



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Comparación del efecto de la microestructura del TiO_2 y C- TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos en agua

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Saúl García López

Directora:

Dra. Laura Lorena Díaz Flores

Codirector:

Dr. Francisco Paraguay Delgado

Cunduacán, Tabasco, México.

Junio de 2023



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



Comparación del efecto de la microestructura del TiO_2 y C- TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos en agua

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Saúl García López

Directora:

Dra. Laura Lorena Díaz Flores

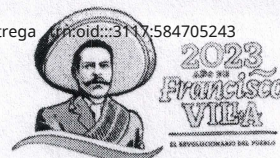
Codirector:

Dr. Francisco Paraguay Delgado



Cunduacán, Tabasco, México.

Junio de 2023



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/2526/2023
FECHA: 21 de junio de 2023
ASUNTO: Autorización de
impresión definitiva

ING. SAÚL GARCÍA LÓPEZ
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"Comparación del efecto de la microestructura del TiO_2 y C- TiO_2 en la degradación de
contaminantes orgánicos en agua"**

Para obtener el grado de **Maestro en Ciencias en Ingeniería** y en el cual ha tenido como Directora de Tesis a la Dra. Laura Lorena Díaz Flores y como Co-director al Dr. Francisco Paraguay Delgado.

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

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
DIRECTORA



DIRECCIÓN

c.c.p. Archivo

DRA'DMFM / JCSC

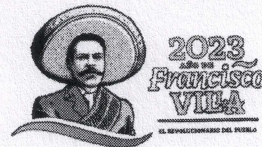


UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



JEFATURA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco a 20 de junio de 2023.

MEM/MCI/01/2023

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

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

"Comparación del efecto de la microestructura del TiO_2 y C- TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos en agua"

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

COMITÉ SINODAL

DR. PIO SIFUENTES GALLARDO
PRESIDENTE

DRA. EBELIA DEL ÁNGEL MERÁZ
SECRETARIO

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
VOCAL 1

DR. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ RIVERA
VOCAL 2

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Comparación del efecto de la microestructura del TiO_2 y C- TiO_2 en la degradación de contaminantes orgánicos en agua”**. de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 28 días del mes de junio del año 2023.

AUTORIZÓ



SAÚL GARCÍA LÓPEZ
212D19009

AGRADECIMIENTOS

A Jehová Dios por darme la fortaleza, el aguante y la voluntad para concluir esta etapa de mi vida.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por darme la oportunidad de formarme como maestro en ciencias dentro de sus aulas y laboratorios.

1 Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por darme el apoyo de beca 891140, para la realizar y culminar mis estudios de posgrado.

2 A mi directora de tesis, Dra. Laura Lorena Díaz Flores, por brindarme su apoyo y orientación, por su asesoramiento afectivo y accesible que no queda solo dentro de las aulas, que, sin duda, me ha ayudado a cobrar el ánimo para continuar con mis estudios y seguir mejorando como persona.

A mi codirector de tesis, Dr. Francisco Paraguay Delgado, quien me orientó durante el desarrollo de este trabajo, me brindo su apoyo en la estancia de investigación y compartió conmigo sus amplios conocimientos en el ramo de la microscopía de transmisión.

A los profesores de mi comité sinodal, la Dra. Ebelia Del Ángel Meraz y el Dr. Pio Sifuentes Gallardo, por su valiosa contribución y asesoramiento para mejorar este trabajo de investigación.

Al cuerpo académico del posgrado en Ciencias en Ingeniería, quienes compartieron conmigo sus conocimientos al impartirme las asignaturas del programa de estudios.

62 Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados A. C. Unidad Chihuahua, Chihuahua. Por brindarme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación dentro de sus instalaciones. Y a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales Unidad Saltillo, Coahuila y al Dr. Juan Carlos Díaz Guillén, por el apoyo en la realización de análisis de mis materiales.

82 Al Centro de Investigación de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, Yucatán. por el apoyo en la realización de análisis XPS de mis materiales.

43 A mi compañera Aidee por el ánimo y motivación durante este recorrido.

61 A mi amada familia, mi esposa Claudia y mi hija Melissa, por su apoyo, paciencia y comprensión por todas las horas que no pude compartir con ustedes debido a estar estudiando, por el ánimo que me dieron en los momentos difíciles de este recorrido.

DEDICATORIA

A mi esposa Claudia y a mi hija Melissa

Saúl García López

CONTENIDO.

CONTENIDO.....	1
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.....	4
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
GLOSARIO	10
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	11
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	13
2.1. Contaminación del agua en Tabasco	13
2.2. Características estructurales del TiO_2	15
2.3. Propiedades del polisorbato	17
2.4. Antecedentes del carbono como elemento dopante del TiO_2	18
2.5. El TiO_2 y C- TiO_2 como fotocatalizadores	19
2.6. Propiedades patógenas de los <i>Bacillus cereus</i>	19
2.7. La microscopía de transmisión y el TiO_2	20
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2	22
3.2. Evaluación de las propiedades ópticas.y estructurales del TiO_2 y C- TiO_2	27
3.2.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	27
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	27
3.3. Caracterizaciones morfológicas de TiO_2 y C- TiO_2	28
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.....	28

3.3.2. Análisis de Fisisorción de Nitrógeno	29
3.3.3. Dispersión de Luz Dinámica y Potencial Z	29
3.4. Análisis de las fases cristalinas del TiO_2 y C- TiO_2	30
3.4.1. Difracción de Rayos X	30
3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	31
3.4.3. Temogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido	31
3.4.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	32
3.5. Pruebas de degradación de contaminante de TiO_2 y C- TiO_2	33
3.5.1 Estandarización del inóculo	33
3.5.2. Prueba antibacteriana	33
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. Caracterizaciones ópticas de TiO_2 y C- TiO_2	35
4.1.1 Caracterización óptica por Espectroscopía Ultravioleta-Visible	35
4.1.2. Caracterización óptica por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	39
4.2. Caracterización morfológica y estructural de TiO_2 y C- TiO_2	42
4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido	42
4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	44
4.2.3. Difracción de Rayos X y Difracción de electrones	53
4.3. Propiedades texturales del TiO_2 y C- TiO_2	63
4.3.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno (BET)	63
4.3.2. Potencial Z	67
4.4. Propiedades fisicoquímicas	68
4.4.1. Temogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido	68

4.4.2. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X	73
4.5. Pruebas de degradación de contaminante de TiO ₂ y C-TiO ₂ sobre una cepa de <i>Bacillus Cereus</i>	81
4.6. Análisis de varianza de un diseño factorial 4x2	85
4.6.1. Validación de los supuestos del modelo	87
CAPITULO V. CONCLUSIONES	91
CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	93
REFERENCIAS	94
ANEXOS	104
Anexo 1	104
Anexo 2	104
Anexo 3	105
Anexo 4	106
Anexo 5	108
Anexo 6	110

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 2.1. Estructuras cristalinas del TiO_2 (Shejale et al., 2021).	16
Figura 2.2. Estructura química del polisorbato 80 (Nayak et al., 2012).	17
Figura 2.3. Cepa de <i>Bacillus cereus</i> utilizada en las pruebas antibacterianas de este trabajo (ATCC 11778), imagen propia.	20
Figura 3.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2	26
Figura 3.2. Sistema de reacción dinámico con y sin irradiación de luz visible. .	34
Figura 4.1. a) Espectros de absorción de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a 500 °C, b) espectros de absorción de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a 600 °C.	36
Figura 4.2. Extrapolación lineal de la energía de band gap del TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a, a) 500 °C. y b) 600 °C.	37
Figura 4.3. Distribución de la energía de band gap.	38
Figura 4.4. Espectros IR de las muestras precursoras de TiO_2 puro y C- TiO_2 . .	40
Figura 4.5. Espectros infrarrojos de los polvos de TiO_2 puro y C- TiO_2 sinterizadas a 500 °C y 600°C y acercamiento a la banda de absorción de óxidos metálicos.	41
Figura 4.6. a, b, c, d) Micrografías de TiO_2 con 0%, 5%, 10%, 20% de polisorbato respectivamente, sinterizadas a 500 °C, e, f, g, h) Micrografías de TiO_2 con 0%, 5%, 10%, 20% de polisorbato respectivamente, sinterizadas a 600 °C.	43
Figura 4.7. Mapeo atómico de los elementos presentes en el la muestra de C- TiO_2 con 5% de polisorbato y sinterizada a 500 °C.	45
Figura 4.8. Espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra 5-500 (C- TiO_2).	45
.....	46
Figura 4.9. Comparación por temperatura de sinterización de la composición elemental entre las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato (Tween 80).	48
Figura 4.10. Histograma de distribución de tamaño de partícula a) de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizado a 500 °C, b) de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizado a 600 °C.	48

Figura 4.11. Micrografías de a) TiO_2 sin polisorbato, b) C- TiO_2 5%, c) C- TiO_2 10% y d) C- TiO_2 al 20% V/V de Polisorbato, sinterizados a 500 °C.....	52
Figura 4.12. Micrografías de a) TiO_2 sin polisorbato, b) C- TiO_2 5%, c) C- TiO_2 10% y d) C- TiO_2 al 20% V/V de Polisorbato, sinterizados a 600 °C.....	53
Figura 4.13. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con tratamiento térmico a 500 °C.	55
Figura 4.14. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con tratamiento térmico a 600 °C.	56
Figura 4.15. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del TiO_2 y C- TiO_2 a) anatasa, b) rutilo.....	57
Figura 4.16. Patrón de difracción de electrones del TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a 500 °C, 600 °C, con 0%, 5, 10%, 20% de polisorbato.	58
Figura 4.17. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con tratamiento térmico a 500 °C y 600 °C.....	59
.....	60
Figura 4.18. Distribución de distancia inter planar para los planos a) (101) anatasa con comparativa entre DRX y HRTEM y b) (110) rutilo.....	60
Figura 4.19. Relación entre el porcentaje de fases y tamaño de cristal en función de la concentración de polisorbato a) anatasa, b) rutilo.....	62
Figura 4.20. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO_2 , TiO_2 5%, 10% y 20% de polisorbato sinterizados a 500 °C. b) Distribución de diámetro de poro.....	64
Figura 4.21. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO_2 , TiO_2 5%, 10% y 20% de polisorbato sinterizados a 600 °C. b) Distribución de tamaño de poro.....	66
Figura 4.22. a, c, e g) Termograma y primera derivada de xerogel precursor de TiO_2 y C- TiO_2 al 0%, 5 %, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, secado a 80 °C. b, d, f, h) Termograma y curva DSC del xerogel precursor de TiO_2 y C- TiO_2 al 0%, 5 %, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, secado a 80 °C.....	71

Figura 4.23. a) Termograma y primera derivada del polisorbato (Tween 80), b) termograma y diagrama DSC del polisorbato.	72
Figura 4.24. Espectros XPS del C1s de todas las muestras.	76
Figura 4.25. Espectros XPS del O1s de todas las muestras.	78
Figura 4.26. Espectros XPS del Ti 2p de todas las muestras.	80
Figura 4.27. a, b, c, d) Cultivo en placa de <i>Bacillus Cereus</i> para conteo de Unidades Formadoras de Colonias (UFC/ml) después del proceso de degradación con los polvos de TiO ₂ y C- TiO ₂ 5%, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, sinterizados a 600 °C. e) TiO ₂ , f, g, h) C- TiO ₂ 5%, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, sinterizados a 500 °C.	81
Figura 4.28. Cultivo en placa de <i>Bacillus cereus</i> para conteo de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) después del proceso de degradación con los polvos a) TiO ₂ 5% de polisorbato b) 10% de polisorbato, c) 20% de polisorbato, d) referencia de <i>Bacillus cereus</i> con presencia de turbulencia y sin TiO ₂	84
Figura 4.29. Gráfica de efectos principales.	86
Figura 4.30. Gráficas de efectos de interacción.	86
Figura 4.31. a) Gráfica residuales vs valores ajustados b) Gráfica de los residuales estandarizados vs muestras.	88
Figura 4.32. Gráfica de distribución de los residuales estandarizados.	88
Figura A1. a) Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ y C-TiO ₂ , b) Xerogeles de TiO ₂ y C-TiO ₂	104
Figura A2. a) Sistema de reacción dinámico irradiado con luz visible.	104
Figura A3. Síntesis de C-TiO ₂ (Au–pree et al., 2021).	105
Figura A4. Mapeo atómico de los elementos presentes en el TiO ₂ y C-TiO ₂ sinterizados a 500 °C, a) 0% polisorbato b) 5% polisorbato, c) 10% polisorbato, d) 20% polisorbato.	106
Figura A5. Mapeo atómico de los elementos presentes en el TiO ₂ y C-TiO ₂ sinterizados a 600 °C, a) 0% polisorbato b) 5% polisorbato, c) 10% polisorbato, d) 20% polisorbato.	107

Tabla 2.1. Características estructurales del TiO_2	16
Tabla 3.1. Diseño de experimentos Factorial 4X2.....	23
Tabla 3.3. Relación de reactivos precursores del TiO_2 y C- TiO_2 utilizados por experimento.	24
Tabla 4.1. Composición elemental en porciento masa y porciento mol de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2	47
Tabla 4.2. Tamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer con datos obtenidos por difracción de rayos X de TiO_2 y C- TiO_2 a 500 °C y 600 °C.....	50
Tabla 4.3. Distancias interplanares para el plano (101) de la anatasa y parámetros de red de TiO_2 y C- TiO_2	61
Tabla 4.4. Distancias interplanares para el plano (110) del rutilo y parámetros de red de TiO_2 y C- TiO_2	62
Tabla 4.5 Potencial Z de TiO_2 y C- TiO_2	67
Tabla 4.6 Porcentajes atómicos de enlaces del carbono presentes en el TiO_2 y C- TiO_2	75
Tabla 4.7. Conteo en placa de UFC/ml de <i>Bacillus cereus</i> post tratamiento con los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 a 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato a 500 °C sometidos a irradiación de luz visible.....	82
Tabla 4.8. Conteo en placa de UFC/ml de <i>Bacillus cereus</i> post tratamiento con los polvos de C- TiO_2 a 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato a 500 °C sin irradiación de luz.	82
Tabla 4.9. Conteo en placa de UFC/ml de <i>Bacillus Cereus</i> post tratamiento con aireación continua y sin TiO_2	84

