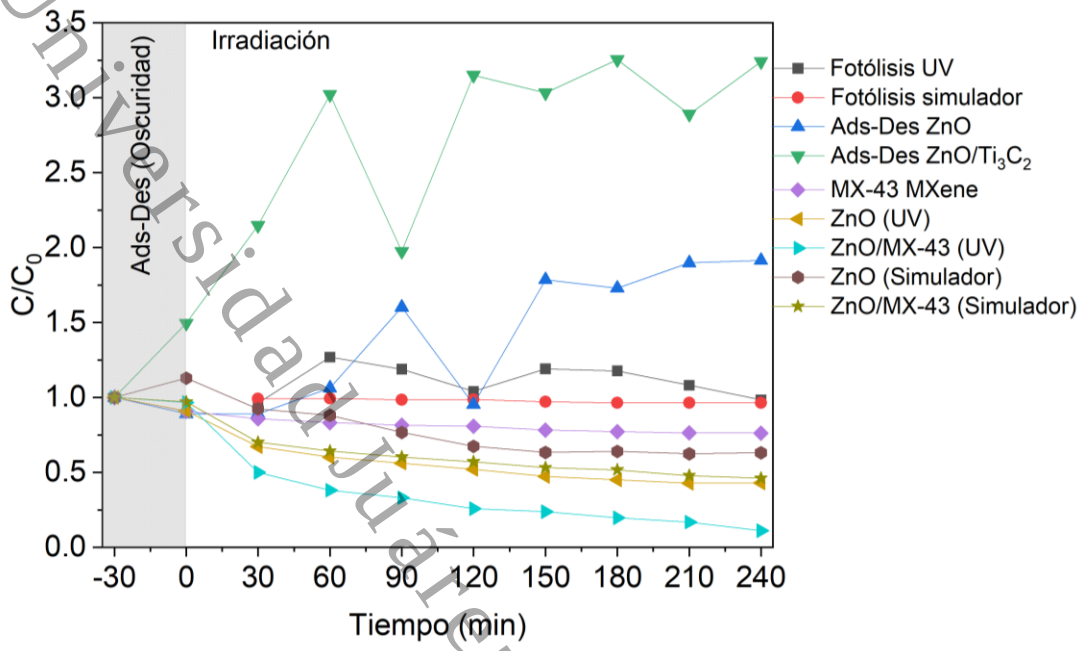
En la Figura 57 se presenta la relación de concentración contra el tiempo de los experimentos para la degradación de TC, previo al inicio de la irradiación en la etapa de equilibrio adsorción-desorción (en oscuridad) se observan cambios en la concentración relativa relacionados a la interacción entre los fotocatalizadores y el contaminante. El aparente aumento en la concentración se puede asociar a la fuerte interacción entre la molécula de tetraciclina y la superficie de las partículas de ZnO al ocurrir una quelación entre los grupos funcionales del antibiótico y los átomos de Zn^{2+} , lo que se refleja como un corrimiento en el espectro en lugar de un cambio en la concentración (Alshahateet et al., 2024).

Figura 57

Relación de la concentración con respecto al tiempo de la degradación de clorhidrato de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

tetraciclina bajo radiación UV y con el simulador solar



En los experimentos de fotocatálisis se evaluaron los componentes individuales de los fotocatalizadores; en cambio, el compósito ZnO/MX-43 mostraron una mayor eficiencia fotocatalítica comparado con el ZnO puro, con una degradación de 88.92% al degradar el clorhidrato de tetraciclina, indicando un efecto sinérgico entre el ZnO y el MXene Ti_3C_2. Este comportamiento se debe a la capacidad del MXene de actuar como un sumidero de electrones, lo que reduce la recombinación y aumenta la generación de especies reactivas como •OH y $•O_2^-$ (Balta Sayan et al., 2026).

En cambio, a lo observado bajo radiación UV, con resultados de degradación cercanos al 90%, los resultados bajo el simulador solar muestran un punto máximo de degradación del 53.85% para el fotocatalizador.

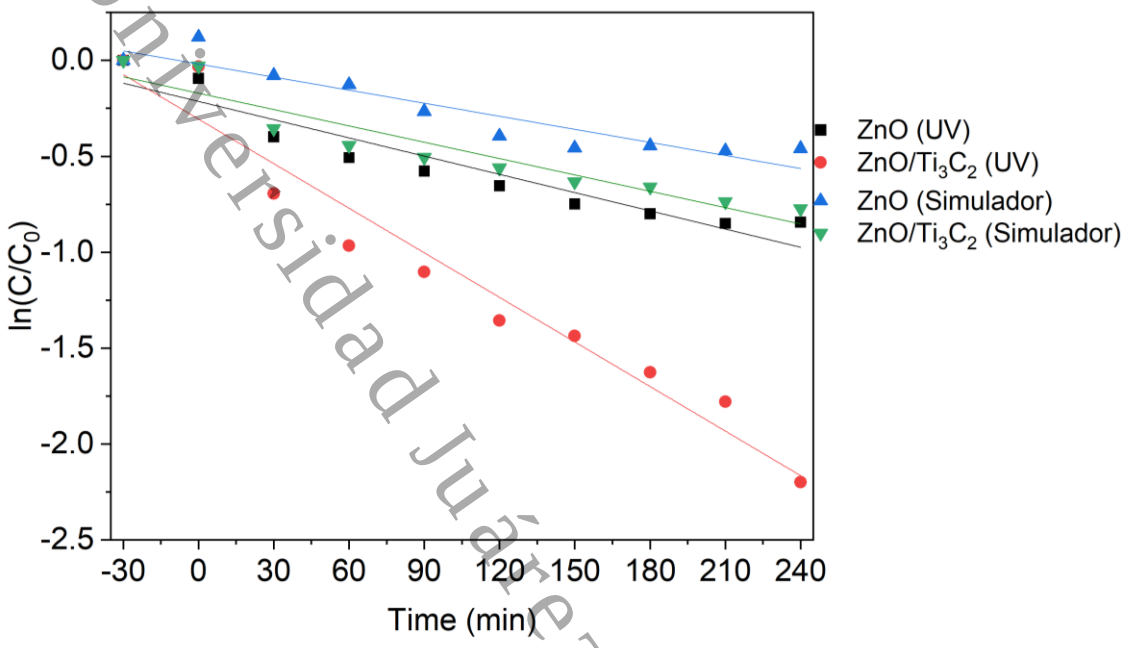
El análisis de la cinética se presenta en la Figura 58 en la cual la muestra de ZnO/Ti_3C_2 presenta la mayor eficiencia con un valor de la constante cinética de 0.0077 min^{-1} superior al del ZnO indicando que con este fotocatalizador en el tiempo del experimento presentara una mayor degradación, este es un efecto similar al que promueve el añadir impurificaciones con metales como la Ag y el Pt en un fotocatalizador previniendo la recombinación de los electrones fotogenerados y optimizando la absorción de la luz para excitar a los materiales y generar las reacciones necesarias para eliminar un contaminante.

Figura 58

Cinética de la degradación fotocatalítica de clorhidrato de tetraciclina con los fotocatalizadores

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de ZnO y ZnO/MX-43 siguiendo un modelo de primer orden



En la Tabla 14 se encuentran agrupados los resultados de la degradación del clorhidrato de tetraciclina, así como la cinética de los experimentos.

Tabla 14

Porcentajes de degradación estimados para las pruebas en clorhidrato de tetraciclina y de la constante cinética de velocidad para un modelo de primer orden

		Ultravioleta	
Muestra	Degradación (%)	*k* (min^{-1})	R^2
MX-43	---------	----------	----------
ZnO	56.97	0.0031	0.90
ZnO/MX-43	88.92	0.0077	0.95
		Simulador solar	
MX-43	----------	----------	
ZnO	36.86	0.0022	0.87
ZnO/MX-43	53.85	0.0028	0.90

4.10.4 Degradación de trihidrato de amoxicilina

Los experimentos de degradación fotocatalítica para el trihidrato de amoxicilina se presentan en la Figura 59, en el estudio del equilibrio de adsorción-desorción este cambio se le atribuye al

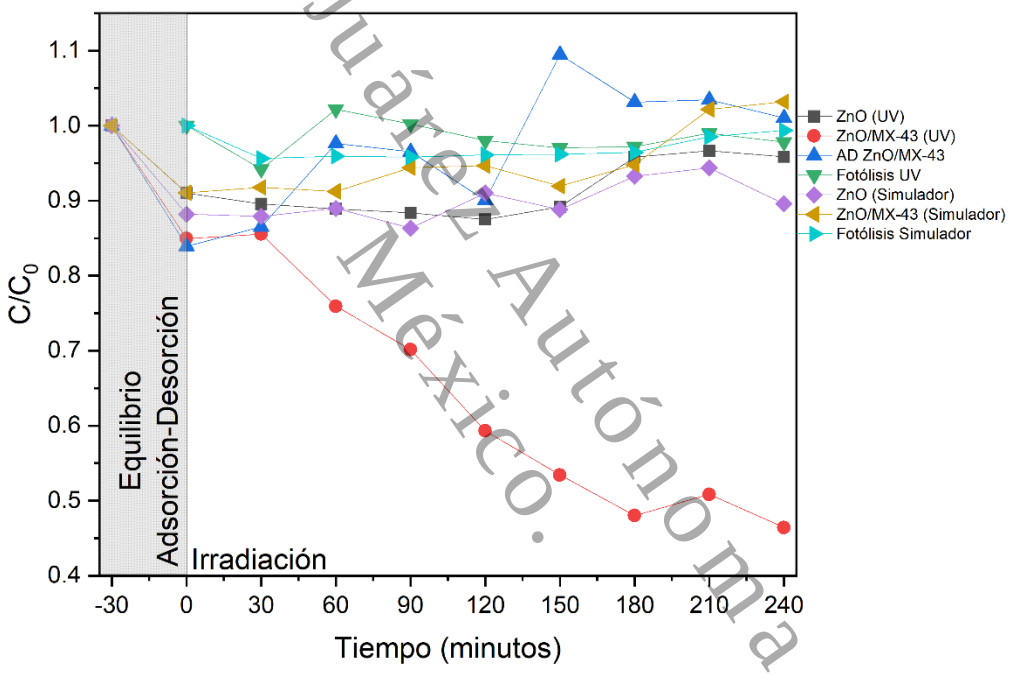
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

contacto del contaminante con el fotocatalizador ya que en primera instancia es reportado que durante la primera interacción del contaminante con el fotocatalizador ocurre una adsorción en la superficie del fotocatalizador, lo que provoca modificaciones en los valores de absorbancia.

Además, se pueden presentar interferencias en la medición por UV-Vis como contaminación externa generada por la lixiviación del fotocatalizador en la solución del contaminante durante la fotocatálisis se ve reflejado en la concentración como aumentos aparentes en la concentración (L. Chen et al., 2024; Jezzini et al., 2024).

Figura 59

Relación de la concentración con respecto al tiempo para la degradación de trihidrato de amoxicilina (AMX)



En estos experimentos el ZnO ve limitada su actividad fotocatalítica en la degradación del trihidrato de amoxicilina debido a que los sitios activos se ven agotados, posterior a la adsorción del antibiótico en la superficie del material, lo que lleva a concluir que el ZnO sin modificaciones no presentó actividad fotocatalítica. Esto puede asociarse a que al estar sus sitios activos saturados por el trihidrato de amoxicilina adsorbida no reciben la energía suficiente de los fotones para provocar una excitación en los electrones y lograr la degradación del antibiótico (Gaim et al., 2022).