RESUMEN

Polvos de TiO_2 y C-TiO_2 fueron sintetizados por la vía de sol-gel, considerando como variables de control los factores: temperatura de sinterización con dos niveles, 500 °C y 600 °C y concentración de polisorbato con cuatro niveles, 0 %, 5 %, 10 % y 20 %. Las muestras sintetizadas se estudiaron por medio de Espectroscopía Ultravioleta-Visible y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier para analizar sus propiedades ópticas. Se utilizó Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Barrido para el análisis estructural y morfológico de los materiales. Además, se realizaron análisis de Fisisorción de Nitrógeno, Calorimetría Diferencial de Barrido y Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X para determinar el área específica, las temperaturas de transición de fases y las energías de enlace respectivamente. Y su capacidad antibacteriana fue evaluada empleando una cepa aislada de *Bacillus Cereus* en sistema acuoso. Se encontró que los polvos sintetizados que tuvieron efecto antibacteriano fueron los que contienen 5 %, 10 % y 20 % de polisorbato y que fueron sinterizados a 500 °C, estos polvos tienen un band gap de 2.89 eV, 2.94 eV y 2.95 eV respectivamente. No presentan compuestos residuales derivados de la síntesis y cuentan con una estructura cristalina tetragonal con un porcentaje en peso de la fase anatasa de 63.10 %, 91.40 % y 94.20 % respectivamente y para la fase rutilo 36.90 %, 8.60 % y 5.80 % con un tamaño de cristal entre los 12 nm a los 29 nm obteniendo un área de 36.31 m²/g, 51.95 m²/g, y 57.16 m²/g. Por otra parte, se encontró que estos materiales tienen una temperatura de cristalización ascendente de 334 °C, 339 °C, y 351 °C. Y de acuerdo al análisis espectroscopía fotelectrónica todos presentan dopaje de átomos de carbono. La evaluación antibacteriana mostró que la muestra que presentaron mayor efecto es la que corresponde a C-TiO_2 con 5% de polisorbato al reportarse una disminución de UFC/ml del 4.6×10^3 UFC/ml a 2×10^2 UFC/ml en un tiempo de 120 minutos de exposición.

ABSTRACT

TiO₂ and C-TiO₂ powders were synthesized by the sol-gel route, considering as control variables the factors: sintering temperature with two levels, 500 °C and 600 °C and polysorbate concentration with four levels, 0 %, 5 %, 10 % and 20 %. The synthesized samples were studied by Ultraviolet-Visible Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy to analyze their optical properties. X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Scanning Electron Microscopy were used for structural and morphological analysis of the materials. In addition, Nitrogen Fisisorption, Differential Scanning Calorimetry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy analyses were performed to determine the specific area, phase transition temperatures and binding energies respectively. And their antibacterial capacity was evaluated using an isolated strain of *Bacillus Cereus* in aqueous system. It was found that the synthesized powders that had antibacterial effect were those containing 5 %, 10 % and 20 % polysorbate and sintered at 500 °C, these powders have a band gap of 2.89 eV, 2.94 eV and 2.95 eV respectively. They do not present residual compounds derived from the synthesis and have a tetragonal crystalline structure with a weight percentage of the anatase phase of 63.10 %, 91.40 % and 94.20 % respectively and for the rutile phase 36.90 %, 8.60 % and 5.80 % with a crystal size from 12 nm to 29 nm obtaining an area of 36.31 m²/g, 51.95 m²/g, and 57.16 m²/g. On the other hand, it was found that these materials have an upward crystallization temperature of 334 °C, 339 °C, and 351 °C. And according to the photoelectron spectroscopy analysis they all present doping of carbon atoms. The antibacterial evaluation showed that the sample that presented the greatest effect was the one corresponding to C-TiO₂ with 5% polysorbate, reporting a decrease in CFU/ml from 4.6x10³ CFU/ml to 2x10² CFU/ml in a time of 120 minutes of exposure.

Palabras clave

TiO₂, C-TiO₂, antibacteriano, *Bacillus cereus*, área específica.

GLOSARIO

TTIP- Tetraisopropóxido de Titanio.

AAG- Ácido Acético Glacial.

HRTEM- High Resolution Transmission Electron Microscopy.

SEM- Scattering Electron Microscopy.

FESEM- Field Emission Scattering Electron Microscopy.

XDR- X Ray Diffraction.

XPS- X Photoelectronic Spectroscopy.

BET- Brunauer, Emmet y Teller.

TGA- Thermogravimetric Analysis.

DLS- Dynamic Light Scattering.

DSC- Differential Scanning Calorimetry.

EDS- Energy Dispersive Spectroscopy.

ICDD- International Center From Diffraction Data.

ATCC- American Type Culture Collection.

UFC/ml- Unidades Formadoras de Colonias por mililitro.

B. Cereus- *Bacillus cereus*.

OMS- Organización Mundial de la Salud.

WHO World Health Organization.

E.Coli- Escherichia Coli.

SEMARNAT- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

CONAGUA- Comisión Nacional del Agua.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Un problema común que sigue afectando la calidad del agua dulce disponible para consumo humano es la descarga de grandes volúmenes de agua residuales no tratadas que afecta la capacidad de dilución y la autodepuración se ve disminuida, lo que restringe aún más la disponibilidad de este recurso que cada día es más escaso.

Los contaminantes orgánicos biológicos como bacterias, hongos y levaduras impactan la calidad del agua y son eliminados por un proceso de oxidación química con cloro u ozono. El problema del uso del cloro para la desinfección de aguas residuales, es la formación de compuestos organoclorados con propiedades cancerígenas y mutagénicas como los triclorometanos generados como subproductos de reacciones en presencia de materia orgánica. Por otro lado, los procesos realizados con ozono, aunque no generan subproductos, suelen tener costos muy elevados ya que emplean energía eléctrica en el proceso (Lee and Park, 2013; Pagaza, 2009).

Para obtener un método de tratamiento de agua que resulte efectivo, debe tomar en cuenta, que una gran cantidad de contaminantes en el agua debe ser removida de manera económica en condiciones de temperatura y presión atmosférica. De esta forma, se eliminan los costos de calentamiento-enfriamiento o presurizado del sistema, además de considerar los efectos colaterales y secundarios al medio ambiente y a las personas. El tratamiento de las aguas residuales mejora la calidad de las aguas naturales en las zonas donde son vertidas, ya que, dependiendo del proceso aplicado, es posible la remoción de material orgánico, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos, metales pesados, entre otros contaminantes.

En ese sentido, los nanomateriales están probados como una alternativa para el control de los microorganismos patógenos en diferentes áreas de investigación.

teniendo aplicaciones desde el sector industrial hasta el de la salud en la lucha contra la proliferación de enfermedades infecciosas (Arzate Quintana, 2016).

Un nanomaterial altamente estudiado es el TiO_2 debido a sus propiedades como fotocatalizador heterogéneo, que le permite ser utilizado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos y microorganismos patógenos, debido a su bajo costo, alta efectividad y nula toxicidad. El mecanismo de reacción que involucra fenómenos de separación de cargas fotoinducidas que ocurren en su superficie y las especies oxidantes con muy alta reactividad ocasionan la inactivación microbiana y mineralización orgánica sin generar contaminación secundaria. Además, existen reportes previos de mejoras en la eficiencia de foto respuesta y degradación de contaminantes orgánicos del C- TiO_2 sobre el TiO_2 , estas mejoras se asocian a las modificaciones en la microestructura, generación de vacancias y cambios en sus propiedades ópticas, parámetros que impactan directamente en la eficiencia de fotodegradación.

Con base en este contexto, este trabajo se basó en el estudio de nanopartículas TiO_2 y C- TiO_2 sintetizadas por el método de sol gel, enfocándose principalmente en el análisis de los posibles cambios microestructurales de las nanopartículas de TiO_2 al ser dopadas con carbono, que permitirán modificar sus propiedades estructurales y mejorar la capacidad de fotorespuesta a la luz brindándole propiedades antibacterianas para ser usado en un mecanismo de descontaminación de agua residual y, por lo tanto, comprender la interrelación de la microestructura con la capacidad biocida sobre compuestos orgánicos biológicos.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Contaminación del agua.

La falta de acceso al agua potable el saneamiento y la higiene, es un problema que sigue afectando a miles de millones de personas alrededor del mundo según la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés). 1 de cada 3 personas en el mundo carece de acceso al agua limpia, lo que se traduce en que, cerca de 2,200 millones de personas no tienen acceso a servicios agua potable gestionados de manera segura, 4,200 millones de personas no cuentan con servicios de saneamiento gestionados de manera segura y alrededor de 3,000 millones de personas no cuentan con instalaciones para el lavado de manos (OMS, 2019). Aunque, según el informe del Programa Conjunto de Monitoreo “Progresos en materia de agua potable, saneamiento e higiene: Atención especial a las desigualdades, 2000-2017”, existe un avance en la obtención al acceso universal al agua básica, este progreso no logra ser suficiente si el agua no está limpia o no es segura para beber.

La disponibilidad y calidad del agua dulce en México, proveniente principalmente de los ríos es de gran relevancia para el desarrollo a nivel regional y nacional. Sin embargo, existen graves problemas en este sector desde hace más de una década. En el año 2006 el 74 % de los ríos tenían algún grado de contaminación (Ibarrarán Viniegra et al., 2017). El alto porcentaje de ríos contaminados es consecuencia de que en México solo se trata alrededor del 20 % de las aguas residuales derivadas de las descargar industriales y urbanas. Esto reduce considerablemente la disponibilidad de agua limpia, siendo aún más alarmante el hecho de que de 140 m³/s que eran reutilizados, solo 20 m³/s eran sometidos a un proceso de tratamiento (Jiménez, 2007). Para el 2016 aproximadamente el 8 % de las descargas de aguas residuales no en fuentes superficiales no eran controladas (Mendoza-Espinosa, 2019). En el año 2021 alrededor del 70 % del agua superficial en México tenía entraba dentro del rango de agua contaminada.

para coliformes fecales, y cerca del 60 % para *E. Coli*, de acuerdo al semáforo de SEMARNAT (CONAGUA, 2023a).

En el caso de Tabasco, está ubicado en una planicie que desemboca una importante red hidrológica de agua dulce, lo que deriva a que este recurso para el sostenimiento de la vida cotidiana de sus habitantes y la industria se encuentra en abundancia en el estado. Sin embargo, no está exento de padecer los problemas relacionados con la crisis actual del agua, como la contaminación generada por la filtración a los mantos acuíferos de pesticidas y fertilizantes utilizados en la industria agrícola, por los derrames de hidrocarburos debido a la industria petrolera, las aguas residuales no tratadas vertidas directamente en los ríos, y en un futuro cercano, el escaso acceso al agua que actualmente está afectando otras regiones del país y del mundo. El territorio tabasqueño forma parte de la cuenca del río Grijalva-Usumacinta, que tiene un escurrimiento medio superficial de 124,477 hm³ al año, siendo la región con mayor disponibilidad de agua dulce renovable con 147,195 hm³ al año (Ibarrarán Viniegra et al., 2017). Adicionalmente, cuenta con la mayor precipitación pluvial anual normal de 1846.5 mm al año (Ramos-Herrera et al., 2012). Aunque cuenta con agua dulce en abundancia y se encuentra entre las zonas de menor riesgo en la disminución de cantidad de agua por habitantes proyectada a 2030, no hay garantía de que el suministro de agua potable cumpla con los requerimientos de calidad del agua necesaria para su distribución en la región, debido a que la mitad de los puntos de disposición de agua para suministro municipal y uso en la industria agrícola están contaminados y no son aptos para su uso. En el 2020, se censaron 139 puntos de aguas superficiales, de las cuales se encontró que 30 sobrepasan los límites permitidos de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), 9 están por encima de los límites permitidos de DQO (Demanda Química de Oxígeno) y 88 puntos exceden los niveles permitidos para garantizar la calidad del agua con respecto a coliformes fecales y bacterias patógenas para el ser humano (Comisión Nacional del Agua, 2023b). Esto representa un problema de salud pública para los habitantes de Tabasco, estado con importante desarrollo

57 agroindustrial que utiliza el agua de los ríos para el riego de los cultivos, donde la industria de la caña, piña, plátano y cacao son de gran relevancia en el desarrollo económico y en los hábitos alimenticios de la entidad.

2.2. Características estructurales del TiO_2

11 El TiO_2 es uno de los óxidos de mayor abundancia en la superficie terrestre y se encuentra de manera natural en tres distintos tipos de estructuras cristalinas; anatasa, rutilo y brookita, estas estructuras son estables en el ambiente a bajas presiones y, aunque se ha reportado que el rutilo es la estructura más estable en bulk debido a su grupo espacial cuadrático, estudios relacionados reportan que el TiO_2 en fase de anatasa con tamaños de partícula de 10-20 nm se convierte en la fase más estable termodinámicamente debido a la pequeña cantidad de energía superficial. Las tres estructuras están construidas por poliedros unidos formando un octaedro (Shejale et al., 2021; Zhang and Banfield, 2014; Kubacka et al., 2012). La anatasa se caracteriza por tener una estructura tetragonal. En esta estructura se comparten bloques estructurales extendidos y contienen cadenas de octaedros que comparten el borde en una sola orientación. El rutilo consta también de una estructura tetragonal y las cadenas de octaedros ocurren en dos orientaciones. La brookita a diferencia del rutilo y la anatasa, tiene una estructura cristalina ortorrómbica. Los datos estructurales se enlistan en la **Tabla 2.1**. La variación en los valores de estos parámetros afecta el volumen de la celda unitaria y por lo tanto el tamaño de la partícula debido a la compresión o expansión de los planos cristalinos. El TiO_2 de tamaño nanométrico tiene mayor capacidad oxidativa comparado con partículas de TiO_2 de mayor tamaño, por lo que el control del tamaño de las partículas mediante la modificación de parámetros de síntesis y tratamientos térmicos es relevante. Además (Banerjee et al., 2014), reportaron que no todos los pares electrón-hueco participan de manera efectiva en reacciones de oxido-reducción en la superficie del TiO_2 , sino también, a mecanismos de atrapado, relajación y recombinación de los pares

4

4

electrón-hueco. Estos mismos pueden ocurrir en las trampas, que se han considerado constituidas por defectos cristalinos o por impurezas del material.