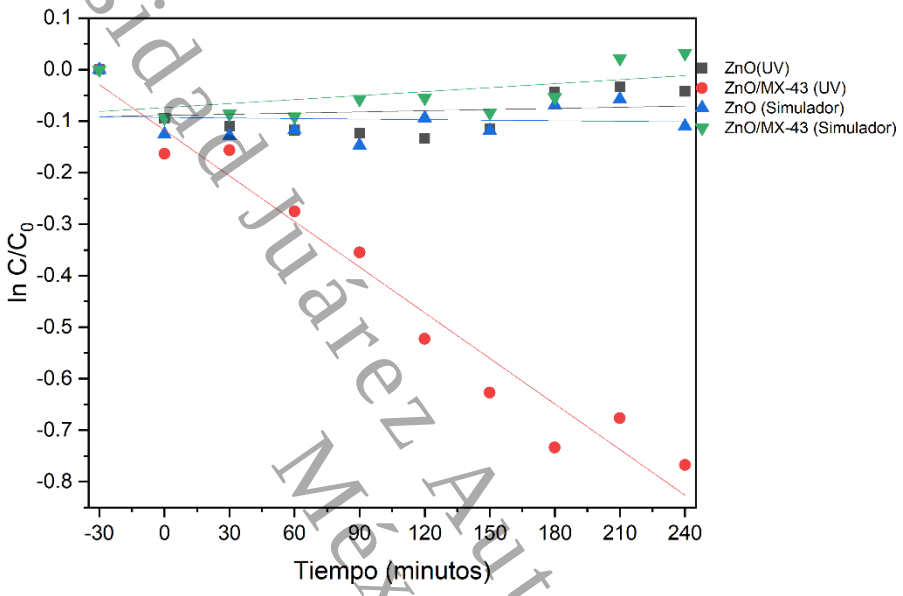
En cambio, el compósito presenta una clara reducción en la concentración, pero debido a la susceptibilidad de esta molécula contaminante a la generación de metabolitos es necesario un análisis por técnicas que determinen la concentración de especies orgánicas totales. La

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cinética de degradación descrita considerando un pseudo-primer orden se encuentra representada en la Figura 60.

Figura 60

Cálculo de la cinética de degradación del trihidrato de amoxicilina siguiendo una cinética de primer orden



Los valores calculados de los porcentajes de degradación y de la cinética se encuentran registrados en la Tabla 15 se presenta un valor de la constante de velocidad *k* muy pequeño para el ZnO puro, mientras que el compósito presenta un valor considerablemente mayor de 0.0029 min^{-1}.

La variación significativa de porcentajes de degradación y de k, entre muestras, está relacionada con el aporte del Ti_3C_2, el cual funciona como un mediador para los electrones debido a su alta conductividad de hasta 20,000 S/cm, lo cual provoca que los electrones fotogenerados durante la fotocatálisis reduzcan su recombinación, permaneciendo más tiempo activos, promuevan una mayor eficiencia y, además, reacciones redox para la degradación de la molécula de trihidrato de amoxicilina (Z. Chen et al., 2025).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tabla 15

Valores calculados del porcentaje de degradación de trihidrato de amoxicilina y valores de la constante cinética de velocidad de primer orden

	Ultravioleta		
Muestra	Degradación (%)	k (min^{-1})	R^2
MX43	---------	----------	----------
ZnO	4.15	$7.604x10^{-5}$	0.02
ZnO/MX-43	53.57	0.0029	0.95
	Simulador solar		
MX43	---------	----------	----------
ZnO	10.43	$3.484x10^{-5}$	0.05
ZnO/MX-43	0	$2.577x10^{-4}$	0.24

4.11 Mecanismo de fotocatálisis propuesto para el compósito ZnO/Ti_3C_2

En la Figura 61 se presenta el mecanismo de acción por el cual se lleva a cabo la degradación fotocatalitica del antibiótico clorhidrato de tetraciclina, se observa la interacción de la fuente de radiación con el fotocatalizador de ZnO/Ti_3C_2 lo que provoca que los electrones de la banda de valencia (VB) sean promovidos hacia la banda de conducción (CB) generando el par e^-/h^+.

Debido a la alta conductividad eléctrica del MXene Ti_3C_2 y a la interacción interfacial con el ZnO, el Ti_3C_2 actúa como una especie aceptora de electrones, esto provoca que los electrones en la banda de conducción puedan ser retenidos en el MXene favoreciendo la separación espacial entre e^- y h^+, reduciendo la recombinación.

Los electrones fotogenerados participan en la reducción del O_2 para generar los radicales superóxidos ($\cdot O_2^-$), mientras que los h^+ participan en la oxidación para formar radicales hidroxilos ($\cdot OH$). Estas especies reactivas en conjunto a los huecos generados atacan a la molécula de la tetraciclina provocando el rompimiento de su estructura y dando paso a la generación de especies intermediarias. Finalmente, la oxidación de los intermediarios puede derivar en su mineralización parcial, dando lugar a especies como O_2 y H_2O.

El papel principal del ZnO es la generación de los pares e^-/h^+ durante la irradiación, mientras que el MXene contribuye a retener los portadores de carga, contribuyendo a obtener una mayor eficiencia fotocatalítica que la del ZnO sin modificaciones.

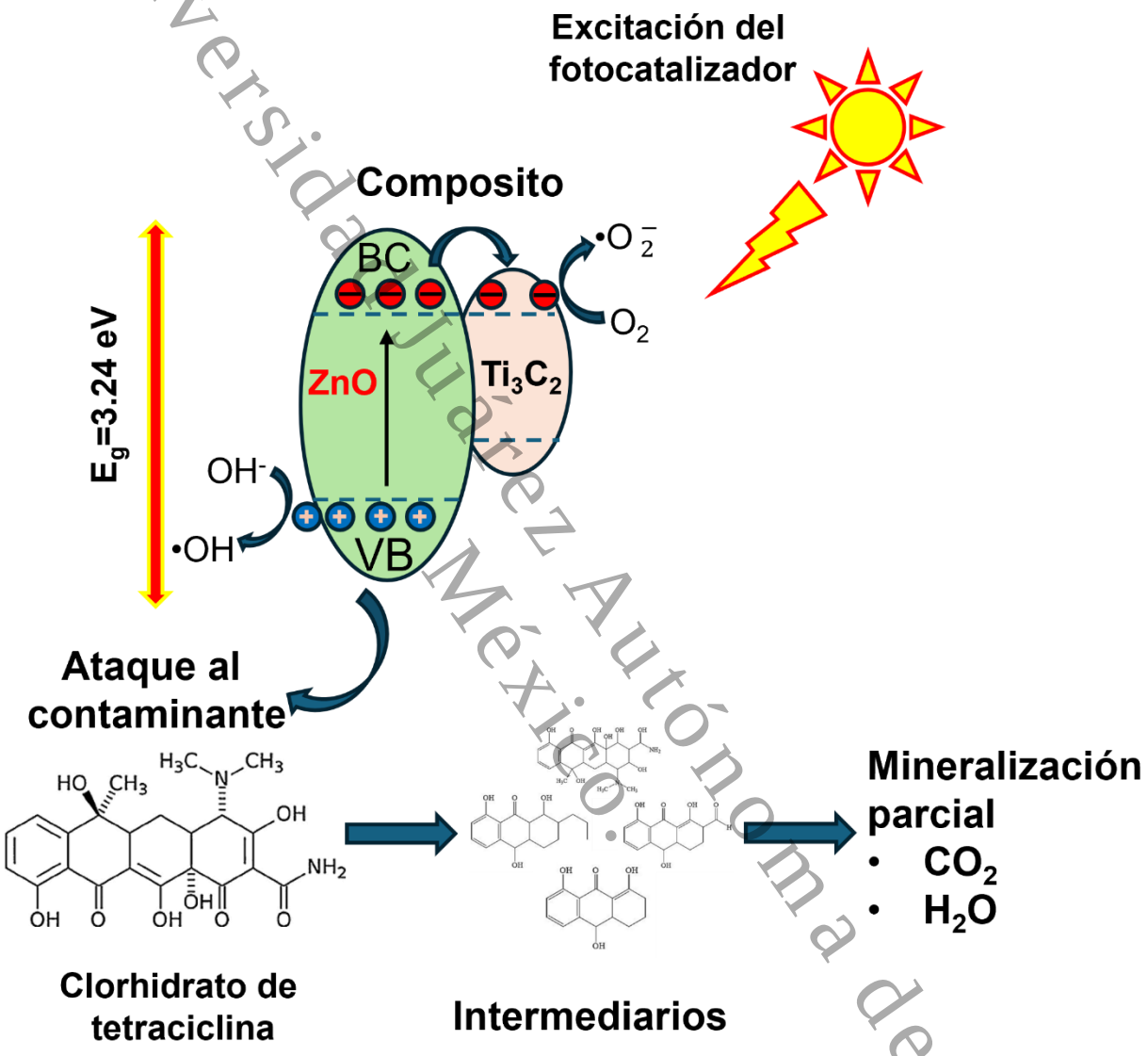
Debido a que en este trabajo no se realizaron experimentos de captura de radicales ni mediciones directas de transferencia de carga, este mecanismo se presenta como una propuesta

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

sustentada en los resultados obtenidos y en mecanismos reportados para sistemas $ZnO/Ti_3C_2T_x$.

Figura 61

Mecanismo de degradación de la tetraciclina al utilizar el fotocatalizador de ZnO/Ti_3C_2



Nota. Este mecanismo se propone con base en los resultados experimentales y la literatura, ya que no se realizaron pruebas de captura de radicales ni mediciones directas de transferencia de carga.

4.11.1 Rutas de degradación propuestas para el clorhidrato de tetraciclina

Los procesos fotocatalíticos siguen rutas específicas para la degradación de un contaminante, que involucran el ataque a ciertos grupos funcionales y el rompimiento de los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

enlaces que mantienen unidas las moléculas. Estos requieren del uso combinado de técnicas como la teoría de la función de la densidad (DFT), la cual permite hacer un modelado computacional de las estructuras electrónicas y propiedades de un material, y de la técnica de cromatografía líquida acoplada a masas (LC-MS), que permite identificar y cuantificar los componentes de una sustancia. Estas rutas se encuentran ampliamente reportas en los estudios de fotocatálisis en los que se emplean fotocatalizadores similares basados en el ZnO, a continuación, se describe de acuerdo con lo reportado Shi y colaboradores en 2023.

La ruta de degradación sigue 3 caminos específicos en los que el peso molecular de los componentes se denomina m/z y representa la relación de masa con respecto a la carga de un ion.

El valor de m/z del clorhidrato de tetraciclina sin tratamiento es igual a 444, al seguir una ruta de degradación, se obtiene un producto intermediario cuyo valor m/z es igual a 463 y es derivado de la hidroxilación de la molécula de tetraciclina. Posterior a esta etapa, se produce una desaminación donde se obtiene un segundo intermediario con peso molecular de m/z = 403.

Un intermediario con peso molecular m/z = 357 se origina debido a una desmetilación de uno de los grupos metil de la molécula del contaminante, ocasionada por el ataque de los radicales hidroxilos al grupo dimetilamino y, por último, ocurre el cambio más significativo para esta ruta, el cual es el rompimiento de los anillos, en el cual los radicales oxidan un doble enlace y empieza el rompimiento de los enlaces C-C.

En la segunda ruta de degradación el grupo amino es oxidado por los radicales y da lugar a un intermediario con valor m/z= 427 y posterior a esta desaminación ocurren dos cambios de manera simultánea que es una deshidroxilación y una desmetilación en la que se rompe un enlace con un grupo -OH y el enlace con los grupos metilo lo que reduce el valor de m/z a 398, este último producto sufre un cambio al producirse una desaminación y una desmetilación eliminando el sustituyente correspondiente al grupo amino.

En esta etapa de la degradación la primera y segunda ruta convergen y dan paso a la formación de un compuesto con m/z= 228 el cual se forma debido a que se rompen oxígenos de doble enlace, en la siguiente etapa de la degradación continua el rompimiento de los anillos e inicia la obtención de moléculas orgánicas más pequeñas que la original de tetraciclina, estos continúan oxidándose hasta alcanzar la mineralización completa produciendo CO_2 y H_2O (Shi et al., 2023).

Al terminar las pruebas fotocatalíticas, se realizaron estudios relacionados a la estabilidad del fotocatalizador mediante ciclos de reutilización y la capacidad para llevar a cabo la mineralización de los antibióticos mediante la determinación del carbono orgánico total (TOC).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Para llevar a cabo estas pruebas se utilizaron los siguientes fotocatalizadores: el ZnO puro y los compósitos ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, seleccionados para determinar el impacto del MXene en su aplicación como cocatalizador.

En los experimentos de fotocatálisis realizados se presentó un incremento en la eficiencia de la degradación del compósito ZnO/MX-43 con respecto al ZnO puro, esta mejoría se vio reflejado en las técnicas de caracterización empleadas

Por medio de difracción de rayos X y por la microscopía electrónica de barrido con emisión de campo se comprobó la síntesis exitosa del MXene Ti_3C_2. Esto se determinó al observarse los cambios requeridos en la posición de los picos característicos del MXene y la formación de la morfología de acordeón que sirve como referencia para determinar que se realizó la síntesis.

Además, mediante XPS y la deconvolución de los espectros de alta resolución se observó que existe una interacción entre el MXene y el ZnO al encontrarse energías de enlace que se pueden asociar a los enlaces Zn-O-T.

La sumatoria de todas las propiedades favorables observadas en este compósito resultó en una mejora de la eficiencia en la degradación del clorhidrato de tetraciclina de 88.92% comparado al ZnO puro con 56.97% además, la constante cinética k igual a 0.0077 min^{-1} para el ZnO/MX-43 y de 0.0031 min^{-1} para el ZnO, respectivamente, indicando que el compósito reduce la concentración del clorhidrato de tetraciclina a mayor velocidad.

4.12 Ciclos de reutilización del fotocatalizador

En los procesos de fotodegradacion el material fotocatalizador ve afectada su eficiencia al sufrir fotocorrosión lo que causa una alteración en la estructura del material al alterar sus átomos y por lo tanto reducir su eficiencia, además de comprometerse la estructura del fotocatalizador también puede verse afectado por la adsorción de contaminantes en su superficie lo que obstruye la interacción del material con los fotones que lo excitan y promueven la degradación durante la fotocatálisis, por lo que un proceso de reutilización es requerido para evaluar la estabilidad, viabilidad económica y sostenibilidad ambiental de un fotocatalizador.

La reutilización en fotocatálisis consiste en recuperar el fotocatalizador tras un proceso de degradación de un contaminante y someterlo a pruebas fotocatalíticas posteriores para verificar la pérdida de eficiencia en la degradación de contaminantes (Sorathiya et al., 2016).

En los ciclos de reutilización se suelen aplicar metodologías de “regeneración” debido a que el fotocatalizador puede sufrir perdida de actividad por obstrucción reversible de los centros activos, lo que se soluciona por medio de una etapa de lavado con agua desionizada que consiste en verter agua sobre el material y centrifugarla, además de los lavados se pueden aplicar tratamientos térmicos para vaporizar, oxidar y remover cualquier contaminante adsorbido que

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

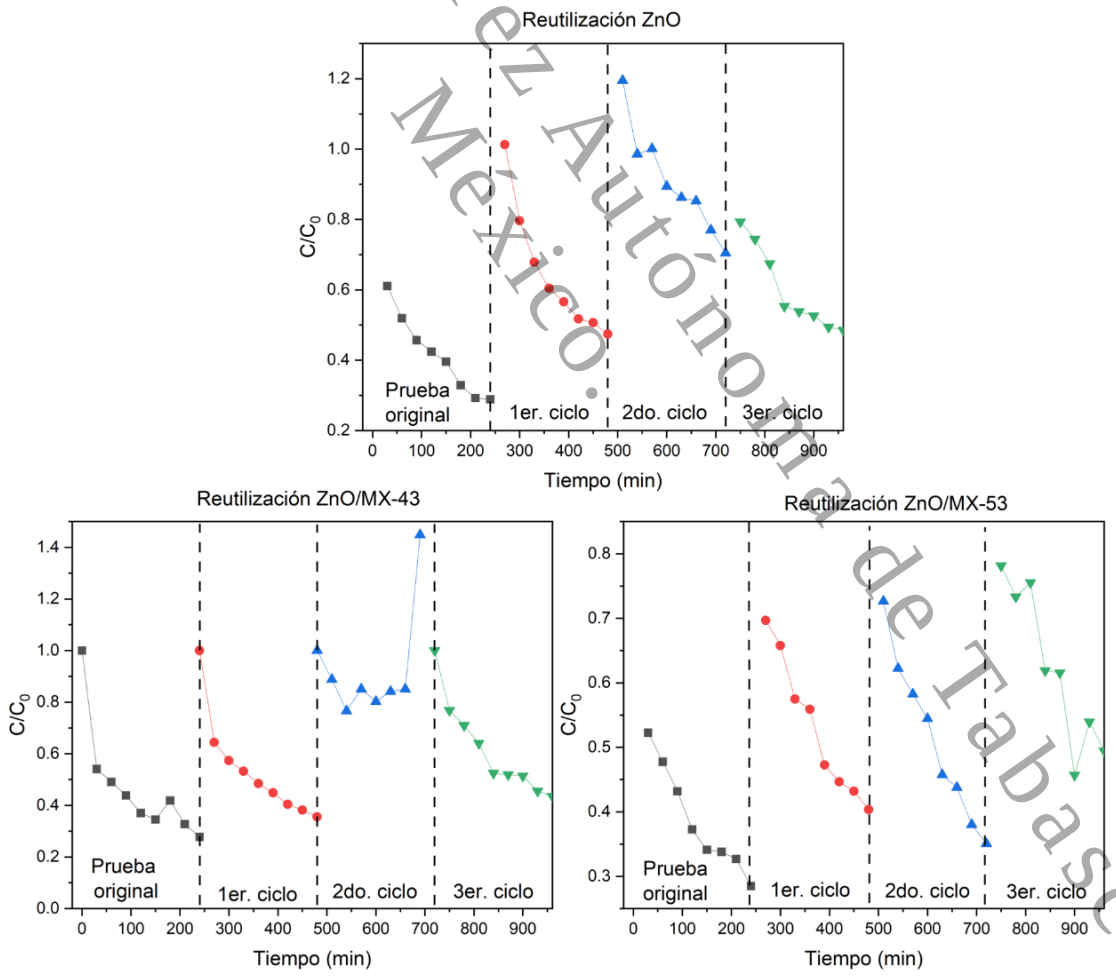
obstruya los sitios activos del fotocatalizador (Z. Chen et al., 2020).

Es importante destacar que en estos experimentos no se observa regeneración de los materiales fotocatalizadores, como lavados con agua desionizada o tratamientos térmicos que suelen realizarse a 400 °C durante horas. Estos resultados representan un acercamiento a un escenario en el que realizar tratamientos no es viable y bajo una operación de mayor exigencia para el fotocatalizador (Bockenstedt et al., 2021).

Se realizaron ensayos de reutilización del material fotocatalizador representados en la Figura 62; para esto, se utilizaron el ZnO puro y dos compósitos etiquetados como ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53 en la degradación del contaminante de clorhidrato de tetraciclina.

Figura 62

Ciclos de reutilización de los materiales fotocatalizadores en la degradación del antibiótico clorhidrato de tetraciclina



Las pruebas de reutilización mostraron un valor inicial de degradación de 72%, 73% y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

72% para el ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53. Se observa que en los siguientes ciclos ocurre una reducción en la degradación ya que al primer ciclo se presenta una reducción en la degradación obteniéndose una eficiencia de 50% para el ZnO mientras que los compósitos presenta un 65% y 60% para ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, respectivamente.

La disminución de la actividad podría estar relacionada con el bloqueo parcial de sitios activos por especies adsorbidas, pérdida de masa durante la recuperación o modificaciones superficiales del material. Por otro lado, se observa que entre el segundo y tercer ciclo ocurre un aumento en la absorbancia ya que se presentan valores de C/C_0 mayores a 1, lo que podría asociarse con desorción de especies previamente adsorbidas, presencia de intermediarios absorbentes o variaciones experimentales (Bekele & Alamnie, 2025).

A pesar de que ocurren estos aumentos en la absorbancia, los fotocatalizadores mantienen una degradación del 51 % al 57 % en el tercer ciclo lo que indica que conservan actividad fotocatalítica después de tres ciclos, a pesar de la ausencia del proceso de regeneración del fotocatalizador.

Las pérdidas en la eficiencia de la degradación son de 20 % y 21 % para el ZnO y el compósito ZnO/MX-53, respectivamente, mientras que para el ZnO/MX-43 es del 16%, este valor es similar a lo reportado en otros estudios con pérdidas del 12 % en la eficiencia (Wu et al., 2024).

Para los 3 ciclos de reutilización se calculó además el % de retención, el cual es un valor que se calcula mediante la Ecuación 15:

$$\%\ de\ retención = \frac{Eficiencia\ del\ ciclo\ n}{Eficiencia\ del\ ciclo\ inicial} x100 \quad (15)$$

Este valor indica qué proporción de la actividad fotocatalítica original se conserva después de reutilizar el fotocatalizador; este valor es un indicador de la estabilidad y de la capacidad de reutilización. El cálculo de estos valores, así como la eficiencia fotocatalítica para cada ciclo se resume en la Tabla 16. En estos se observa que el porcentaje de retención mayor pertenece al compósito ZnO/MX-43 con un valor de 78%.

El compósito ZnO/MX-43, por técnicas como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido, presenta un MXene de mayor calidad al tener menor cantidad de impurezas. Además, por XPS se observó que las energías de enlace asociadas al Ti 2p se encuentran mejor definidas que para el compósito ZnO/MX-53, a lo que se atribuye su mayor eficiencia fotocatalítica.

Se puede observar en la Tabla 16 que para el ciclo 2 el porcentaje de degradación y el porcentaje de retención se reportan en 0% esto se debe a que durante este ciclo de reutilización los valores de la absorbancia se posicionaron por encima de la inicial y al finalizar el ciclo el valor de C/C_0 alcanzo un punto máximo de absorbancia, por este motivo se contabilizó en el ciclo 2

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

que no existe una degradación ni retención de la eficiencia. Este incremento en la absorbancia durante el ciclo 2 podría asociarse con la desorción de clorhidrato de tetraciclina previamente adsorbida sobre el fotocatalizador durante el ciclo 1; además, también podría estar influido por factores externos como la lixiviación del fotocatalizador o la presencia de especies absorbentes en la solución.