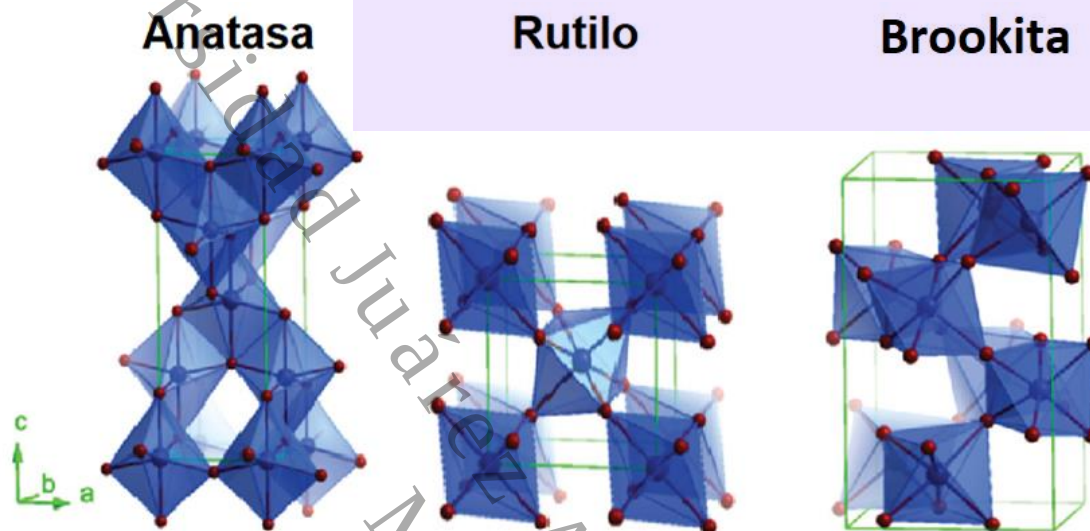


Figura 2.1. Estructuras cristalinas del TiO_2 (Shejale et al., 2021).

Tabla 2.1. Características estructurales del TiO_2 .

Propiedades	Fase cristalina		
	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura del cristal	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Grupo espacial	I41/amd	P42/mnm	Pbca
a (Å)/ α (°)	3.78 / 90	4.59 / 90	9.18 / 90
b (Å)/ β (°)	3.78 / 90	4.59 / 90	5.44 / 90
c (Å)/ γ (°)	9.51 / 90	2.95 / 90	5.14 / 90
Volumen celda unitaria ($1/\text{\AA}^3$)	0.02936	0.03203	0.03108
Energía de banda prohibida (eV)	3.4	3.0	1.9
Poliedros por celda unitaria	4	2	8

2.3. Propiedades del polisorbato

El polisorbato 80 también llamado Tween 80, forma parte de los materiales poliméricos no iónicos con propiedades surfactantes usados en la industria para la estabilización de soluciones con materiales agregados. Este polímero está compuesto por macromoléculas en cadenas de ésteres ácidos formadas en una distribución heterogénea de Polioxietilen 20 sorbitan monoestearato compuesta de 20 unidades de polioxietileno. Su fórmula química es $C_{64}H_{124}O_{26}$, tiene un peso molecular de 1309.7 g/mol y una densidad de 1,06-1,09 g/ml (Schwartzberg and Navari, 2018). La estructura química se esquematiza en la **Figura 2.2** donde $a+b+c+d=20$ y R representa el radical $(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO$.

La relevancia de su uso, se da por el balance hidrófilo-lipófilo y por su superficie activa de alta eficiencia a bajas concentraciones. Se ha reportado que la adición de surfactantes a la síntesis de TiO_2 puede modificar las propiedades fisicoquímicas, el área superficial, la morfología y tamaño, su uniformidad y distribución, cristalinidad y fases cristalinas, su fotoactividad, etc (Ziental et al., 2020). Este surfactante actúa como un dispersante espaciador en las partículas de TiO_2 durante su crecimiento siendo un factor que tiene efectos sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas de TiO_2 . Estas modificaciones en la morfología, resultan en cambios en el área específica de las nanopartículas que afecta la capacidad del material de adsorber los compuestos orgánicos y su capacidad de degradación (Anderson and Binions, 2014).

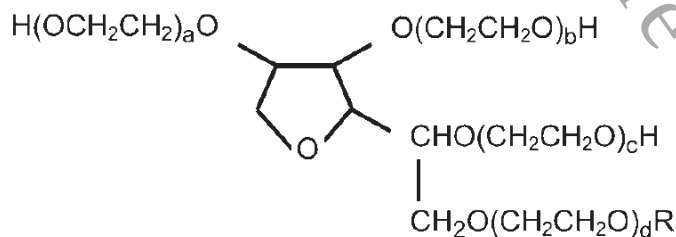


Figura 2.2. Estructura química del polisorbato 80 (Nayak et al., 2012).

2.4. Antecedentes del carbono como elemento dopante del TiO₂

Mediante la técnica de HRTEM se ha demostrado que utilizando la síntesis por el proceso de sol-gel no se forman sistemas nanocompuestos de TiO₂ y carbón, sino, más bien nanopartículas dopadas con carbono (Ibrahim et al., 2019) y que la impurificación con átomos de carbono, le confiere mayor cristalinidad al TiO₂ al presentar intensidades mayores en difracción de electrones para el plano (101) con 0.335 nm de distancia interplanar correspondiente a la anatasa. Siendo esta estructura la más común en la síntesis química de sol-gel, además de que se ha mejorado la dispersión de tamaño, disminuyendo la agregación de las nanopartículas de TiO₂ (Yang et al., 2015). Esto se traduce en cambios del área superficial del TiO₂ que puede llegar a afectar los proceso fotocatalíticos. (Banfield and Zhang, 2001). También existen relajamientos en la estructura del TiO₂ dopado con carbono, debido al acercamiento de los átomos de C y O mejorando su interacción inicial (Lu et al., 2012). Se encontró que la estructura resultante muestra un carácter de acoplamiento para los átomos de C y O. El C y el O se desplazan de sus sitios originales en 0,779 Å y 0,774 Å respectivamente, lo que hace que la distancia entre ellos cambie de 2,745 Å a 1,386 Å. Los tamaños de partícula promedios encontrados van desde 5 nm hasta 15 nm, con una disminución en el tamaño de las partículas dopadas con carbono. Con un estudio por XPS, se encontró que existen átomos de carbono en los intersticios de la red cristalina que amplían el rango de foto respuesta a 700 nm (Li et al., 2011). De igual forma, se han encontrado átomos de carbono sustituyendo átomos de oxígeno (Wu et al., 2013) y átomos de titanio (Zhang et al., 2018), generando además vacancias de oxígeno. El carbono dopado forma un nivel de energía de dopaje por encima de la banda de valencia del TiO₂ a consecuencia de las nuevas vacancias y superposición de los orbitales 2p del oxígeno, lo que reduce la banda prohibida. Esto da como resultado la generación de más pares de electrones y huecos y una alta absorción de luz visible mejorado su capacidad fotocatalítica (Wang and Lewis, 2005).

2.5. El TiO_2 y C- TiO_2 como fotocatalizadores

La fotocatálisis promovida por el TiO_2 es un fenómeno de separación de cargas foto-inducidas que ocurren en la superficie de la microestructura, donde especies oxidantes reactivas generan la inactivación y mineralización de compuestos orgánicos. Durante la reacción fotocatalítica son producidos, tanto el radical hidroxilo ($\text{OH}^\cdot$) como el superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que oxidan la materia orgánica a CO_2 y H_2O . De esta forma, se degradan sustancias tóxicas bioresistentes en aguas residuales. La energía de banda prohibida del TiO_2 para las fases cristalinas más comunes, anatasa y rutilo, se reporta en el rango de 3.2 eV y 3.0 eV respectivamente, las diferencias en las estructuras reticulares de la anatasa y el rutilo provocan diferentes densidades y estructuras en sus bandas electrónicas, lo que lleva a diferentes energías de banda prohibida (Ma et al., 2014), limitando a que solo con la irradiación de una longitud de onda inferior a los 400 nm puede generar una fotoreacción. De esta manera cuando los catalizadores de TiO_2 suspendidos en agua son irradiados con luz ultravioleta (UV), los electrones fotoinducidos en la banda de conducción participan en los procesos de reducción que reaccionan con el oxígeno disuelto en el agua, para producir radicales aniónicos superóxidos. Mientras que los orificios en la banda de valencia, se difunden a través del TiO_2 reaccionando con las moléculas de agua adsorbidas, formando iones hidroxilos, que es una de las principales especies activas durante la reacción de oxidación fotocatalítica. De ahí que Cheng and Selloni, (2009) ha reportado un mayor desempeño fotocatalítico de la fase anatasa que de la fase rutilo.

2.6. Propiedades patógenas de los *Bacillus cereus*

Los *bacillus cereus* (Figura 2.3) son bacterias gram (+), formadoras de esporas altamente resistentes a la presión, anaeróbicas facultativas y patógenas para el ser humano. Ocasionan riesgos a la salud al encontrarse presentes en alimentos, agua dulce, agua de mar, aguas residuales provenientes de la industria alimentaria. Caso particular los ingenios azucareros, ya que estas aguas son

vertidas a los afluentes de agua; como ríos, drenes, lagunas, pozos de agua, etc. (Prieto-Barajas et al., 2018), (Córdova-Bautista et al., 2020).

Además, forman biopelículas de alta adherencia a las superficies. Esta bacteria es causante de enfermedades gastrointestinales además de otras infecciones, como del tracto respiratorio, nosocomiales, oculares, del sistema nervioso central, del tracto urinario, patologías cutáneas, endocarditis y osteomielitis. Por lo que se hace necesario degradar a este patógeno, por los efectos adversos y secundarios que ocasiona al provocar infecciones localizadas o sistémicas comprometiendo el sistema inmunológico y vulnerando a los seres vivos afectados (Gálvez Martínez, 2020) (Kim et al., 2021).

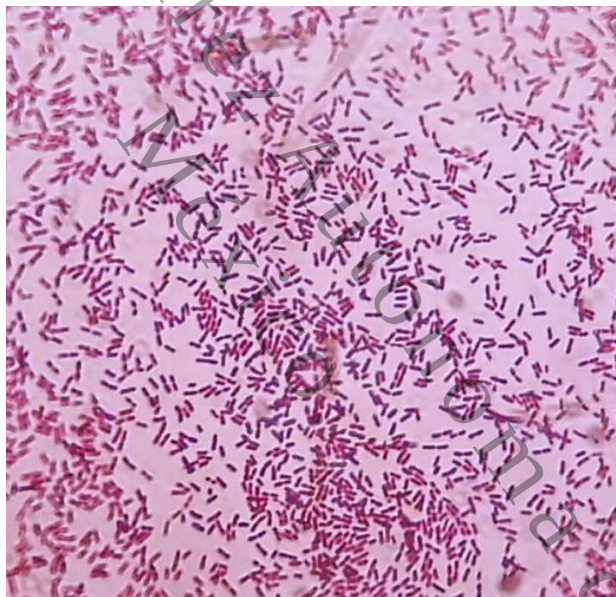


Figura 2.3. Cepa de *Bacillus cereus* utilizada en las pruebas antibacterianas de este trabajo (ATCC 11778), imagen propia.

2.7. La microscopía de transmisión y el TiO_2

La Microscopía Electrónica de Transmisión, y la Microscopía Electrónica de Transmisión de Ultra Alta Resolución, es una herramienta versátil para la caracterización microestructural del TiO_2 , al adentrarse de forma visual en las profundidades del arreglo atómico de este semiconductor. De tal manera que se

han hecho caracterizaciones morfológicas, estructurales, de análisis elemental, de niveles energéticos de enlace, todo esto en una misma sección de la muestra. Mediante un análisis básico STEM (Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido, por sus siglas en inglés) y se analiza la morfología, distribución y tamaño de partícula del TiO_2 . Por otra parte, el análisis de Difracción de Electrones de Área Selecta SADIF, provee de información relevante para el análisis de fases del TiO_2 , en partículas de manera puntual. Con el análisis EDS (Espectroscopía Dispersiva de Energía, por sus siglas en inglés), se mapea de manera directa el TiO_2 y se reporta la distribución elemental de los átomos de Ti, O y los elementos dopantes, con datos de las proporciones porcentuales de cada elemento. En cuanto al análisis EELS (Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones, por sus siglas en inglés), éste ayuda a dilucidar los estados de oxidación presentes en los elementos que conforman las nanopartículas y así saber si solo están adheridos a la estructura o hay alguna interacción electrónica. De igual forma un análisis VEELS permite determinar las propiedades ópticas. En este sentido se han calculado los valores de la banda prohibida del TiO_2 a niveles de nanoescala (Anjum et al., 2016). Mientras que con la técnica de HRTEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, por sus siglas en inglés) se observan de manera directa las heterouniones entre partículas, los defectos estructurales, la orientación preferencial y los planos cristalinos de las nanopartículas de TiO_2 (Yu et al., 2014).