Tabla 16

Comparación de los porcentajes de degradación y porcentaje de retención entre la prueba original y cada ciclo de reutilización

Muestra	Prueba inicial	Ciclo 1		Ciclo 2		Ciclo 3	
	Degradación (%)	Degradación (%)	Retención (%)	Degradación (%)	Retención (%)	Degradación (%)	Retención (%)
ZnO	72	53	73	30	41	52	72
ZnO/MX-43	73	65	89	0	0	57	78
ZnO/MX-53	72	60	83	65	90	51	70

4.13 Análisis del Carbono orgánico total (COT)

Los análisis de Carbono Orgánico Total (COT) cuantifican la cantidad de materia orgánica de una muestra, por lo que son un estándar utilizado en la purificación del agua. En este estudio, se puede establecer el porcentaje de mineralización al comparar el valor inicial de COT con el valor posterior al tratamiento.

La mineralización y la degradación fotocatalítica son procesos relacionados, pero monitorean la fotocatálisis de forma distinta; la degradación se analiza mediante la espectroscopía UV-Vis siguiendo la disminución de la absorbancia del contaminante. Sin embargo, esta disminución no implica su eliminación completa. Por otro lado, la mineralización evalúa la concentración de enlaces de carbono de las moléculas orgánicas al cuantificar los valores iniciales y los finales, es decir la conversión de un contaminante a dióxido de carbono, agua y sales. Por lo tanto, ambos análisis son complementarios ya que la disminución de la concentración observada por UV-Vis no es proporcional a la mineralización observada por COT.

En la Figura 63 se presenta el análisis por COT para las pruebas de degradación del clorhidrato de tetraciclina, en la Figura 63a se encuentran los niveles de carbono orgánico total del contaminante sin ser sometido a la degradación fotocatalítica y posterior a la aplicación de los fotocatalizadores. Se observa que el valor total de la concentración de carbono orgánico total para el clorhidrato de tetraciclina fue de 72.7 mg/L y después de someterse a la degradación con

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

los fotocatalizadores de ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53 la concentración disminuyó a 56.21 mg/L, 56.9 mg/L y 53.59 mg/L, respectivamente. Estos resultados sugieren que ocurre una mineralización parcial del clorhidrato de tetraciclina

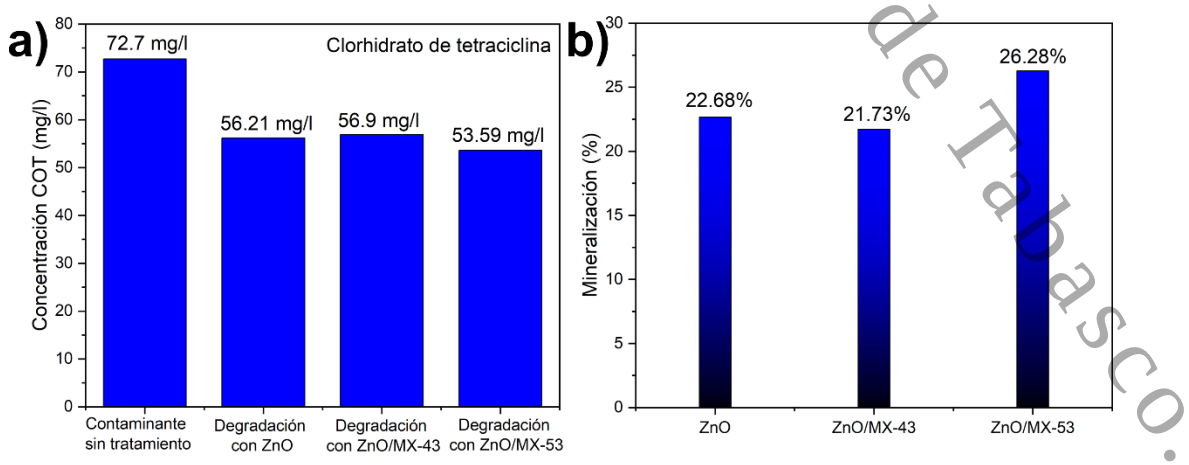
En la Figura 63b se presentan los valores calculados del porcentaje de mineralización con respecto al valor del contaminante sin tratamiento para cada fotocatalizador, estos porcentajes fueron de 22.68%, 21.73% y 26.28% para el ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, respectivamente. Esta reducción en la concentración y en el porcentaje sugiere que está ocurriendo una mineralización parcial durante las pruebas fotocatalíticas y que estos materiales son aptos para ser utilizados en la aplicación de tratamiento de contaminantes.

Al comparar los resultados de degradación del clorhidrato de tetraciclina analizados por la espectroscopía UV-Vis y los resultados de mineralización analizados por COT, se observa que no hay una relación directa entre ambos valores, mientras se presentó una mineralización máxima de 26.28%, en los resultados de la degradación el máximo de degradación fue de 88.92%.

En otros estudios se presentan resultados similares, en los que se destacan degradaciones superiores al 90% pero con mineralizaciones de solo el del 40%, esto podría relacionarse a que la degradación se refiere al rompimiento de la molécula inicial y su identificación por la técnica de UV-Vis, mientras que la mineralización es la cuantificación de los componentes orgánicos restantes en el contaminante (Ma et al., 2023).

Figura 63

Análisis de los niveles de carbono orgánico total para el antibiótico clorhidrato de tetraciclina a) Concentración de COT y b) porcentaje de mineralización posterior al tratamiento con cada fotocatalizador



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

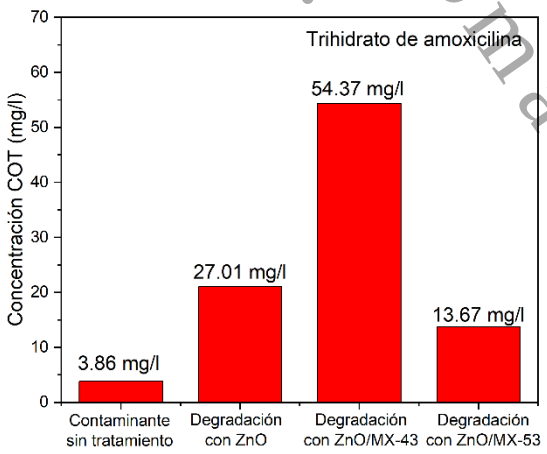
En la Figura 64 se presenta el análisis COT para el antibiótico trihidrato de amoxicilina, el comportamiento del análisis de COT de este antibiótico es diferente al mostrado por el clorhidrato de tetraciclina. Mientras el valor del contaminante sin tratamiento inicia en 3.86 mg/L posterior al tratamiento con el fotocatalizador, se registraron incrementos notables en los niveles de COT con valores de 27.01 mg/L, 54.37 mg/L y 13.67 mg/L para ZnO, ZnO/MX-43 y ZnO/MX-53, respectivamente.

La presencia de intermediarios orgánicos puede contribuir a que el COT permanezca elevado; sin embargo, no explica por sí sola valores superiores al COT inicial. Por ello, los resultados de amoxicilina deben considerarse no concluyentes y pueden estar afectados por aportes externos de carbono, lixiviación del material, preparación de las muestras o variabilidad analítica (Jamil et al., 2024).

Debido a la discrepancia entre el valor inicial del trihidrato de amoxicilina y los valores posteriores al tratamiento, no se estimó un valor adecuado de porcentaje de mineralización; además, se considera como parte de las limitaciones experimentales el analizar por medio de la caracterización COT un blanco conformado por agua desionizada y cada fotocatalizador para desestimar la contribución de los productos de lixiviación. Además de estudios de la toxicidad de los productos de la fotocatálisis por medio de métodos como la aplicación de *Dapnia Magna*.

Figura 64

Análisis de los niveles de carbono orgánico total para el antibiótico trihidrato de amoxicilina con la concentración del carbono orgánico total



En la aplicación de los materiales de este estudio se evaluó la eficiencia fotocatalítica mediante la determinación de porcentajes de degradación y de la cinética de degradación, además de explorar la reutilización de los fotocatalizadores y el análisis de los residuos de la

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

fotocatálisis para determinar el grado de mineralización.

Este proyecto presenta ciertas limitaciones experimentales debido al acotamiento de las metas alcanzables. Este tipo de limitaciones incluye la aplicación de técnicas como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), la cual permite identificar y cuantificar moléculas intermediarias complejas formadas durante la fotocatálisis y, con esta información, determinar la ruta de degradación específica.

Otra de las limitaciones del estudio es que no se determinaron las especies reactivas, es decir, qué especie oxidante o reductiva está gobernando la degradación fotocatalítica, tales como radicales hidroxilo (•OH), superóxido (•O2−), huecos (h^+) y electrones (e−). Este análisis puede realizarse mediante experimentos de captura (*scavenging*), resonancia paramagnética electrónica (EPR) o pruebas de fluorescencia.

Además de analizar los residuos de contaminante, también se puede caracterizar el fotocatalizador mismo para analizar los cambios que sufre al someterse a la degradación de los contaminantes, esto puede realizarse con técnicas como la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) pudiendo identificar todos los grupos funcionales que se encuentran de manera superficial en el material diferenciado de los que son propios del material fotocatalizador a los que se hayan adherido durante los experimentos de degradación.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

La síntesis asistida por microondas permitió obtener $Ti_3C_2T_x$ a partir de la fase MAX Ti_3AlC_2 mediante una ruta de grabado con NH_4F/HCl, reduciendo el tiempo efectivo de grabado a 10 min. El estudio de las variables experimentales mostró que el tiempo, la temperatura y la concentración de los agentes de grabado influyen en la transformación estructural de la fase MAX. Las condiciones seleccionadas de 140 °C durante 10 min, junto con las relaciones de concentración correspondientes a las muestras MX-43 y MX-53, favorecieron el desplazamiento del plano (002), la disminución de reflexiones asociadas a la fase precursora y una menor presencia de fases secundarias, por lo que fueron seleccionadas para las etapas posteriores de caracterización.

La combinación de DRX, FE-SEM, TEM, Raman y XPS confirmó la transformación de Ti_3AlC_2 en un material con las características estructurales, morfológicas y químicas esperadas para $Ti_3C_2T_x$. La morfología tipo acordeón y la estructura laminar observadas mediante microscopía, junto con el desplazamiento del plano (0 0 2), evidenciaron el proceso de grabado y delaminación. Mediante XPS se observó una disminución significativa de la contribución del Al y la presencia de especies Ti-C y Ti-O, así como de terminaciones superficiales características del MXene, lo que respalda la efectividad de la ruta de síntesis empleada.

La síntesis asistida por microondas también permitió obtener nanopartículas de ZnO y compósitos ZnO/$Ti_3C_2T_x$ con diferentes contenidos de MXene. Los materiales conservaron predominantemente la estructura wurtzita del ZnO, mientras que las técnicas microscópicas mostraron partículas de ZnO distribuidas sobre y alrededor de las estructuras laminares del MXene. La comparación de los compósitos con 3 %, 5 % y 10 % en masa de $Ti_3C_2T_x$ permitió seleccionar el material con 3 % en masa para su evaluación fotocatalítica posterior.

La incorporación de $Ti_3C_2T_x$ modificó las propiedades morfológicas, superficiales y ópticas del ZnO sin alterar de manera significativa su estructura cristalina principal. Los valores de brecha de energía obtenidos fueron de 1.25 eV para $Ti_3C_2T_x$, 3.22 eV para ZnO y 3.24 eV para ZnO/$Ti_3C_2T_x$. Los resultados de XPS son consistentes con la existencia de interacción interfacial entre ZnO y $Ti_3C_2T_x$; sin embargo, el mecanismo de transferencia de carga se considera propuesto y no una demostración directa, debido a que no se realizaron mediciones específicas de dinámica de portadores o captura de especies reactivas.

En las pruebas fotocatalíticas, el compósito ZnO/MX-43 presentó un desempeño superior al ZnO puro, particularmente para la degradación de clorhidrato de tetraciclina bajo radiación UV. El compósito alcanzó 88.92 % de degradación con k_{app} = 0.0077 min^{-1}, mientras que el ZnO

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

presentó 56.97 % y k_{app}=0.0031 min^{-1}. Para trihidrato de amoxicilina, el ZnO/MX-43 alcanzó 53.57 % de degradación bajo radiación UV, mientras que el ZnO presentó 4.15 %, evidenciando que la incorporación del MXene favoreció el comportamiento fotocatalítico frente a los antibióticos estudiados.

El análisis de carbono orgánico total demostró que la disminución de la concentración de tetraciclina observada mediante UV-Vis estuvo acompañada por mineralización parcial, alcanzándose valores de hasta 26.28 %. Esto confirma que la desaparición de la señal espectroscópica del contaminante no implica su mineralización completa. Para amoxicilina, los valores de COT posteriores al tratamiento resultaron superiores al valor inicial, por lo que estos resultados se consideran no concluyentes y requieren estudios complementarios con blancos experimentales y técnicas analíticas capaces de identificar intermediarios de degradación.

En los ensayos de reutilización, los fotocatalizadores conservaron su actividad tras tres ciclos consecutivos, sin necesidad de una etapa adicional de regeneración. No obstante, las variaciones observadas entre los ciclos indican que se requieren estudios posteriores de estabilidad estructural, recuperación de masa y caracterización post-reacción antes de establecer conclusiones sobre estabilidad a largo plazo.

En conjunto, los resultados permiten concluir que la síntesis asistida por microondas es una ruta viable para la obtención de $Ti_3C_2T_x$ en tiempos reducidos, y que su incorporación al ZnO favorece el desempeño fotocatalítico, especialmente en la degradación de tetraciclina bajo radiación UV. El sistema ZnO/$Ti_3C_2T_x$ constituye, por tanto, una plataforma con potencial para continuar su estudio en procesos de remediación de contaminantes emergentes, particularmente mediante investigaciones orientadas a esclarecer el mecanismo de transferencia de carga, las especies reactivas involucradas, la mineralización de los contaminantes y la estabilidad del material durante ciclos prolongados.

Recomendaciones

- Se recomienda complementar el estudio del mecanismo fotocatalítico del sistema ZnO/$Ti_3C_2T_x$ mediante experimentos de captura de especies reactivas y técnicas que permitan evaluar directamente la separación y transferencia de portadores de carga, con el fin de establecer con mayor certeza el papel del MXene durante el proceso fotocatalítico.
- Para profundizar en la degradación de los antibióticos, se recomienda emplear técnicas cromatográficas y espectrométricas, como HPLC o LC-MS, que permitan identificar los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

intermediarios formados durante la fotocatálisis y establecer rutas de degradación sustentadas experimentalmente.

- En el caso del análisis de carbono orgánico total de amoxicilina, se recomienda incorporar blancos de agua, fotocatalizador y fotocatalizador sometido a irradiación sin contaminante, con el propósito de identificar posibles aportes externos de carbono y mejorar la confiabilidad de la evaluación de mineralización.
- Para evaluar la estabilidad del fotocatalizador, se recomienda incrementar el número de ciclos de reutilización y caracterizar el material después de las pruebas mediante técnicas como DRX, FE-SEM, Raman o XPS, además de cuantificar la recuperación de masa después de cada ciclo.
- Finalmente, se recomienda evaluar el desempeño del sistema $ZnO/Ti_3C_2T_x$ bajo condiciones más cercanas a matrices acuosas reales, incluyendo la presencia de iones, materia orgánica natural y mezclas de contaminantes, así como estudiar diferentes configuraciones de reactor y condiciones de irradiación para valorar su posible aplicación en procesos de tratamiento de agua.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Referencias

Abbas, K. K., AbdulkadhimAl-Ghaban, A. M. H., & Rdewi, E. H. (2022). Synthesis of a novel ZnO/TiO2-nanorod MXene heterostructured nanophotocatalyst for the removal pharmaceutical ceftriaxone sodium from aqueous solution under simulated sunlight. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(4), 108111.

Abdelmohsen, A. H., Rouby, W. M. A. El, Ismail, N., & Farghali, A. A. (2017). Morphology transition engineering of ZnO nanorods to nanoplatelets grafted Mo8O23-MoO2 by polyoxometalates: mechanism and possible applicability to other oxides. *Scientific Reports*, *7*(1), 5946.

Agarwal, S., Jangir, L. K., Rathore, K. S., Kumar, M., & Awasthi, K. (2019). Morphology-dependent structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Applied Physics A*, *125*(8), 553.

Ahmed, B., Anjum, D. H., Hedhili, M. N., Gogotsi, Y., & Alshareef, H. N. (2016). H 2 O 2 assisted room temperature oxidation of Ti 2 C MXene for Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, *8*(14), 7580–7587.

Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). *Essentials of pharmaceutical analysis*. Springer.

Albert, D. E. (2015). Methods for verifying medical device cleanliness. In *Developments in surface contamination and cleaning* (pp. 109–128). Elsevier.

Alhabeb, M., Maleski, K., Anasori, B., Lelyukh, P., Clark, L., Sin, S., & Gogotsi, Y. (2017). Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti3C2T x MXene). *Chemistry of Materials*, *29*(18), 7633–7644.

Alnoor, H., Elsukova, A., Palisaitis, J., Persson, I., Tseng, E. N., Lu, J., Hultman, L., & Persson, P. O. Å. (2021). Exploring MXenes and their MAX phase precursors by electron microscopy. *Materials Today Advances*, *9*. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100123

Alshahateet, S. F., Al-Trawneh, S. A., Er-Rajy, M., Zerrouk, M., Azzaoui, K., Al-Tawarh, W. M., Hammouti, B., Salghi, R., Sabbahi, R., & Alanazi, M. M. (2024). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Tetracycline Adsorption: Experimental Insights and DFT Study. *Plants*, *13*(23), 3386.

Anasori, B., & Gogotsi, Û. G. (2019). *2D metal carbides and nitrides (MXenes)* (Vol. 416). Springer.

Auliya, R. Z., Ooi, P. C., Sadri, R., Talik, N. A., Yau, Z. Y., Mohammad Haniff, M. A. S., Goh, B. T., Dee, C. F., Aslfattahi, N., & Al-Bati, S. (2021). Exploration of 2D Ti3C2 MXene for all solution processed piezoelectric nanogenerator applications. *Scientific Reports*, *11*(1), 17432.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Baaloudj, O., Assadi, I., Nasrallah, N., El Jery, A., Khezami, L., & Assadi, A. A. (2021). Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *42*, 102089.

Baer, D. R. (2020). Guide to making XPS measurements on nanoparticles. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *38*(3).

Baer, D. R., Artyushkova, K., Richard Brundle, C., Castle, J. E., Engelhard, M. H., Gaskell, K. J., Grant, J. T., Haasch, R. T., Linford, M. R., & Powell, C. J. (2019). Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: First steps in planning, conducting, and reporting XPS measurements. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *37*(3).

Balta Sayan, Z., Görener Erdem, N., & Bilgin Simsek, E. (2026). Rod-like BCN decorated Ti3C2 MXene nanosheets for synergistic photocatalytic tetracycline degradation and hydrogen evolution under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, *347*, 131483. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.131483

Bekele, T., & Alamnie, G. (2025). The photocatalytic degradation of organic pollutants-a comprehensive overview. *Results in Chemistry*, *18*, 102758. https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2025.102758

Biswas, S., & Alegaonkar, P. S. (2021). MXene: evolutions in chemical synthesis and recent advances in applications. *Surfaces*, *5*(1), 1–34.

Bockenstedt, J., Vidwans, N. A., Gentry, T., & Vaddiraju, S. (2021). Catalyst recovery, regeneration and reuse during large-scale disinfection of water using photocatalysis. *Water*, *13*(19), 2623.

Cao, Y., Deng, Q., Liu, Z., Shen, D., Wang, T., Huang, Q., Du, S., Jiang, N., Lin, C.-T., & Yu, J. (2017). Enhanced thermal properties of poly (vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene. *RSC Advances*, *7*(33), 20494–20501.

Chen, J., Zheng, H., Zhao, Y., Que, M., Wang, W., & Lei, X. (2020). Morphology and photocatalytic activity of TiO2/MXene composites by in-situ solvothermal method. *Ceramics International*, *46*(12), 20088–20096.

Chen, L., Hu, H., Wang, A., Xiong, Z., & Cui, Y. (2024). Density functional theory study of adsorption of organic molecules on ZnO monolayers: Implications for conduction type and electrical characteristics. *Results in Physics*, *56*, 107225.

Chen, Z., Meng, Z., Zhang, Z., & Ma, W. (2025). MXene-Polymer Nanocomposites for High-Efficiency Photocatalytic Antibiotic Degradation Review: Microstructure Control, Environmental Adaptability and Future Prospects. *Polymers*, *17*(19), 2630.

Chen, Z., Peng, Y., Chen, J., Wang, C., Yin, H., Wang, H., You, C., & Li, J. (2020). Performance

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

and mechanism of photocatalytic toluene degradation and catalyst regeneration by thermal/UV treatment. *Environmental Science & Technology*, *54*(22), 14465–14473.

Chowdhury, S., Khan, N., Kim, G.-H., Harris, J., Longhurst, P., & Bolan, N. S. (2016). Zeolite for nutrient stripping from farm effluents. In *Environmental Materials and Waste* (pp. 569–589). Elsevier.

Claros, M., Setka, M., Jimenez, Y. P., & Vallejos, S. (2020). AACVD synthesis and characterization of iron and copper oxides modified ZnO structured films. *Nanomaterials*, *10*(3), 471.

Condon, J. B. (2019). *Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement, classical theories and quantum theory*. Elsevier.

Cui, C., Guo, R., Xiao, H., Ren, E., Song, Q., Xiang, C., Lai, X., Lan, J., & Jiang, S. (2020). Bi2WO6/Nb2CTx MXene hybrid nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutants degradation. *Applied Surface Science*, *505*, 144595.

Cui, G., Wang, L., Li, L., Xie, W., & Gu, G. (2020). Synthesis of CuS nanoparticles decorated Ti3C2Tx MXene with enhanced microwave absorption performance. *Progress in Natural Science: Materials International*, *30*(3), 343–351.

Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2018). Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering*, *4*(4), 559–566.

Czichos, H., Saito, T., & Smith, L. E. (2011). *Springer handbook of metrology and testing*. Springer Science & Business Media.