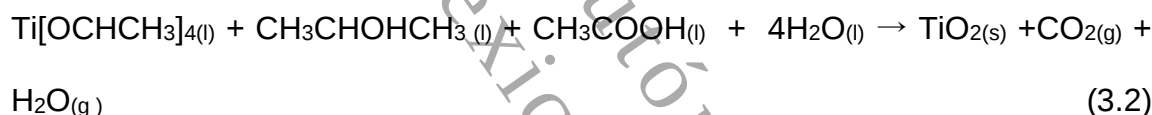
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2 obtenidas fueron sintetizadas por el método de sol-gel y sometidas a tratamientos térmicos de sinterización.

3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2

La síntesis de nanopartículas de óxido de titanio sin polisorbato (TiO_2) y óxido de titanio con polisorbato (C- TiO_2) fue realizada utilizando como reactivos precursores tetraisopropóxido de titanio (IV), alcohol isopropílico, ácido acético y polisorbato (Tween 80) (Gutiérrez and Castellanos, 2011). (Hassan et al., 2014).

La reacción de hidrólisis se describe en las ecuaciones 3.1 y 3.2.



Donde **M** es el metal de transición (Ti) y **R** el grupo alcóxido. El agua de la hidrólisis se forma como subproducto y también es obtenida del ambiente y del alcohol.

Para el caso de la síntesis con polisorbato, se ha reportado el mismo mecanismo de interacción entre los reactivos precursores, pero con la inserción en los intersticios de la red del TiOH de los átomos de carbono dopante proveniente del polisorbato, dicha interacción se representa en la **Figura A3 (Anexo 3)** (Au-pree et al., 2021).

Las síntesis de los materiales se realizó utilizando un diseño de experimentos factorial de 4x2, el cual se describe a en la **Tabla 3.1**. Los resultados del diseño se incluyen en el **Anexo 6**.

Las variables de control fueron la temperatura y la concentración de polisorbato, con base a que la temperatura tiene un papel relevante en los cambios de composición de fase, grado de cristalinidad, forma y tamaño de las nanopartículas, propiedades ópticas, factores que intervienen directamente en la capacidad de degradación del TiO_2 . En este sentido, se manejaron tres niveles de concentración de polisorbato y un punto de referencia, con la finalidad de estudiar los efectos sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas debido a que este polímero actúa sobre la estabilidad de la solución precursora de TiO_2 afectando directamente la morfología de las nanopartículas (Velardi et al., 2020), (Anderson and Binions, 2014).

Tabla 3.1. Diseño de experimentos Factorial 4X2.

Temperatura de sinterización °C	Concentraciones %V/V de polisorbato.			
	$C_0=0\%$ BLANCO	$C_1=5\%$,	$C_2=10\%$,	$C_4=20\%$,
500	C_{01}	C_{11}	C_{21}	C_{41}
600	C_{02}	C_{12}	C_{22}	C_{42}

La solución de referencia se realizó utilizando 3.7 ml de tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP), 24.67 ml de alcohol isopropílico (2-propanol) y 1.85 ml de ácido acético glacial (AAG). La pureza y marca de los reactivos se enlista en la **Tabla 3.2**. Los reactivos fueron mezclados en proporciones para de obtener de manera estequiométrica 1 g de TiO_2 teniendo en cuenta la relación estequiométrica 1:1 para el precursor de titanio y el TiO_2 formado. Las tres soluciones restantes para cada temperatura se prepararon utilizando los volúmenes de referencia anteriores y se agregó a cada una 1.59 ml, 3.36 ml y 7.55 ml de Tween 80 respectivamente, para formar soluciones de 5%, 10% y 20% volumen-volumen de polisorbato. En **Tabla 3.3** se describen las cantidades utilizadas en volumen para las 8 soluciones preparadas y las etiquetas asignadas a cada material que se utilizaron a lo largo de este trabajo.

Tabla 3.2. Reactivos utilizados en la síntesis sol-gel.

Reactivo	Marca	Pureza (%)	Fórmula molecular
Tetraisopropóxido de titanio (IV)	Sigma Aldrich	99.5	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Alcohol isopropílico	J. T. Baker	99.9	C_3H_8O
Ácido acético	Meyer	99.7	$C_2H_4O_2$
Polisorbato 80	Sigma Aldrich	No disponible	$C_{64}H_{124}O_{26}$

Tabla 3.3. Relación de reactivos precursores del TiO_2 y C- TiO_2 utilizados por experimento.

Temperatura de sinterización °C	Etiqueta	Tween 80 (ml)/ % Volumen	TTIP (ml)	2-Propanol (ml)	AAG (ml)	V _{Total} (ml)
500	0-500	0/0	3.7	24.67	1.85	30.22
	5-500	1.59 / 5				31.81
	10-500	3.36 / 10				33.57
	20-500	7.55 / 20				37.77
600	0-600	0 / 0	3.7	24.67	1.85	30.22
	5-600	1.59 / 5				31.81
	10-600	3.36 / 10				33.57
	20-600	7.55 / 20				37.77

Para realizar la solución precursora de las nanopartículas de TiO_2 , el tetraisopropóxido de titanio fue agregado al alcohol isopropílico a temperatura ambiente en agitación lenta. Posteriormente, se adicionó lentamente gota a gota el ácido acético glacial manteniendo la agitación hasta homogenizar. Por otro lado, para la obtención de las soluciones precursoras de C- TiO_2 se repitieron los pasos anteriores y al finalizar se adicionó el polisorbato en agitación lenta. Las soluciones obtenidas se llevaron a reacción utilizando un equipo de agitación múltiple con ocho agitadores con la finalidad de mantener constantes las variables de agitación, presión, humedad y temperatura, al ser agitadas a

80

4

velocidad constante de manera simultánea como se muestra en la **Figura A1** en el **Anexo 1**. Al finalizar la reacción las soluciones fueron introducidas en un horno de secado de convección forzada durante 30 minutos a 80 °C, donde se obtuvo el xerogel. A continuación, las soluciones fueron divididas en dos grupos para someterlas a tratamiento térmico a 500 °C y 600 °C durante 1 hora. (Negi et al., 2021) (Hassan et al., 2014). Los materiales obtenidos se molieron con un mortero de ágata con pistilo durante dos minutos para la obtención de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 . La **Figura 3.1** muestra el desarrollo del proceso para la obtención de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 .

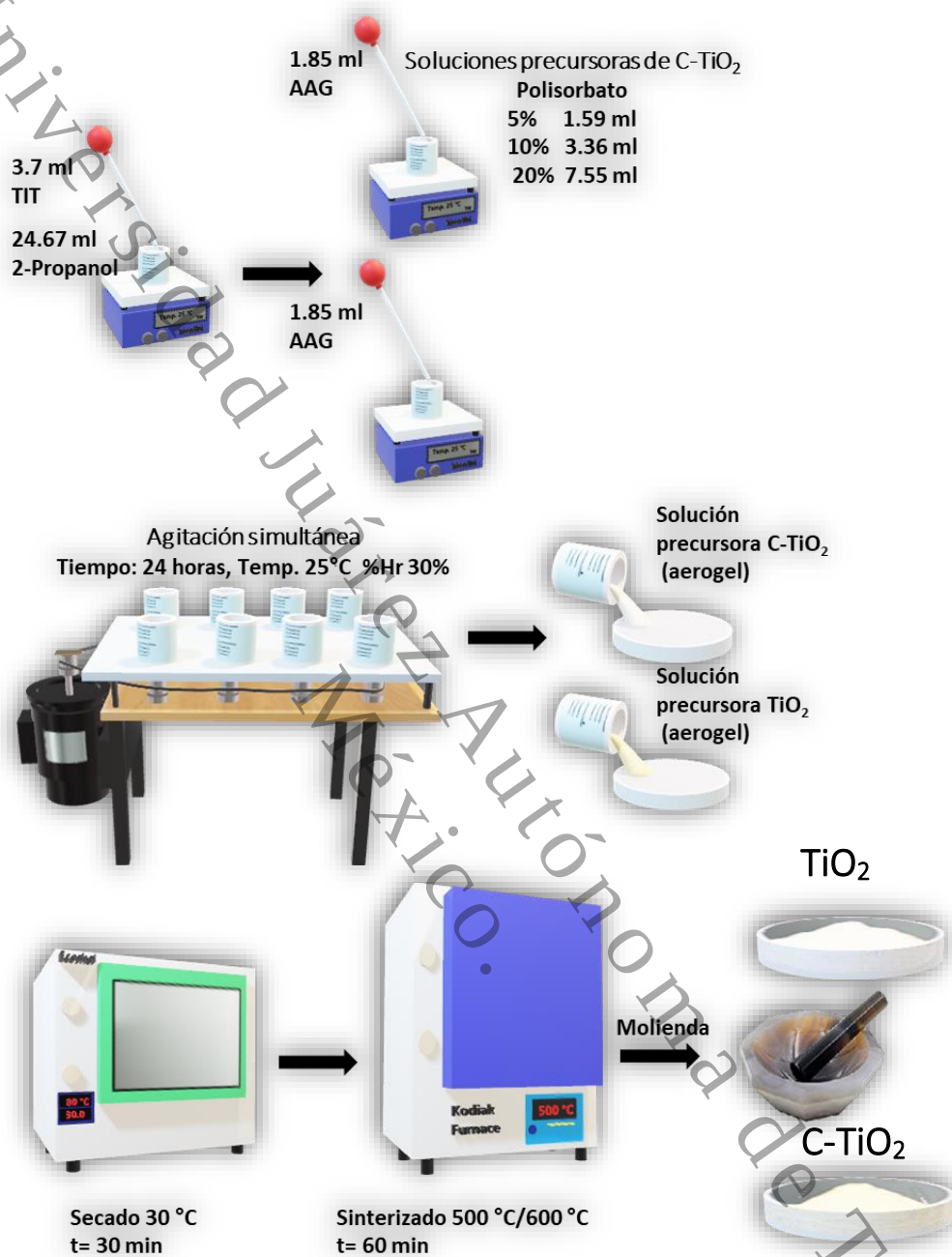


Figura 3.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y C-TiO_2 .

3.2. Evaluación de las propiedades ópticas y estructurales del TiO₂ y C-TiO₂

3.2.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La identificación de las propiedades ópticas de los materiales, tales como la reflectancia y la energía de banda prohibida (Band gap) fueron determinadas mediante los análisis de espectroscopía ultravioleta visible de los polvos de TiO₂ y C-TiO₂. Se utilizó el rango de longitud de onda de 300 nm a 800 nm en modo de reflectancia para realizar las mediciones, para estos análisis se utilizó un espectrofotómetro con esfera integradora para el análisis de polvos, marca Shimadzu modelo Uv-Vis 2600 mediante el método de reflectancia difusa. Los valores de la banda de energía prohibida se calcularon utilizando la extrapolación lineal basada en la función modificada de Kubelka Munk (ecuación 3.4) en transiciones indirectas del TiO₂ versus la energía del fonón, como se describe en la ecuación 3.3 (López and Gómez, 2012).

$$(F(R) \cdot h\nu)^n \text{ vs } h\nu \quad (3.3)$$

Donde

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.4)$$

En donde $F(R)$ es la función modificada de Kubelka Munk, R son los valores de reflectancia, $h\nu$ es la energía del fonón y $n = \frac{1}{2}$.

3.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La caracterización óptica por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para la identificación de los grupos funcionales presentes en los polvos sintetizados y se realizó empleando un espectrómetro FTIR marca Thermo Scientific modelo Nicolet IS50 empleando el módulo de ATR acoplado, en un rango de medición de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Se analizaron polvos de las muestras TiO₂ puro y C-TiO₂ sin tratamiento térmico de sinterización y tratadas a 500 °C y 600 °C.

3.3. Caracterizaciones morfológicas de TiO_2 y C- TiO_2

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

El análisis de morfología de los polvos obtenidos se realizó mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, siglas en inglés). La morfología superficial de los polvos se analizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Tescan Modelo Mira3 operado a 3 KeV de voltaje de aceleración. Un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM-2100 con filamento de LaB_6 Y 200 KV de voltaje de operación y un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol modelo JEM-2200Fs + Cs de emisión de campo con corrector de aberración esférica en modo STEM y 200 KV fueron utilizados con la finalidad de analizar la morfología a nivel nanométrico y realizar un análisis de distribución elemental. El análisis elemental por Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDS, siglas en inglés) se realizó con la ayuda de un detector de rayos X marca Oxford acoplado al microscopio JEM-2200Fs + Cs.

Para el análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta Resolución (HRTEM, siglas en inglés) una pequeña cantidad de los polvos de óxido de titanio fueron dispersados en 2 ml de alcohol isopropílico grado reactivo de 99.999% de pureza formando una solución coloidal. A continuación, fueron sometidos a un proceso de dispersión en un baño ultrasónico de tina durante 10 min. Para realizar el montaje de las muestras se dejó caer una gota de cada solución dispersada, en rejillas de cobre de 3.05 mm de diámetro con recubrimiento de carbono tipo lacey de 5 nm de espesor, secadas a 50 °C durante 30 minutos. Los análisis se realizaron bajo el modo TEM y modo STEM de campo claro y campo oscuro.

3.3.2. Análisis de Fisisorción de Nitrógeno

El estudio de las propiedades texturales y morfológicas de área específica y distribución de diámetro de poro se realizó usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) respectivamente mediante el análisis de isothermas de absorción de gas. Este análisis fue realizado en un equipo de fisisorción de nitrógeno (N₂) marca Quantachron modelo Autosorb 3B iQ con software ASiQwin versión 5.0, empleando una temperatura de procesamiento de 77 K y de desgasificación de 573 °C. Todas las muestras fueron trituradas bajo las mismas condiciones en un mortero de ágata durante 2 minutos antes de ser sometidas al análisis.

3.3.3. Dispersión de Luz Dinámica y Potencial Z

Para obtener el diámetro de partícula aparente relativo en condiciones dinámicas y el potencial eléctrico superficial, los polvos de TiO₂ y C-TiO₂ se analizaron mediante una técnica interferométrica basada en el movimiento Browniano de las partículas y su movilidad electroforética. El diámetro hidrodinámico y el potencial Z, son calculados de manera automática por el software del equipo Zeta sizer marca Malvern Panalytical modelo ZS, basándose en la ecuación de Stokes-Einstein y la ecuación de Henry descrita en el **Anexo 2**.

Para el análisis, los polvos fueron molidos de manera constante durante 5 minutos en un mortero de ágata y fue usado como medio dispersante una solución acuosa de NaCl al 0.85% m/V. Posteriormente fueron suspendidos en la solución 30 µg de muestra.

El análisis de DLS se realizó agregando 3.5 ml en una celda de plástico de 1 cm de longitud de paso. Por otro lado, las mediciones del potencial Z se realizaron agregando una pequeña cantidad de la solución dentro de una celda capilar DTS1060C donde se aplicó un campo eléctrico alterno para atraer las partículas a un electrodo de carga opuesta.

3.4. Análisis de las fases cristalinas del TiO₂ y C-TiO₂

3.4.1. Difracción de Rayos X

Para la identificación de la estructura cristalina, los porcentajes de fases cristalinas, las distancias interplanares y el tamaño promedio de cristal se llevó a cabo la Difracción de Rayos X a todos los polvos de TiO₂ y C-TiO₂. Se utilizó un equipo de difracción de rayos X marca Malvern-Panalytical modelo Empréan, con fuente emisora de rayos X de cobre K α de 1.5406 Å de longitud de onda a 45 KV y 40 mA, paso de 0.02 en 2 θ y un tiempo de paso de 46 s, en un rango de medición en 2 θ de 20° a 80°. Los cálculos de tamaño promedio de cristal se realizaron mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.5), donde D es el diámetro promedio, la constante de Scherrer para partículas esféricas o cuasiesféricas es $k=0.89$, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente en Å, β es Ancho Medio de Pico (FWHM Full Width at Half Maximum) y θ es la posición angular de los picos de difracción

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.5)$$

Las distancias inter planares y parámetros de red fueron calculadas usando la ecuación de la Ley de Bragg descrita en la ecuación 3.6.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.6)$$

Donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente, n un número par múltiplo de λ y θ es la posición angular de picos de difracción.

Para el análisis del sistema se utilizó la ecuación geométrica de red para un sistema cristalino tetragonal descrita en la ecuación 3.7, donde los parámetros de red son a , b y c con distancia interplanar d de los planos individuales de la

red cristalina y los índices de Miller están representados por h , k y l (Negi et al., 2021).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.7)$$

La cuantificación de los porcentajes de fase se calculó mediante el método de refinamiento Rietveld empleando el software Highscore plus. Y las cartas cristalográficas de la base de datos ICDD (*International Center For Diffraction Data*) con códigos **01-083-5916** para la anatasa y **04-014-1641** para el rutilo fueron utilizados como referencia.

3.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para la identificación de fases cristalinas y la obtención de las distancias interplanares se realizó un análisis de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED, siglas en inglés) por Microscopía Electrónica de Transmisión complementario al análisis de difracción de rayos X. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca Hitachi modelo HT700 operado a 100 KV de voltaje de aceleración con fuente de electrones de LaB_6 .

Los patrones de difracción de electrones fueron procesados con el software Process Diffraction, y fueron usadas las mismas cartas cristalográficas empleadas en el análisis de DRX para la indización de los planos cristalográficos en los patrones de difracción de electrones.

3.4.3. Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido

La estabilidad térmica y las temperaturas de transición de fase de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 fueron estudiadas mediante el Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) utilizando un equipo marca Setaram modelo Labsys Evo 1100 y software Calisto Processing. Se realizó un proceso de calcinación de los xerogeles previamente secados a 80 °C durante 30 min.

para la obtención del aerogel precursor del TiO_2 y C- TiO_2 que posteriormente fue sometido a las mismas condiciones de temperatura y tiempo empleadas en el proceso de sinterización con una rampa inicial de $5.83\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 30 min, manteniendo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. A continuación, se utilizó una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente sosteniendo la temperatura durante 1 hora. Las mediciones se realizaron desde una temperatura ambiente hasta las temperaturas de sinterización en atmosfera inerte de N_2 .

3.4.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para estudiar la composición elemental de la superficie (máximo a 10 nm de profundidad) de las nanopartículas sintetizadas y demostrar la existencia de dopaje en la matriz de TiO_2 , fue necesario realizar un análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. Utilizando un equipo marca Thermo Fisher Scientific modelo K-Alpha

Las muestras fueron erosionadas con un haz de iones de argón durante 15 s con la finalidad de eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie del material. Se realizó un análisis puntual donde el haz de rayos X proveniente de una fuente de aluminio $\text{K}\alpha$ fue incidido a una distancia de $400\text{ }\mu\text{m}$ durante 2 minutos y 16 s con 2 escaneos para un análisis Survey y durante 40 s con 4 escaneos para un análisis de alta resolución.

Donde se obtuvieron los espectros de fotoelectrones de los elementos presentes en los polvos de TiO_2 sin dopar y C- TiO_2 dopado, el porcentaje en pesos de los elementos y el porcentaje de los diferentes tipos de enlaces por elemento, con la finalidad de dilucidar el tipo de interacción que hay entre el carbono y el TiO_2 .

3.5. Pruebas de degradación de contaminante de TiO_2 y C- TiO_2

3.5.1 Estandarización del inóculo

Para el desarrollo de las pruebas de degradación se utilizó una cepa patógena de *Bacillus cereus* (*B. Cereus* ATCC 11778).

Para garantizar la efectividad de los ensayos la cepa fue estandarizada en un medio de cultivo líquido llamado infusión cerebro corazón (BHI) marca Dibico. El cual fue preparado agregando 52 g de medio de cultivo en 1000 ml de solución. Se realizaron dos resiembras consecutivas (López López, 2021) o diluciones partiendo de una solución de 10 ml que contiene 10^6 UFC/ml de *Bacillus cereus* de la cual se extraen 1 ml de solución y se aforó a 10 ml con el medio de cultivo líquido BHI, se incubó durante 12 horas a 37°C y se repite el procedimiento una vez más. Este periodo de tiempo está basado en la curva de crecimiento de los *B. Cereus* en el término de la etapa exponencial, es decir, al inicio de la etapa meseta. Al finalizar las 12 horas de incubación de la segunda resiembra se realizó una medición de la concentración de UFC/ml mediante la siembra de conteo en placa y un análisis de concentración usando un espectrofotómetro ultravioleta visible, confirmando una lectura de 0.8 en absorbancia correspondiente a 10^6 UFC/ml. Para cada prueba de degradación fueron utilizados inóculos estandarizados frescos de 12 horas de crecimiento. Esta metodología garantiza la obtención de UFC sanas y en su fase óptima de crecimiento para su utilización.

3.5.2. Prueba antibacteriana

Se construyó un sistema de reacción dinámico con aireación constante bajo irradiación de luz visible, utilizando una lámpara fluorescente de 65 Watts y 6000 K de temperatura de color.

Con la finalidad de mantener la osmolaridad de las bacterias una solución de cloruro de sodio en concentración 0.85 % m/V fue preparada y las bacterias fueron disueltas en una concentración de 10^4 UFC/ml para formar el inóculo de prueba. A continuación, fueron agregados los polvos sintetizados a una concentración de 6 mg/ml en 10 ml de solución salina inoculada.

Las pruebas de degradación se realizaron dentro de una cámara a puerta cerrada con la lámpara fluorescente de luz visible durante 2 horas y aireación constante, con intervalos de muestreo cada 30 min, partiendo del tiempo 0 min hasta el tiempo de 120 min de reacción. En cada muestreo se tomó una alícuota de 10 μL del inóculo, y se diluyó a una concentración de 10^3 UFC/ml utilizando la solución salina preparada con anterioridad. A continuación, se tomaron 10 μL de solución y se depositaron sobre una caja de petri con medio de cultivo sólido preparado de infusión cerebro corazón. Después de cada inóculo en cada intervalo de muestreo, las cajas de petri se mantuvieron en incubación a 37 °C, y al finalizar el último muestreo las cajas fueron llevadas a incubación a 37 °C en condiciones atmosféricas de presión y humedad.

El conteo de UFC/ml se realizó a las 12 horas de cada muestreo e inóculo de la caja de petri, siendo 12 horas de incubación para el conteo del muestreo en tiempo 0, 30, 60, 90 y 120 minutos respectivamente. Al transcurrir el proceso de incubación en cada etapa de muestreo las colonias de bacterias fueron contadas mediante el método de conteo en placa. El experimento fue repetido sin irradiación de luz para las muestras que mostraron un efecto antibacteriano, con la finalidad de determinar el efecto de la luz visible sobre la capacidad biocida de los materiales.

En **Figura 3.2** se esquematiza el sistema de reacción utilizado para las pruebas de degradación. La **Figura A2** del **Anexo 1** muestra la imagen real de la prueba.



Figura 3.2. Sistema de reacción dinámico con y sin irradiación de luz visible.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterizaciones ópticas de TiO_2 y C- TiO_2

4.1.1 Caracterización óptica por Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La **Figura 4.1a** son espectros UV-Vis y se analiza la relación entre la absorbancia y la longitud de onda para las muestras con carbón y el TiO_2 puro. Todos los espectros exhiben la intensidad de absorción típica del TiO_2 cercano a la región ultravioleta de 400 nm (Banerjee et al., 2014), derivada de la banda prohibida intrínseca de absorción que resulta de las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción del O_{2p} al Ti_{3d} (Yang et al., 2015, Banerjee et al., 2014). Para el caso de las muestras de TiO_2 con carbono, estas bandas son desplazadas hacia la región de la luz visible en el borde de absorción óptico superior a los 400 nm. Se llega incluso a los 429 nm para la muestra al 5% de polisorbato sinterizada a 500 °C, lo que representa una mejora en la capacidad de absorción de luz visible, que se atribuye a los estados de interfase creados por las especies de carbono (Hassan et al., 2014). El desplazamiento disminuye hacia la región de la luz ultravioleta (400 nm) conforme se incrementa el porcentaje de concentración del reactivo Tween 80 (la fuente de carbón). La muestra con 5 % V/V de polisorbato fue la que tuvo mejor respuesta de absorción de la luz visible.

Este mismo comportamiento se observa en las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizadas a 600 °C. Donde el espectro de la muestra al 5 % de polisorbato tiene la respuesta de absorción con el mayor desplazamiento hacia la región del espectro electromagnético de luz visible (**Figura 4.1b**).

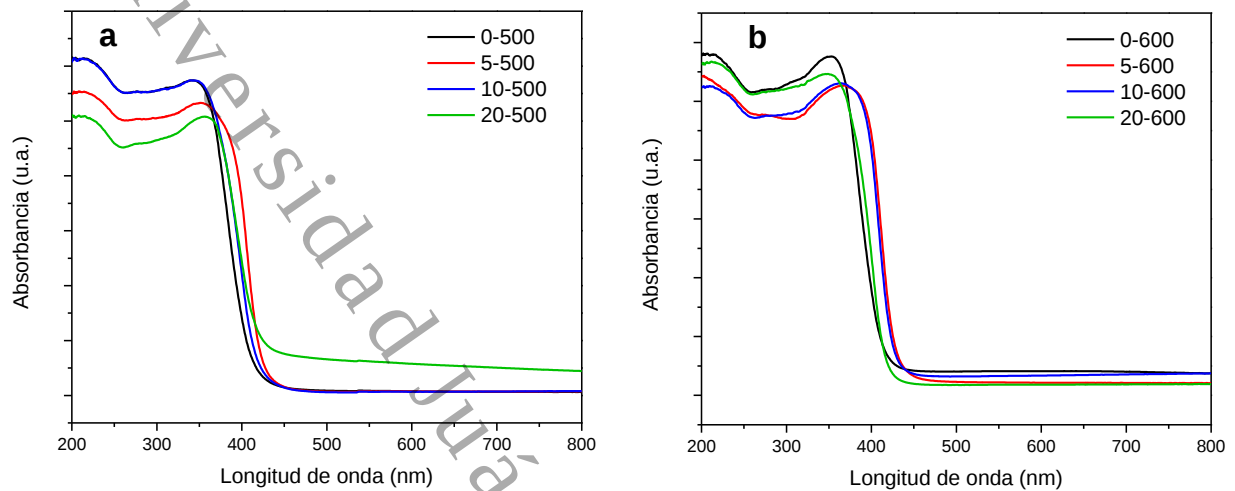


Figura 4.1. a) Espectros de absorción de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a 500 °C, b) espectros de absorción de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados a 600 °C.

La extrapolación lineal realizada en función de la ecuación de Kubelka Munk (ecuación 3.3) para las transiciones electrónicas indirectas fue utilizada para determinar la energía de banda prohibida o band gap.

Se obtuvieron valores de band gap para el TiO_2 puro en su fase anatasa, cercanos a los reportados por Au-pree et al., 2021 (3.09 eV), con 2.97 eV y 3.03 eV para las muestras sinterizadas a 500 °C y 600 °C respectivamente. En las **Figuras 4.2a y 4.2b**, se observa que las muestras sintetizadas con polisorbato (Tween 80) como fuente de carbono se desplazan hacia la región roja del espectro electromagnético. Los polvos de 5 % de polisorbato obtuvieron el valor de banda prohibida más pequeño con 2.89 eV y 2.90 eV con longitudes de onda asociadas en la región del espectro electromagnético de luz visible.