Dahlqvist, M., Barsoum, M. W., & Rosen, J. (2023). MAX phases–Past, present, and future. *Materials Today*.

De Oliveira, P. R. A., Coelho, I., Felix, G., Venezuela, P., & Stavale, F. (2025). Growth and surface characterization of a type-ii zno/zns heterostructure. *The Journal of Physical Chemistry C*, *129*(42), 19156–19165.

de Sousa Silva, L., Fileti, E. E., & Colherinhas, G. (2025). Exploring MXene Materials in Energy Storage Devices: A Review of Supercapacitor Applications. *ACS Materials Au*, *5*(6), 920–939.

Deshmukh, K., Muzaffar, A., Kovářík, T., Ahamed, M. B., & Pasha, S. K. K. (2022). Introduction to 2D MXenes: fundamental aspects, MAX phases and MXene derivatives, current challenges, and future prospects. *Mxenes and Their Composites*, 1–47.

Feng, A., Yu, Y., Wang, Y., Jiang, F., Yu, Y., Mi, L., & Song, L. (2017). Two-dimensional MXene Ti3C2 produced by exfoliation of Ti3AlC2. *Materials and Design*, *114*, 161–166.

Universidad Autónoma de Nuevo México. Repositorio.

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.053

Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., & Marathe, K. V. (2014). Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *53*(29), 11571–11592.

Gaim, Y. T., Yimanuh, S. M., & Kidanu, Z. G. (2022). Enhanced photocatalytic degradation of amoxicillin with Mn-doped Cu2O under sunlight irradiation. *Journal of Composites Science*, *6*(10), 317.

Galsin, J. S. (2019). *Solid state physics: An introduction to theory*. Academic Press.

Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of scanning electron microscopy–energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). In *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 75, pp. 153–168). Elsevier.

Gogotsi, Y., & Anasori, B. (2023). The rise of MXenes. In *MXenes* (pp. 3–11). Jenny Stanford Publishing.

Govindaraj, P., Mirabedini, A., Jin, X., Antiohos, D., Salim, N., Aitchison, P., Parker, J., Fuss, F. K., & Hameed, N. (2023). Health and safety perspectives of graphene in wearables and hybrid materials. *Journal of Materials Science & Technology*, *155*, 10–32. https://doi.org/10.1016/J.JMST.2023.01.011

Graf, A., Isaacs, M. A., & Morgan, D. J. (2026). Insight Notes: considerations in the XPS analysis of O1s spectra for metal oxides. *Surface and Interface Analysis*, *58*(2), 89–95.

Grey, L. H., Nie, H. Y., & Biesinger, M. C. (2024). Defining the nature of adventitious carbon and improving its merit as a charge correction reference for XPS. *Applied Surface Science*, *653*(2), 159319. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159319

Guo, Y., Jin, S., Wang, L., He, P., Hu, Q., Fan, L.-Z., & Zhou, A. (2020). Synthesis of two-dimensional carbide Mo2CTx MXene by hydrothermal etching with fluorides and its thermal stability. *Ceramics International*, *46*(11), 19550–19556.

Halim, J., Cook, K. M., Eklund, P., Rosen, J., & Barsoum, M. W. (2019). XPS of cold pressed multilayered and freestanding delaminated 2D thin films of Mo2TiC2Tz and Mo2Ti2C3Tz (MXenes). *Applied Surface Science*, *494*, 1138–1147.

Han, F., Luo, S., Xie, L., Zhu, J., Wei, W., Chen, X., Liu, F., Chen, W., Zhao, J., & Dong, L. (2019). Boosting the yield of MXene 2D sheets via a facile hydrothermal-assisted intercalation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*(8), 8443–8452.

Hassan Basri, H., Talib, R. A., Sukor, R., Othman, S. H., & Ariffin, H. (2020). Effect of synthesis temperature on the size of ZnO nanoparticles derived from pineapple peel extract and antibacterial activity of ZnO–starch nanocomposite films. *Nanomaterials*, *10*(6), 1061.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Henary, M., Kananda, C., Rotolo, L., Savino, B., Owens, E. A., & Cravotto, G. (2020). Benefits and applications of microwave-assisted synthesis of nitrogen containing heterocycles in medicinal chemistry. *RSC Advances*, *10*(24), 14170–14197.

Holkar, C. R., Jain, S. S., Jadhav, A. J., & Pinjari, D. V. (2018). Scale-up technologies for advanced nanomaterials for green energy: feasibilities and challenges. In *Nanomaterials for Green Energy* (pp. 433–455). Elsevier.

Huang, X., Mu, W., & Chang, C. (2023). Two-dimensional Ti3C2 MXene-derived Ti3C2-Ti2C-TiO2 materials for improved diclofenac sodium adsorption performance. *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(18), 52157–52168.

Hussein, H. E. M., Wood, G., Houghton, D., Walker, M., Han, Y., Zhao, P., Beanland, R., & Macpherson, J. V. (2022). Electron Beam Transparent Boron Doped Diamond Electrodes for Combined Electrochemistry– Transmission Electron Microscopy. *ACS Measurement Science Au*, *2*(5), 439–448.

Iaconis, P., Lagostina, V., Ricco, F., Enrico, G., Wigglesworth, M. J., Vernuccio, S., Calza, P., & Paganini, M. C. (2026). MXenes as electron mediators in photocatalysis: Structural advantages and integration into advanced heterojunctions. *International Journal of Hydrogen Energy*, *238*, 155192.

Jagadeesh, P., Rangappa, S. M., & Siengchin, S. (2023). Advanced characterization techniques for nanostructured materials in biomedical applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*.

Jamil, Q., Žener, B., Putar, U., & Matoh, L. (2024). Continuous flow photocatalytic reactor for degradation of selected pollutants: Modeling, kinetics, mineralization rate, and toxicity assessment. *Heliyon*, *10*(21).

Jezzini, A., Chen, Y., Davidson, A., Wallez, G., Hamieh, T., & Toufaily, J. (2024). Photocatalytic Decomposition of Amoxicillin Using Zinc Ferrite Nanoparticles. *Crystals*, *14*(3), 291.

Jiang, X., Higuchi, T., & Jinnai, H. (2019). Transmission electron microscopy. *Molecular Soft-Interface Science: Principles, Molecular Design, Characterization and Application*, 147–153.

Kafle, B. P. (2019). *Chemical analysis and material characterization by spectrophotometry*. Elsevier.

Kalita, A., & Kalita, M. P. C. (2015). Size dependence of lattice parameters in ZnO nanocrystals. *Applied Physics A*, *121*(2), 521–524.

Kim, Y. J., & Kim, E. S. (2025). Total organic carbon (TOC) quantification: Effect of presence of inorganic carbon (IC) and volatile organic compounds (VOCs). *Science of The Total Environment*, *993*, 180024. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2025.180024

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Kita, T., Harada, Y., Asahi, S., Kita, T., Harada, Y., & Asahi, S. (2019). Fundamentals of Semiconductors. *Energy Conversion Efficiency of Solar Cells*, 157–202.

Koch, N., Islam, N. F., Sonowal, S., Prasad, R., & Sarma, H. (2021). Environmental antibiotics and resistance genes as emerging contaminants: methods of detection and bioremediation. *Current Research in Microbial Sciences*, *2*, 100027.

Krakkó, D., Heieren, B. T., Illés, Á., Kvamme, K., Dóbé, S., & Záray, G. (2022). (V) UV degradation of the antibiotic tetracycline: Kinetics, transformation products and pathway. *Process Safety and Environmental Protection*, *163*, 395–404.

Krishna, D. N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, *12*, 100332.

Kumawat, A., Chhichholiya, S., Sharma, M. D., Kumari, P., Meena, R. K., & Fageria, P. (2026). Enhanced visible-light photocatalysis by Au and Ag decorated ZnO for the simultaneous degradation of tetracycline and methylene blue. *Nanoscale Advances*.

Kvashina, T. S., Uvarov, N. F., Korchagin, M. A., Krutskiy, Y. L., & Ukhina, A. V. (2020). Synthesis of MXene Ti3C2 by selective etching of MAX-phase Ti3AlC2. *Materials Today: Proceedings*, *31*, 592–594.

Lee, D.-E., Kim, M.-K., Danish, M., & Jo, W.-K. (2023). State-of-the-art review on photocatalysis for efficient wastewater treatment: Attractive approach in photocatalyst design and parameters affecting the photocatalytic degradation. *Catalysis Communications*, 106764.

Li, H.-P., Wen, J., Ding, S.-M., Ding, J.-B., Song, Z.-H., Zhang, C., Ge, Z., Liu, X., Zhao, R.-Z., & Li, F.-C. (2023). Synergistic coupling of 0D–2D heterostructure from ZnO and Ti3C2Tx MXene-derived TiO2 for boosted NO2 detection at room temperature. *Nano Materials Science*, *5*(4), 421–428.

Li, K., Wei, Z., Zhu, X., Zhao, W., Zhang, X., & Jiang, J. (2018). Microstructure and optical properties of ZnO nanorods prepared by anodic arc plasma method. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, *16*(1_suppl), 105–111.

Li, X., Chen, Y., Tao, Y., Shen, L., Xu, Z., Bian, Z., & Li, H. (2022). Challenges of photocatalysis and their coping strategies. *Chem Catalysis*, *2*(6), 1315–1345.

Li, Y., Wang, H.-Q., Ibrahim, K., Wang, J.-O., Wu, R., Qian, H.-J., Wang, H., Lei, T., Wang, Z., & Li, X. (2020). Interfacial electronic states of misfit heterostructure between hexagonal ZnO and cubic NiO. *Physical Review Materials*, *4*(12), 124601.

Lim, K. R. G., Shekhirev, M., Wyatt, B. C., Anasori, B., Gogotsi, Y., & Seh, Z. W. (2022). Fundamentals of MXene synthesis. *Nature Synthesis*, *1*(8), 601–614.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Liu, J., Ruan, H., Duan, P., Shao, P., Zhou, Y., Wang, Y., Chen, Y., Yan, Z., & Liu, Y. (2025). Photocatalytic degradation of antibiotics using nanomaterials: mechanisms, applications, and future perspectives. *Nanomaterials*, *16*(1), 49.

Liu, M., Li, J., Bian, R., Wang, X., Ji, Y., Zhang, X., Tian, J., Shi, F., & Cui, H. (2022). ZnO@ Ti3C2 MXene interfacial Schottky junction for boosting spatial charge separation in photocatalytic degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, *905*, 164025.

Ma, P., Shi, Y., Zhang, J., Zhang, W., Cao, Y., & Liu, B. (2023). Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by coupled UV− peroxydisulfate system: Efficiency, stability and mechanism. *Processes*, *11*(6), 1638.

Mani, M., John, S. P., Ekambaram, G., & Kuppusamy, E. (2023). Eco-friendly biopolymers and biosorbents from algae to combat pollution. In *Relationship Between Microbes and the Environment for Sustainable Ecosystem Services* (pp. 207–219). Elsevier.

Marinho, B. A., Suhadolnik, L., Likozar, B., Huš, M., Marinko, Ž., & Čeh, M. (2022). Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors. *Journal of Cleaner Production*, 131061.

Mathew, S., Ramachandra, M., KR, S. D., Pinheiro, D., Manickam, S., Pang, C. H., & Sonawane, S. H. (2023). Synthesis, mechanisms, challenges, and future prospects of Ti3C2 MXene and its heterojunctions for photocatalytic dye degradation efficiency: A comprehensive review. *Materials Today Sustainability*, *24*, 100568.

Mendes, A. R., Granadeiro, C. M., Leite, A., Pereira, E., Teixeira, P., & Poças, F. (2024). optimizing antimicrobial efficacy: Investigating the impact of zinc oxide nanoparticle shape and size. *Nanomaterials*, *14*(7), 638.

Morsali, A., & Hashemi, L. (2020). Nanoscale coordination polymers: Preparation, function and application. In *Advances in Inorganic Chemistry* (Vol. 76, pp. 33–72). Elsevier.

Naguib, M., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2021). Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes. *Advanced Materials*, *33*(39), 2103393.

Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti3AlC2. *Advanced Materials*, *23*(37), 4248–4253.

Narain, R. (2020). *Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications*. Elsevier.

Natu, V., Benchakar, M., Canaff, C., Habrioux, A., Célérier, S., & Barsoum, M. W. (2021). A critical analysis of the X-ray photoelectron spectra of Ti3C2Tz MXenes. *Matter*, *4*(4), 1224–1251.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.015

Nimmo, J. R. (2013). Porosity and Pore Size Distribution. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.05265-9

Nizar, B. M., Lajnef, M., Chaste, J., Chtourou, R., & Herth, E. (2023). Highly C-oriented (002) plane ZnO nanowires synthesis. *RSC Advances*, *13*(22), 15077–15085. https://doi.org/10.1039/d3ra01511d

Okeil, S., Rabet, S., Valadez Huerta, G., Raabe, G., & Garnweitner, G. (2024). Understanding the Role of Solvent on the Growth of Zinc Oxide: Insight from Experiment and Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir*, *40*(37), 19343–19356.

Orlando, A., Franceschini, F., Muscas, C., Pidkova, S., Bartoli, M., Rovere, M., & Tagliaferro, A. (2021). A comprehensive review on Raman spectroscopy applications. *Chemosensors*, *9*(9), 262.

Peng, C., Wang, H., Yu, H., & Peng, F. (2017). (111) TiO2-x/Ti3C2: Synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti3+ doping for enhance photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, *89*, 16–25.

Pogorielov, M., Smyrnova, K., Kyrylenko, S., Gogotsi, O., Zahorodna, V., & Pogrebnjak, A. (2021). Mxenes—A New Class of Two-Dimensional Materials: Structure, Properties and Potential Applications. *Nanomaterials*, *11*(12), 3412.

Poplavko, Y. M. (2018). *Electronic materials: principles and applied science*. Elsevier.

Rahman, U. U., Humayun, M., Ghani, U., Usman, M., Ullah, H., Khan, A., El-Metwaly, N. M., & Khan, A. (2022). MXenes as emerging materials: synthesis, properties, and applications. *Molecules*, *27*(15), 4909.

Ranjbari, A., Blanchet, J., Adhikary, K. K., Dappozze, F., Guillard, C., & Heynderickx, P. M. (2025). Effect of phenol light absorption on photocatalytic degradation kinetics on TiO2: Combined DFT and reaction pathway modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 170759.

Razeghi, M. (2019). *Fundamentals of Solid State Engineering*. springer publication.

Rdewi, E. H., Abbas, K. K., & AbdulkadhimAl-Ghaban, A. M. H. (2022). Removal pharmaceutical carbamazepine from wastewater using ZnO-TiO2-MXene heterostructural nanophotocatalyst under solar light irradiation. *Materials Today: Proceedings*, *60*, 1702–1711.

Roslyk, I., Baginskiy, I., Zahorodna, V., Gogotsi, O., Ippolito, S., & Gogotsi, Y. (2024). Porous Ti3AlC2 MAX phase enables efficient synthesis of Ti3C2Tx MXene. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, *21*(4), 2605–2612.

Rozmysłowska, A., Wojciechowski, T., Ziemkowska, W., Chlubny, L., Olszyna, A., Poźniak, S.,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tomkiewicz, K., & Jastrzębska, A. M. (2018). Colloidal properties and stability of 2D Ti3C2 and Ti2C MXenes in water. *International Journal of Electrochemical Science*, *13*(11), 10837–10847.

Rozmysłowska-Wojciechowska, A., Mitrzak, J., Szuplewska, A., Chudy, M., Woźniak, J., Petrus, M., Wojciechowski, T., Vasilchenko, A. S., & Jastrzębska, A. M. (2020). Engineering of 2D Ti3C2 MXene surface charge and its influence on biological properties. *Materials*, *13*(10), 2347.

Saini, B., K, H., Laishram, D., Krishnapriya, R., Singhal, R., & Sharma, R. K. (2022). Role of ZnO in ZnO nanoflake/Ti3C2 MXene composites in photocatalytic and electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Nano Materials*, *5*(7), 9319–9333.

Sarycheva, A., & Gogotsi, Y. (2020). Raman spectroscopy analysis of the structure and surface chemistry of Ti3C2T x MXene. *Chemistry of Materials*, *32*(8), 3480–3488.

Scheibe, B., Kupka, V., Peplińska, B., Jarek, M., & Tadyszak, K. (2019). The influence of oxygen concentration during max phases (Ti3ALC2) preparation on the α-Al2O3 microparticles content and specific surface area of multilayered mxenes (Ti3C2Tx). *Materials*, *12*(3), 353.

Serafin, J., Chaitoglou, S., Farid, G., Ma, Y., Dziejarski, B., Sanchez, A., Vendrell, X., & Amade, R. (2025). MXenes: Multifunctional 2D materials for hydrogen evolution, energy storage, and carbon capture applications. *Chemical Engineering Journal*, *523*, 168650. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2025.168650

Shard, A. G. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy. *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, 349–371. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00019-5

Sharifvaghefi, S., & Zheng, Y. (2022). Microwave vs conventional heating in hydrogen production via catalytic dry reforming of methane. *Resources Chemicals and Materials*, *1*(3–4), 290–307.

Shekhirev, M., Shuck, C. E., Sarycheva, A., & Gogotsi, Y. (2021). Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films. *Progress in Materials Science*, *120*, 100757.

Shetty, A., & Goyal, A. (2022). Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Materials Today: Proceedings*, *65*, 3881–3886. https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.07.173

Shetty, S. J., Bhat, S. S., Yuvaraj, A. R., Muthukrishnaraj, A., Pujar, R., Shivamurthy, R. C., & Gurumurthy, S. C. (2026). Probing the Interfacial Charge Transfer and Defect-Modulated Photocatalysis in Green-Synthesized ZnO/F-MWCNTs Ceramic Nanocomposites. *Ceramics*

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

International.

Shi, H., Wang, H., Zhang, E., Qu, X., Li, J., Zhao, S., Gao, H., & Chen, Z. (2023). Boosted photocatalytic performance for antibiotics removal with Ag/PW12/TiO2 composite: degradation pathways and toxicity assessment. *Molecules*, *28*(19), 6831.

Shimadzu Europe. (n.d.). *Basics of Total Organic Carbon*.

Sigonya, S., Fakayode, O. J., Ncube, P., Mochane, M., & Mothudi, B. M. (2026). Comparative synthesis and electrochemical performance of Ti3C2 MXene via LiF/HCl and HF etching routes. *Materials & Design*, *270*, 116935. https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2026.116935

Singh, D. K., Pradhan, M., & Materny, A. (2021). *Modern Techniques of Spectroscopy*. Springer.

Sorathiya, K., Mishra, B., Kalarikkal, A., Reddy, K. P., Gopinath, C. S., & Khushalani, D. (2016). Enhancement in rate of photocatalysis upon catalyst recycling. *Scientific Reports*, *6*(1), 35075.

Soyler, D., Dolgun, V., Cetin, O., Khan, Y., Guler Celik, E., Ozcubukcu, S., Unalan, H. E., Timur, S., & Soylemez, S. (2025). Surface engineering of MXene and functional fullerenols for cancer biomarker 'eIF3d.' *Langmuir*, *41*(12), 8330–8341.

Syamsai, R., Rodriguez, J. R., Pol, V. G., Van Le, Q., Batoo, K. M., Adil, S. F., Pandiaraj, S., Muthumareeswaran, M. R., Raslan, E. H., & Grace, A. N. (2021). Double transition metal MXene (TixTa4− xC3) 2D materials as anodes for Li-ion batteries. *Scientific Reports*, *11*(1), 688.

Ta, Q. T. H., Tran, N. M., & Noh, J.-S. (2020). Rice crust-like ZnO/Ti3C2Tx MXene hybrid structures for improved photocatalytic activity. *Catalysts*, *10*(10), 1140.

Tyagi, D. A. K., & Ningthoujam, R. S. (2021). *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*. Springer.

Ul-Hamid, A. (2018). *A beginners' guide to scanning electron microscopy* (Vol. 1). Springer.

Wang, H., Chen, L., Sun, Y., Yu, J., Zhao, Y., Zhan, X., & Shi, H. (2021). Ti3C2 Mxene modified SnNb2O6 nanosheets Schottky photocatalysts with directed internal electric field for tetracycline hydrochloride removal and hydrogen evolution. *Separation and Purification Technology*, *265*, 118516.

Wang, L., Zhang, H., Wang, B., Shen, C., Zhang, C., Hu, Q., Zhou, A., & Liu, B. (2016). Synthesis and electrochemical performance of Ti 3 C 2 T x with hydrothermal process. *Electronic Materials Letters*, *12*, 702–710.

Wang, X., Zhang, Y., Ni, L., You, C., Ye, C., Jiang, R., Liu, L., Liu, J., & Han, C. (2014). A review of treatment strategies for hydrofluoric acid burns: current status and future prospects. *Burns*, *40*(8), 1447–1457.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Wojnarowicz, J., Chudoba, T., & Lojkowski, W. (2020). A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. *Nanomaterials*, *10*(6), 1086.

Wu, R., Liu, W., Bai, R., Tian, X., Lin, W., Li, L., & Ke, Q. (2024). Enhanced photocatalytic activity of porous TiO2 containing C/P/K derived from grapefruit peel. *RSC Advances*, *14*(22), 15604–15618.

Xu, D., Ma, Y., Wang, J., Chen, W., Tang, Y., Li, X., & Li, L. (2021). Interfacial engineering of 2D/2D MXene heterostructures: face-to-face contact for augmented photodegradation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, *426*, 131246.

Yao, Z., Sun, H., Sui, H., & Liu, X. (2020). 2D/2D heterojunction of R-scheme Ti3C2 MXene/MoS2 nanosheets for enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale Research Letters*, *15*(1), 1–12.

Yun, S. H., Kim, S. Y., Lee, M. J., Hong, H. W., Han, C. M., & Lee, K. S. (2026). Structural Design of Ti3C2Tx MXene@ ZnO Composites via Controlled ZnO Growth for Lithium-Ion Batteries. *Energies*, *19*(14), 3397.

Zahoor, S., Muhammad, S., Kashif, M., Shahzad, N., Liu, Y., Celik, C., Ambreen, N., Ali, A., Wu, H.-F., & Azizi, S. (2026). Advances in mesoporous nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: fundamentals, material classifications, challenges and future prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, *549*, 217239.

Zhang, J., Usman, K. A. S., Judicpa, M. A. N., Hegh, D., Lynch, P. A., & Razal, J. M. (2023). Applications of X-ray-based characterization in MXene research. *Small Methods*, *7*(8), 2201527.