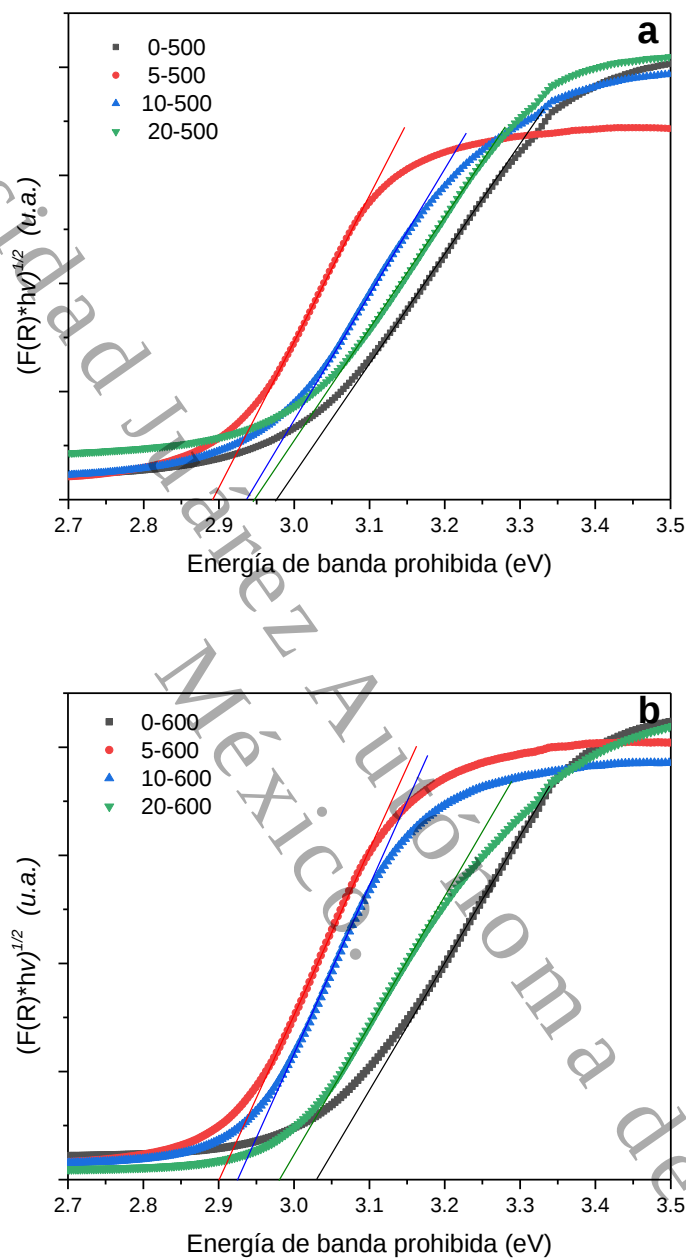


Figura 4.2. Extrapolación lineal de la energía de band gap del TiO_2 y C-TiO_2 sinterizados a, a) 500°C . y b) 600°C .

La disminución en la banda prohibida se asocia con la combinación de estados electrónicos debido a la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono

que mejoran el grado de separación entre átomos y restringen la recombinación de los portadores de huecos y electrones foto inducidos, así como la presenciade vacancias de oxígeno y la formación de niveles intermedios de energía entre la capa de valencia y la capa de conducción (Negi et al., 2021; (Hua et al., 2020; Li et al., 2011; Zhang et al., 2018)

Todas las muestras tienen longitudes de onda asociadas al band gap en la región visible del espectro electromagnético, esto indica que son foto excitadas con luz visible y mostrar actividad fotocatalítica empleando una fuente de irradiación de menor energía que la luz ultravioleta (Habibi and Jamshidi, 2020).

En la **Figura 4.3** se resume la distribución de los valores de banda prohibida para las muestras sinterizadas a 500 °C y 600 °C. Se encontró un comportamiento parecido para los dos tipos de muestras en tres de las cuatro concentraciones, debido al efecto de la disminución en la concentración del polisorbato como precursor del carbono dopante, al disminuir la energía de band gap.

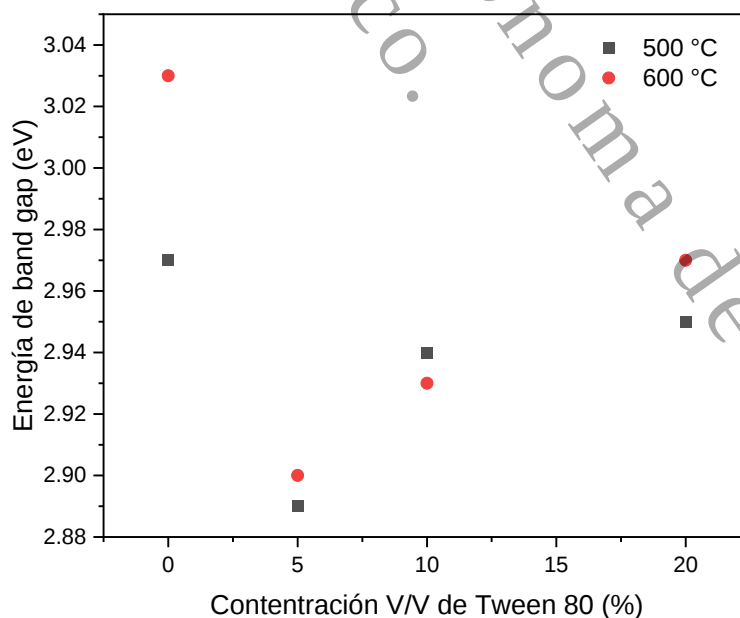


Figura 4.3. Distribución de la energía de band gap.

4.1.2. Caracterización óptica por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

En la **Figura 4.4** se muestran los espectros de transmisión de las soluciones precursoras de TiO_2 (SSTT, Síntesis Sin Tratamiento Térmico) y C-TiO_2 (SSTT Tween 80, Síntesis Sin Tratamiento Térmico con polisorbato). En los dos espectros se observa una banda de absorción en el número de onda de 3748 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de extensión asimétrica del O-H. El espectro de SSTT Tween muestra las bandas de absorción en el 2929 cm^{-1} y 2857 cm^{-1} corresponden a los enlaces de doblamiento del C-H en especies de acetato para el precursor de TiO_2 con Tween 80 (Au- pree et al., 2021). De igual forma SSTT Tween muestra una banda extra en 1714 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de extensión de C=O (Saiful Amran et al., 2019). Las vibraciones de tijereteo asimétricas correspondiente a el grupo funcional C-H_2 aparecen en 1458 cm^{-1} . La banda en 1097 cm^{-1} son vibraciones de extensión de Ti-O-C-O y la banda en 1652 cm^{-1} es de O=C-O-Ti, por otra parte, las vibraciones correspondientes a C-O-C están presentes en la banda en 946 cm^{-1} asociadas a los compuestos orgánicos precursores (Zhang et al., 2018). Mientras que para la muestra SSTT las bandas 1403 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} y 1023 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de extensión del C-O (Habibi and Jamshidi, 2020).

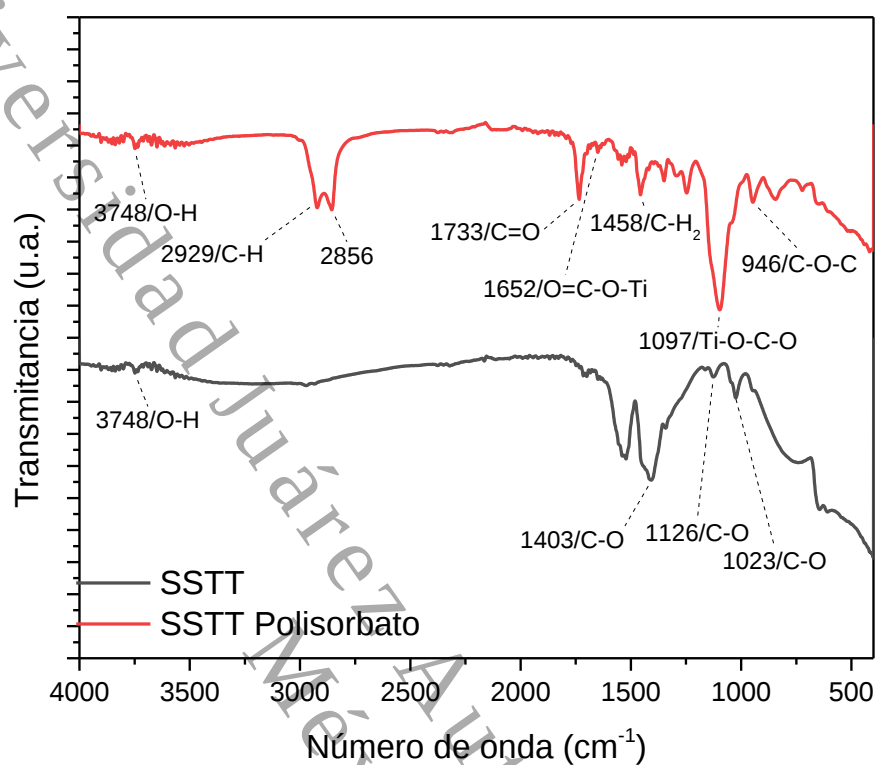


Figura 4.4. Espectros IR de las muestras precursoras de TiO₂ puro y C-TiO₂.

En la **Figura 4.5** se muestra el espectro infrarrojo típico del TiO₂ característico de los enlaces Ti-O y Ti-O-Ti que se encuentran dentro del rango de los 460 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ como lo ha reportado Ghumro et al., 2022, y está presente en las fases cristalinas anatasa y rutilo de TiO₂ (Toubal et al., 2017, p.). Por otro lado, solo se observan dos bandas de absorción adicionales que corresponden a las vibraciones asimétricas de extensión para el CO₂ atmosférico se observan en 2330 cm⁻¹ y a las vibraciones de estiramiento asimétrico del grupo funcional O-H proveniente del agua adsorbida en la superficie del material, lo que confirma la pureza del óxido de titanio obtenido (Liu et al., 2012). El acercamiento de los espectros correspondientes a las muestras sinterizadas a 500 °C y 600 °C se realizó en el rango de longitud de onda de 400 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. La forma plana de esta banda se atribuye al efecto cuántico generado por el tamaño de las

partículas en estructuras finas (He et al., 2013), donde se observa la disminución de la absorción conforme aumenta la concentración de polisorbato, este fenómeno se asocia a que existe una sustitución de los átomos de Ti por átomos de C, la cual disminuye la respuesta de absorción del óxido metálico al haber átomos de C dentro de la red cristalina (Saiful Amran et al 2019, He et al., 2013). Además, se observa que en las muestras sinterizadas a 600 °C las bandas de absorción disminuyen en comparación con las muestras a 500 °C, este efecto se relaciona con el cambio en el tamaño de partícula que, como se verá más adelante se ve afectado por la temperatura (Au-pree et al., 2021).

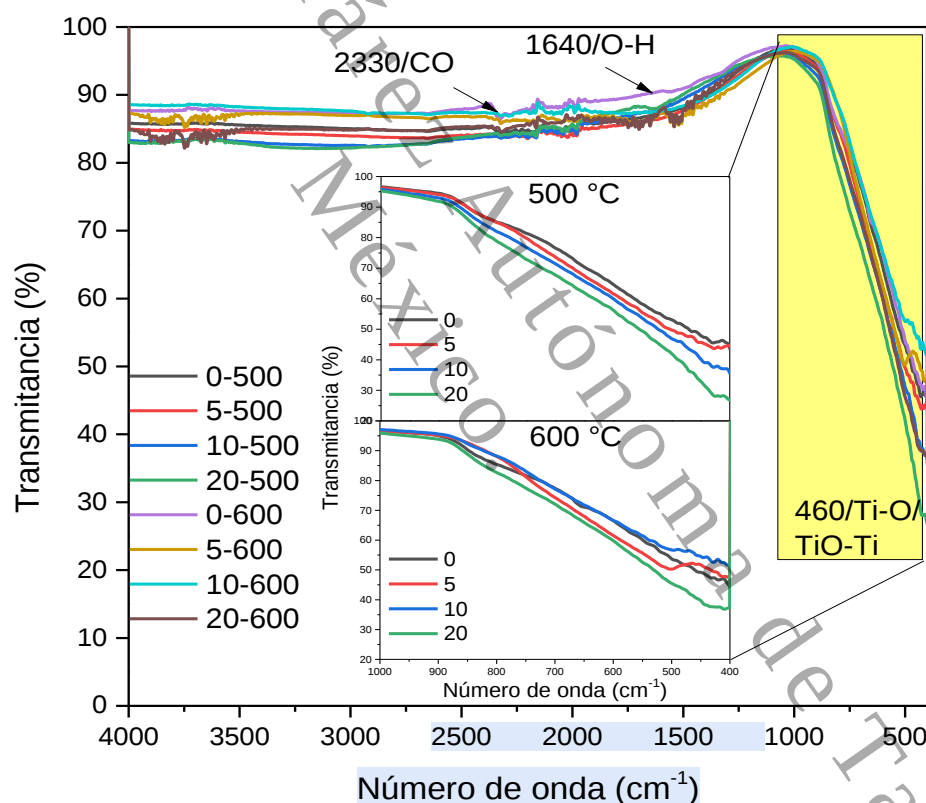


Figura 4.5. Espectros infrarrojos de los polvos de TiO₂ puro y C-TiO₂ sinterizadas a 500 °C y 600 °C y acercamiento a la banda de absorción de óxidos metálicos.

4.2. Caracterización morfológica y estructural de TiO_2 y C- TiO_2

4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La **Figura 4.6** muestra las micrografías obtenidas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés). para el análisis morfológico de los polvos sintetizados. En las **Figuras 4.6 a, b, e y f** se observa la formación de estructuras granulares uniformemente porosas con rugosidades en la superficie, para las muestras de 0% y 5% de polisorbato en ambas temperaturas.. Además, las rugosidades disminuyen en los dos procesos térmicos conforme se incrementa el porcentaje de polisorbato. No se obtuvieron nanoestructuras granulares irregulares, esféricas o partículas aisladas como comúnmente se ha reportado por el método de sol-gel (Cerro-Prada et al., 2018; Saiful Amran et al., 2019, p.; Serga et al., 2021), en cambio, se observan nanoestructuras granulares empaquetadas de manera compacta, derivadas del proceso de secado y sinterización, esta aglomeración se ve favorecida por el incremento de la temperatura en el proceso de sinterización, así como también, por la disminución en el tamaño de cristal como consecuencia del crecimiento restringido del TiO_2 en presencia del carbono, como lo han reportado Au-pree et al., 2021 y Saiful Amran et al., 2019. Como se observa en las **Figuras 4.6 c, d, g y h**, las rugosidades superficiales se reducen como efecto de la disminución en el tamaño de cristal debido a que se sintetizaron con un mayor porcentaje de polisorbato lo que condujo a la formación de una estructura más compacta y lisa.

Para el proceso de sinterizado a 500 °C se puede observar un tamaño de partícula cercano a los 400 μm , duplicando el tamaño de partícula encontrado en los polvos sinterizados a 600 °C que se aproxima a los 200 μm . En ambos tratamientos los tamaños son muy superiores a los comúnmente reportados por debajo 1 μm (Hua et al., 2020), pero como se analizará en el análisis BET, las áreas superficiales están el rango para el TiO_2 mesoporoso el cual presenta áreas entre los 48 m^2/g y 100 m^2/g , para estos procesos el área no depende directamente del tamaño de la partícula (Saiful Amran et al., 2019, p. 2).

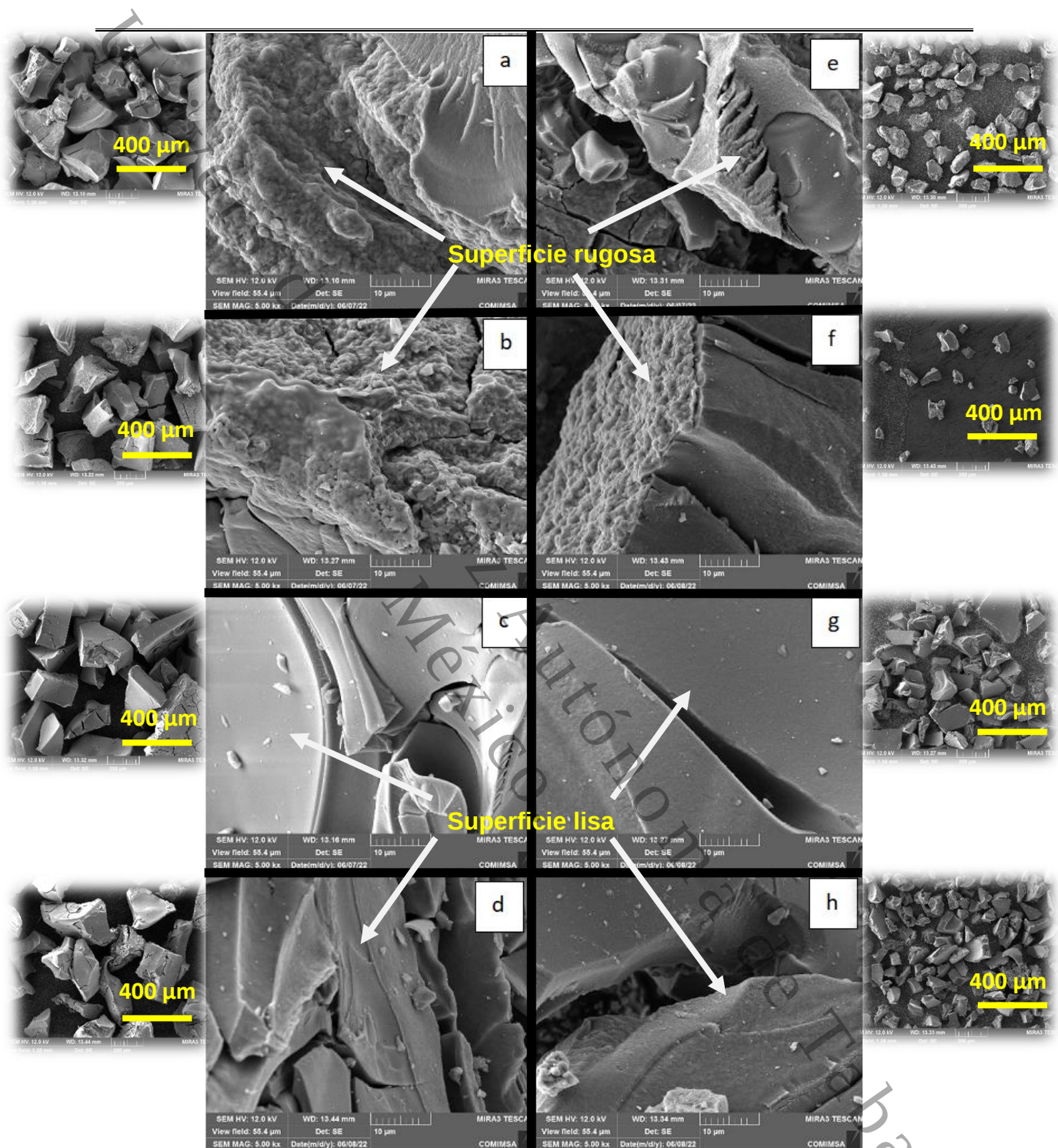


Figura 4.6. a, b, c, d) Micrografías de TiO_2 con 0%, 5%, 10%, 20% de polisorbato respectivamente, sinterizadas a 500 °C, e, f, g, h) Micrografías de TiO_2 con 0%, 5%, 10%, 20% de polisorbato respectivamente, sinterizadas a 600 °C.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

Las **Figuras 4.7** corresponden a la representación de los mapeos atómicos de los elementos presentes en las muestras obtenidos a través de un análisis de Espectrometría Dispersiva de Energía (EDS por sus siglas en inglés) utilizando microscopía electrónica de transmisión. En este análisis la interacción electrónica se realiza a través de toda la sección transversal de las partículas, emitiendo señales de rayos X característicos transmitidos a través de todo el volumen la masa del material, derivados de las transiciones electrónicas de niveles energéticos superiores a inferiores de los átomos ionizados (Paraguay-Delgado, 2020). La misma metodología fue utilizada para analizar todos los polvos sintetizados y la comparación morfológica de la distribución elemental se presenta en las **Figuras A4 y A5 del Anexo 4**. En todas las figuras del Anexo 4 se observa una distribución homogénea de los elementos titanio y oxígeno y de carbono a través de toda el área de análisis, no se observa la presencia de aglomerados o partículas de carbono de tamaño nanométrico. Como se ha reportado en síntesis con materiales precursores de carbono dopante, éste elemento tiende a distribuirse de manera uniforme a través de la estructura de TiO_2 (Purbia et al., 2017). Además, es relevante mencionar que tanto en las muestras sin polisorbato como en las que se adicionó polisorbato en la síntesis muestran la presencia de carbono a través de la matriz de TiO_2 a diferencia de otros trabajos reportados en los que se ha usado tetraisopropóxido de titanio y solventes orgánicos sin buscar el dopaje de carbono, los cuales no muestran la presencia de carbono dentro del área de análisis de las partículas (Anjum et al., 2016). Como se verá más adelante en la sección de análisis de XPS, el porcentaje de carbono disperso presente en las muestras 0-500 y 0-600 está relacionado con el carbono residual de los solventes orgánicos precursores, encontrándose plasmones en ~ 285 eV y ~ 288 eV correspondientes a las energías de enlace de C-O y C-O-Ti respectivamente, que pertenecen al orbital $\text{C}1s$.

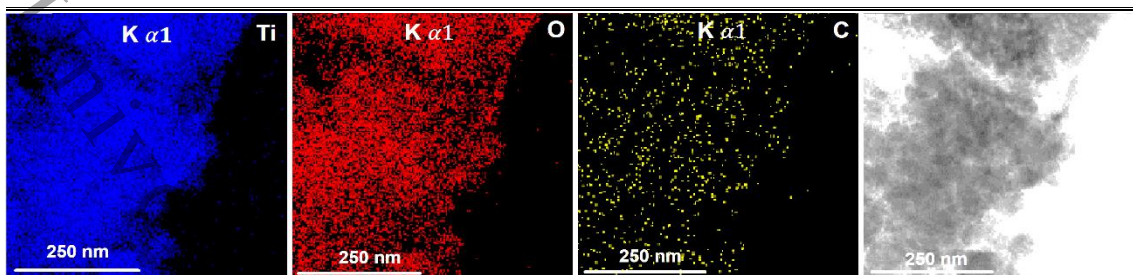


Figura 4.7. Mapeo atómico de los elementos presentes en el la muestra de C-TiO₂ con 5% de polisorbato y sinterizada a 500 °C.

La Figura 4.8 muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra 5-500. Se observa que el material está compuesto principalmente por titanio, oxígeno y carbono, cuyas energías dispersivas correspondientes a las energías características de rayos X reportadas en los valores de 4.511 KeV, 4.932 KeV, 0.452 KeV, 0.395 KeV para el titanio, 0.525 KeV corresponde al oxígeno y 0.277 KeV está relacionada con la energía del carbono, todas las energías pertenecen al orbital K α 1 de cada elemento (López et al., 2011; Saiful Amran et al., 2019, p.). Los valores fueron usados como referencia para el análisis de porcentajes en masa y atómicos de todas las muestras sintetizadas, que son directamente proporcionales a la integración del área bajo la curva que fue determinada mediante el software de análisis Aztec®.

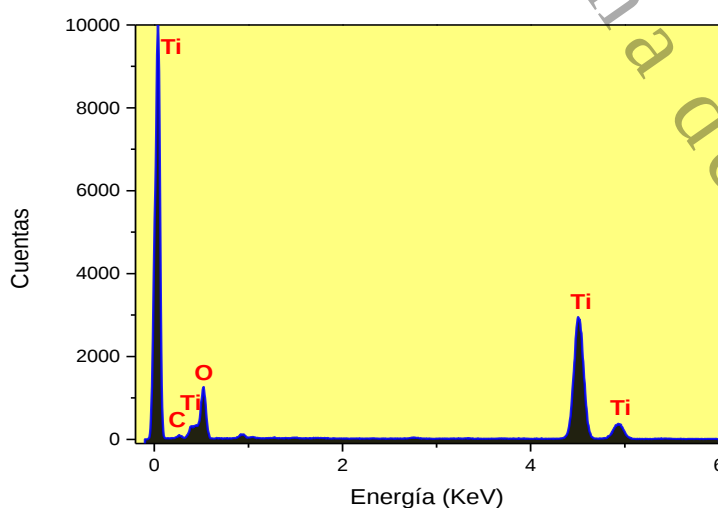


Figura 4.8. Espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra 5-500 (C-TiO₂).

La **Figura 4.9** muestra la distribución porcentual de los elementos presentes en los polvos de TiO_2 y C-TiO_2 . Se observa que para las muestras sinterizadas a 500°C no hay cambios representativos en el porcentaje de Carbono entre las muestras con polisorbato. Sin embargo, se observa que los valores de porcentaje en peso del titanio disminuye conforme aumenta el porcentaje de polisorbato adicionado en la síntesis, incrementando los valores de oxígeno presente en el material. Además, para ambas temperaturas, los polvos de TiO_2 puro tienen un mayor porcentaje de carbono con respecto a los polvos de polisorbato como precursor debido que existe una saturación de carbono por la presencia de polisorbato en todas las muestras de C-TiO_2 . Por lo tanto, no permite la inserción de los átomos de manera proporcional en la red, por lo que el porcentaje de carbono es menor que en las muestras de TiO_2 puro en ambas temperaturas (Au-pree et al., 2021).

Por otra parte, las muestras sinterizadas a 600°C muestran un comportamiento descendente en el porcentaje de carbono presente, así como un incremento en la concentración relativa de titanio y un decremento en la concentración relativa del oxígeno. Esta tendencia se observa en la **Figura 4.9**, de la comparación de la temperatura de sinterización, donde la sección azul corresponde al titanio, la sección anaranjada al oxígeno y la sección amarilla al carbono. Lo anterior ocurre debido al incremento de vacancias de oxígeno generadas por la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de carbono que posteriormente se evaporan a causa del incremento de temperatura (Hanaor and Sorrell, 2011). Es decir, al tener el carbono un radio covalente de $0.77 \text{ \AA}$ similar al del oxígeno de $0.73 \text{ \AA}$ se logra la sustitución y posteriormente éstos últimos átomos son eliminados por la sinterización, este efecto se ha observado en procesos donde se usan elementos no metálicos como dopantes (Lu et al., 2022). Por lo tanto, es posible determinar que existe un comportamiento opuesto en ambas temperatura en función de la concentración de polisorbato. En la **Tabla 4.1**, se enlistan los valores de los porcentajes en masa y atómicos obtenidos y, aunque no existe una diferencia significativa entre los porcentajes de carbono entre las muestras con polisorbato,

la presencia de átomos de carbono en todas las muestras está relacionada con la generación de sitios activos en el catalizador que favorecen los procesos de degradación (Zhao et al., 2020). Además, se encontró que los porcentajes de carbono presentes en las muestras son de menor magnitud que los reportados por Habibi and Jamshidi, 2020, estando por debajo del 5% en masa.

Tabla 4.1. Composición elemental en por ciento masa y por ciento mol de las muestras de TiO₂ y C-TiO₂.