Zhou, W., Sun, L., Li, K., & Tian, S. (2024). Enhanced photocatalytic activity of V2C MXene-coupled ZnO porous nanosheets with increased surface area and effective charge transfer. *Materials*, *17*(11), 2529.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Anexos

Publicaciones en revistas indexadas

Se publicaron dos artículos científicos derivados de los resultados de este proyecto. El primero con DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.028, publicado en la revista JCR Q1 *Ceramics International* con factor de impacto 6.0. La primera pagina se muestra a continuación.

Ceramics International 51 (2025) 18485–18491

Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Effect of etching time on the synthesis of MXene Ti_3C_2 via a short microwave-assisted radiation route

E.M. López-Alejandro [a], E. Ramírez-Morales [a], M.C. Arellano-Cortaza [a,b], C.A. Meza-Avendaño [c], D.M. Frías-Márquez [a], R. Ramírez-Bon [d], L. Rojas-Blanco [a,*]

[a] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad s/n Zona de la Cultura, Colonia Magisterial, CP 86690, Villahermosa Centro, Tabasco, Mexico
[b] Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Hermosillo, Sonora, 83000, Mexico
[c] Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, 39039, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Mexico
[d] CINVESTAV-Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000 Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. 76230, Mexico

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:
Microwave processing
Powders: chemical preparation
Surfaces
Carbides

ABSTRACT

MXene is a novel material with applications such as cancer therapy and solar cell manufacturing and is used in advanced oxidation processes. This work used microwave-assisted synthesis to "etch" the MAX phase at different reaction times (10, 15, 20, and 25 min) to determine the effect on the final MXene. The material was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, FTIR spectroscopy and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). In the diffractograms, the leftward shift of the (0 0 2) and (0 0 4) planes and the disappearance of the (0 0 8) plane of the MAX phase is observed, indicating the production of Ti_3C_2 MXene. The Raman spectra of the etched samples show an increase in the intensity of the A1g vibration related to Ti and C and the surface terminations generated in the etching process. In the FTIR spectra, the functional groups associated with Ti-O are identified. The micrographs reveal an "accordion" morphology due to the separation of the MAX phase layers.

1. Introduction

MXenes, with their unique properties, are transition metal carbides, nitrides, or carbonitrides; their formula is $M_{n+1}X_nT_z$ (n = 1, 2, 3), where M is the transition metal (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, M), X is carbon or nitrogen, and T represents surface termination (OH^-, O^-, and F^-) sets them apart [1]. These materials exhibit exceptional properties such as high electrical conductivity, better mechanical properties than graphene, and the possibility of very varied surface chemistry with $-O^-$, $-OH^-$, $-F^-$, $-Cl^-$ terminations, depending on the chemical route used in the etching of the MXene. This unique combination of properties makes MXenes a fascinating study area and a promising material for various applications [2].

Ti_3C_2 MXenes have broad applications; as a sensor [3], they are more sensitive in detecting when the surface chemistry is modified; when the $-OH^-$ and $-F^-$ terminations, the conductivity increases; however, with both $-OH^{-/-}F^-$ termination, it decreases [4]. With Ti_3C_2 as a supercapacitor, composites with good electrochemical performances are manufactured in energy storage devices [5,6]. Like hydrogen storage [7], manufacturing of bright thermochromic windows [8], as a catalyst in nitrogen fixation [9], and in the degradation of pollutants by electrocatalysis, photoelectrocatalysis, and photocatalysis [10].

In wastewater treatment, composites formed with MXenes are excellent for their chemical stability, adsorption capacity, large surface area, and surface terminations. They represent an excellent alternative to improve light interaction by extending radiation detection from the UV region to the visible region in semiconductors due to the layered morphology that allows better collection of light radiation [11,12].

There are two methods for synthesizing MXenes: Bottom Up and Top Down. Botton-up, like Chemical Vapor Deposition (CVD), allows the growth of films by depositing atoms epitaxially. The top-down methodologies involve separating bonds from the MAX phase utilizing "etching" [13,14]. An alternative for etching is the "mild route" with molten salts (fluoride) combining salts such as KF, NaF, LiF, and NaCl molten at temperatures above 600 °C [15,16]. The disadvantage of the mild route is that the material obtained has low purity and crystallinity, with many defects and surface vacancies [16].

The use of hydrofluoric acid (HF) in obtaining MXene has been

* Corresponding author.
E-mail address: lizethrb@gmail.com (L. Rojas-Blanco).

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.028
Received 6 September 2024; Received in revised form 31 January 2025; Accepted 4 February 2025
Available online 6 February 2025
0272-8842/© 2025 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

El segundo artículo se publicó en la revista JCR Q2 *Emergent Materials* con factor de impacto 4.0. La primera página se muestra a continuación.

Emergent Materials (2026) 9:213
https://doi.org/10.1007/s42247-026-01513-5

ORIGINAL ARTICLE

Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline using ZnO/$Ti_3C_2T_x$ MXene composites synthesized via microwave-assisted synthesis

Edicson Macedonio López-Alejandro[1] · Erik Ramirez-Morales[1] · Marcela del C. Arellano-Cortaza[1] · Francisco Paraguay-Delgado[2] · Lizeth Rojas-Blanco[1]

Received: 4 March 2026 / Accepted: 18 August 2026
© Qatar University and Springer Nature Switzerland AG 2026

Abstract

The increasing presence of antibiotic residues in aquatic environments demands efficient and scalable treatment technologies. In this work, $Ti_3C_2T_x$ MXene was synthesized through a rapid hydrofluoric acid-free microwave-assisted route and incorporated into ZnO to fabricate a ZnO/$Ti_3C_2T_x$ composite. Both the MXene and the composite were synthesized within 10 min of microwave heating without any additional post-synthesis thermal treatment. Structural, morphological, and spectroscopic characterization confirmed the successful formation of delaminated $Ti_3C_2T_x$ MXene and its integration with crystalline ZnO. Photocatalytic activity was evaluated using methylene blue and tetracycline hydrochloride under ultraviolet and simulated solar irradiation. Pristine $Ti_3C_2T_x$ exhibited negligible photocatalytic activity, confirming its role as a conductive cocatalyst rather than an active semiconductor. Under UV irradiation, the ZnO/$Ti_3C_2T_x$ composite achieved 81.28% degradation of tetracycline, compared with 56.96% for pristine ZnO. Under simulated solar irradiation, the degradation efficiency increased from 36.85% for ZnO to 53.84% after MXene incorporation. The enhanced performance is attributed to improved charge separation and interfacial electron transfer at the ZnO/$Ti_3C_2T_x$ interface, which suppresses electron-hole recombination. These findings demonstrate that $Ti_3C_2T_x$ MXene is an effective cocatalyst for ZnO-based photocatalytic systems and highlight the potential of rapidly synthesized MXene composites for the removal of emerging pharmaceutical contaminants from water.

Keywords MXene · Photocatalysis · Antibiotic · Microwave-assisted

1 Introduction

The widespread emerging contaminants in aquatic environments driven by rapid population growth, industrialization and pharmaceutical consumption presents a critical ecological and public health challenge. Among these pollutants, antibiotics such as tetracycline (TC) are of particular concern due to their persistence, bioaccumulation and the contribution to the global crisis of antimicrobial resistance. Indeed, the proliferation of antibiotic-resistant bacteria is projected to significantly increase mortality rates over the coming decades [1]. Since tetracycline and its derivatives are among the most widely used antibiotics worldwide, they are frequently detected in natural water bodies [2, 3]. Conventional wastewater treatment technologies, including adsorption materials, membrane filtration and biological processes, are often limited by low removal efficiency for

✉ Lizeth Rojas-Blanco
lizeth.rojas@ujat.mx; lizethrb@gmail.com

Edicson Macedonio López-Alejandro
edicsonmlop@gmail.com

Erik Ramirez-Morales
eriking10@hotmail.com

Marcela del C. Arellano-Cortaza
marcela.arellano@ujat.mx

Francisco Paraguay-Delgado
francisco.paraguay@cimav.edu.mx

1 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad S/N, Col. Magisterial, Villahermosa 86040, Tabasco. CP, México

2 Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C, CIMAV, Miguel de Cervantes 120 , C.P. 31125Chihuahua, Mexico

Published online: 24 August 2026

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Alojamiento de tesis en el repositorio institucional

Alojamiento de tesis en el Repositorio Institucional	
Título de la tesis	Síntesis y Caracterización de ZnO/Ti_3C_2 para su aplicación como fotocatalizador en la degradación de antibióticos
Autor de la Tesis	Edicson Macedonio López Alejandro
ORCID	https://orcid.org/0009-0003-3171-6044
Resumen de la tesis	En este trabajo se sintetizaron materiales basados en ZnO y MXene ($Ti_3C_2T_x$) mediante calentamiento asistido por microondas para su aplicación como fotocatalizadores en la degradación de antibióticos. El $Ti_3C_2T_x$ se obtuvo a partir de la fase MAX Ti_3AlC_2 mediante una ruta de grabado con NH_4F/HCl, evaluando el efecto del tiempo, la temperatura y la concentración de los agentes de grabado. Las condiciones seleccionadas permitieron reducir el tiempo de grabado a 10 min a 140 °C, y posteriormente el material fue delaminado con TMAOH. A partir del MXene seleccionado se sintetizaron compósitos $ZnO/Ti_3C_2T_x$ con diferentes contenidos de MXene, seleccionándose el material con 3 % en masa para su caracterización y evaluación fotocatalítica. Los análisis por DRX, FE-SEM, TEM, Raman y XPS confirmaron la transformación de la fase MAX, la morfología laminar característica del MXene y la incorporación del $Ti_3C_2T_x$ al ZnO. La espectroscopía de reflectancia difusa mostró valores de brecha de energía de 1.25 eV para $Ti_3C_2T_x$, 3.22 eV para ZnO y 3.24 eV para $ZnO/Ti_3C_2T_x$. El compósito presentó un mejor desempeño fotocatalítico que el ZnO puro, particularmente en la degradación de clorhidrato de tetraciclina bajo radiación UV, alcanzando 88.92 % de degradación y una constante aparente de velocidad de 0.0077 min^{-1}, frente a 56.97 % y 0.0031 min^{-1} para ZnO. Para trihidrato de amoxicilina, el compósito alcanzó 53.57 % de degradación bajo radiación UV, mientras que el ZnO presentó 4.15 %. El análisis de carbono orgánico total confirmó una mineralización parcial de la tetraciclina, con valores de hasta 26.28 %. En los ensayos de reutilización, el $ZnO/Ti_3C_2T_x$ conservó su actividad fotocatalítica tras tres ciclos, sin necesidad de una etapa adicional de regeneración. Los

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

	resultados demuestran que la síntesis asistida por microondas constituye una ruta viable para obtener $Ti_3C_2T_x$ en tiempos reducidos y que su incorporación al ZnO favorece el desempeño fotocatalítico, particularmente en la degradación de tetraciclina bajo radiación UV, por lo que estos materiales constituyen una plataforma promisoria para estudios posteriores orientados al tratamiento de contaminantes emergentes.
Palabras clave de la tesis	$Ti_3C_2T_x$, MXene, ZnO, síntesis asistida por microondas, fotocatálisis, tetraciclina.
Referencias citadas	

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.