			Ti		O		C	
			500 °C	600 °C	500 °C	600 °C	500 °C	600 °C
% masa	TiO ₂	0	59.7	58.0	37.9	35.9	2.4	6.1
		5	69.7	70.7	28.5	28.4	1.8	0.9
	C-TiO ₂	10	63.4	71.3	35.4	27.9	1.2	0.8
		20	58.3	73.5	40.6	25.8	1.2	0.7
% mol	TiO ₂	0	32.69	30.57	62.08	56.61	5.24	12.82
		5	42.99	44.40	52.59	53.35	4.42	2.25
	C-TiO ₂	10	36.42	45.14	60.83	52.84	2.75	2.02
		20	31.59	47.89	65.82	50.29	2.59	1.82

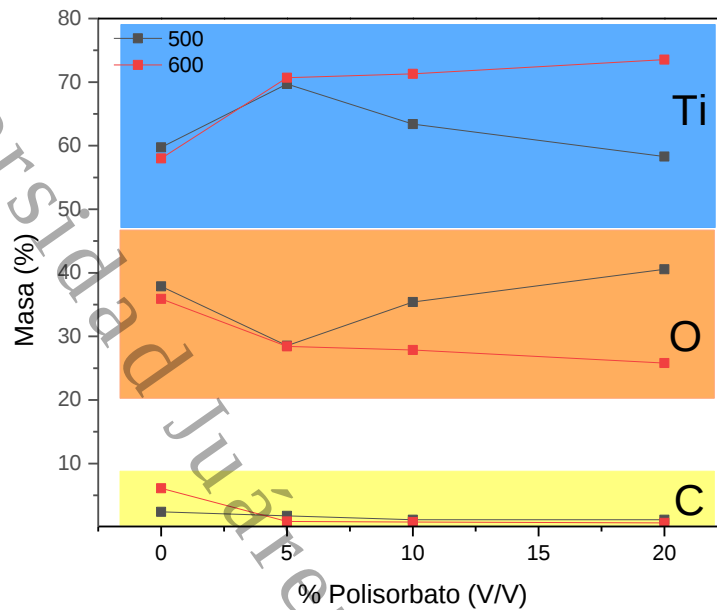


Figura 4.9. Comparación por temperatura de sinterización de la composición elemental entre las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato (Tween 80).

La **Figura 4.10** muestra los histogramas de la distribución del tamaño de partícula de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 , obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. Se observa que existe una diferencia en el tamaño de cristal entre los dos diferentes tratamientos térmicos, por arriba de los tamaños reportados por Khatun et al., 2018, Yang et al., 2015 y Li et al., 2011 que están en un rango de 6-15 nm, pero los tamaños encontrados en esta investigación están dentro del rango de tamaño obtenido mediante hidrólisis reportado por Zhang and Banfield, 2014. Siendo los materiales sinterizados a 600 °C, los que muestran un mayor tamaño, con cristales de hasta 80 nm. Además, hay un aumento del tamaño de cristal en las muestras con 5% de polisorbato. Este comportamiento sugiere que, como se observa en los difractogramas de la **Figura 4.13** y la **Figura 4.14** existe la presencia de la fase rutilo, la cual tiene un tamaño de partícula más elevado con una mayor distribución en el tamaño para los dos tratamientos térmicos, teniendo un incremento en el porcentaje de masa de la fase rutilo en el material

con respecto a los materiales sin polisorbato que. El incremento en la fase rutilo es favorecido por el dopaje del TiO_2 con átomos de carbono que, como se verá en la sección 4.2.3. favorecen la transición de fase a causa de la generación de defectos estructurales, vacancias y la promoción de la interacción de los octaedros TiO_6 lo que genera un reacomodo estructural. Sin embargo, en los procesos con 10 y 20 porciento de polisorbato la transición de fase ha sido menor, esto se atribuye a que al incrementar el porcentaje de polisorbato se modifica la homogeneidad microestructural de la solución al generarse una solución más estable que restringe la interacción de los octaedros de TiO_6 que están libres en la solución y por lo tanto son menos capaces de unirse y generar la transición de fase. Como se observa en la **Figura A1** del **Anexo 1**, las soluciones al 5 % de polisorbato exhiben la presencia de un precipitado generados por la nucleación de los octaedros a diferencia de las soluciones con 10 y 20 porciento que exhiben una solución sin interfases. La unión de los octaedros determina la fase cristalina que precipita. Si los octaedros tienen suficiente tiempo y movilidad para unirse linealmente, con dos bordes de cada octaedro compartidos la energía libre se reduce dando como resultado la formación de una nueva fase, en este caso el rutilo (Hanaor and Sorrell, 2011).

Éste fenómeno aprecia en las micrografías de las **Figuras 4.11b) y 4.12b)**, resaltando un tamaño de cristal más grande con respecto a los demás procesos. Tanto en las **Figuras 4.11 y 4.12** se observan materiales policristalinos en forma de aglomerados nanoestructurados de partículas interconectadas unas con otras. Se observa con claridad entre partículas que generan la formación de poros con un diámetro menor a los 10 nm (Ovodok et al., 2018). Estos datos son comprobados por el análisis de fisisorción (Barret-Joyner-Halenda, BJH), donde fueron reportados diámetros de poro menores a 5 nm en todas las muestras.

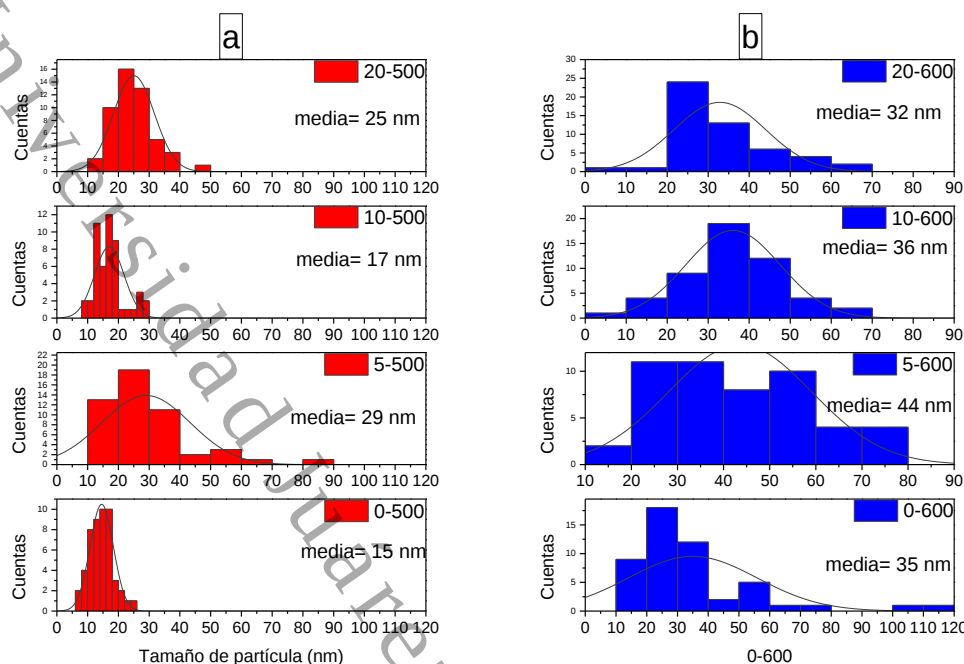


Figura 4.10. Histograma de distribución de tamaño de partícula a) de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizado a 500 °C, b) de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizado a 600 °C.

Se encontró que los cristales tienen un tamaño promedio consistente a lo que se reportó en el análisis realizado por Difracción de Rayos X. Donde el tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer (ecuación 3.5), (Tabla 4.2) con datos obtenidos a través del análisis Rietveld usando el software Highscore plus. Un efecto del polisorbato sobre el tamaño de cristal es observado en las diferentes concentraciones utilizadas durante la síntesis, disminuyendo el tamaño a mayor concentración de polisorbato (Rajendar et al., 2017).

Tabla 4.2. Tamaño de cristal calculado con la ecuación de Scherrer con datos obtenidos por difracción de rayos X de TiO_2 y C- TiO_2 a 500 °C y 600 °C.

Muestra	% peso		Tamaño de cristal (nm)		Muestra	% peso		Tamaño de cristal (nm)	
	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo		Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo
0-500	96	4	11	4	0-600	94	6	28	3
5-500	63	37	19	25	5-600	13	87	26	36
10-500	91	9	13	10	10-600	61	39	24	30
20-500	94	6	24	30	20-600	91	9	23	21

1

En la **Figura 4.11** se observan las micrográficas de las muestras tratadas térmicamente a 500 °C, en ellas se hace evidente la presencia de aglomerados cuasi esféricos nanoestructurados. En la **Figura 4.11a**, se observa un material nanoestructurado compuesto de nanopartículas homogéneas menores a los 20 nm de tamaño, con poros menores a los 10 nm entre las partículas, generados por los propios espacios intersticiales entre partículas. En la imagen de **4.11b**, se muestran las nanopartículas de C-TiO₂ con una distribución de tamaño más disperso, como se confirmó en el histograma de la imagen **4.10a**. En ésta, se observan partículas mayores a los 50 nm, de igual manera se aprecia un aumento de tamaño en las partículas con respecto al TiO₂ puro, con nanopartículas de tamaño cercano a los 20 nm, tamaño de cristal característico de TiO₂ obtenido por la vía de sol-gel (Negi et al., 2021). Este aumento de tamaño se atribuye a la presencia de la fase rutilo que tiene tamaños de partícula mayores en comparación con la anatasa. De igual forma en la imagen **4.11c**, en ésta se observa un material cristalino nanoestructurado con presencia de poros, compuesto por partículas de mayor tamaño que el TiO₂ sin polisorbato.

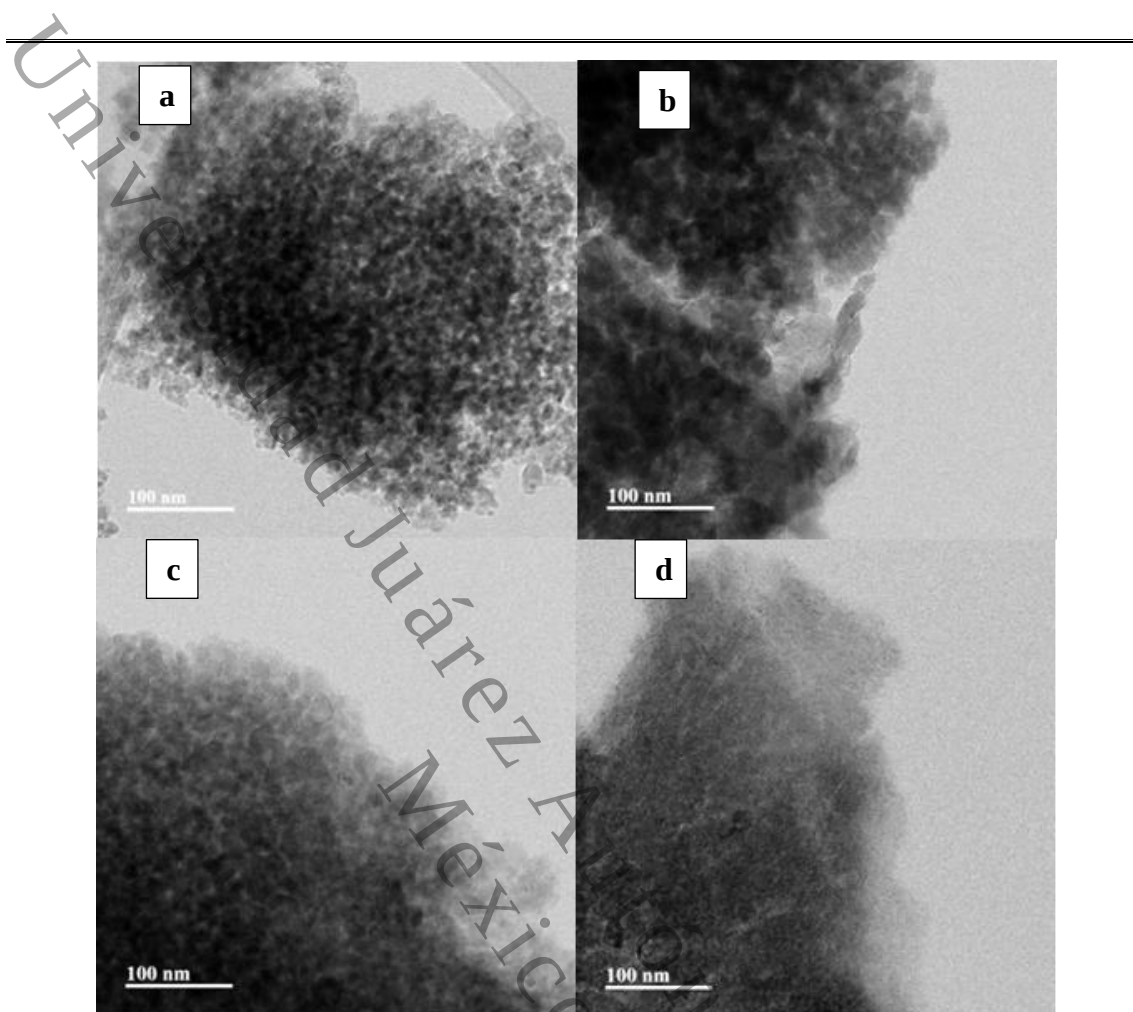


Figura 4.11. Micrografías de a) TiO_2 sin polisorbato, b) C-TiO_2 5%, c) C-TiO_2 10% y d) C-TiO_2 al 20% V/V de Polisorbato, sinterizados a 500 °C.

En la **Figura 4.12**, se muestran las micrografías obtenidas por HRTEM, de las muestras de TiO_2 y C-TiO_2 con tratamiento térmico a 600 °C, al igual que las muestras de TiO_2 puro a 500 °C. Se observa un material nanoestructurado con tamaño de partículas homogéneo, partículas cuasiesféricas empaquetadas aleatoriamente para formar una estructura mesoporosa para todas las muestras (Negi et al., 2021). Se aprecia aumento en el tamaño de cristal con respecto a las muestras con tratamiento a 500 °C, siendo las muestras con 5% y 10% de polisorbato **4.12b** y **4.12c** las que tienen el mayor tamaño de cristal, como lo confirma la **Tabla 4.2**.

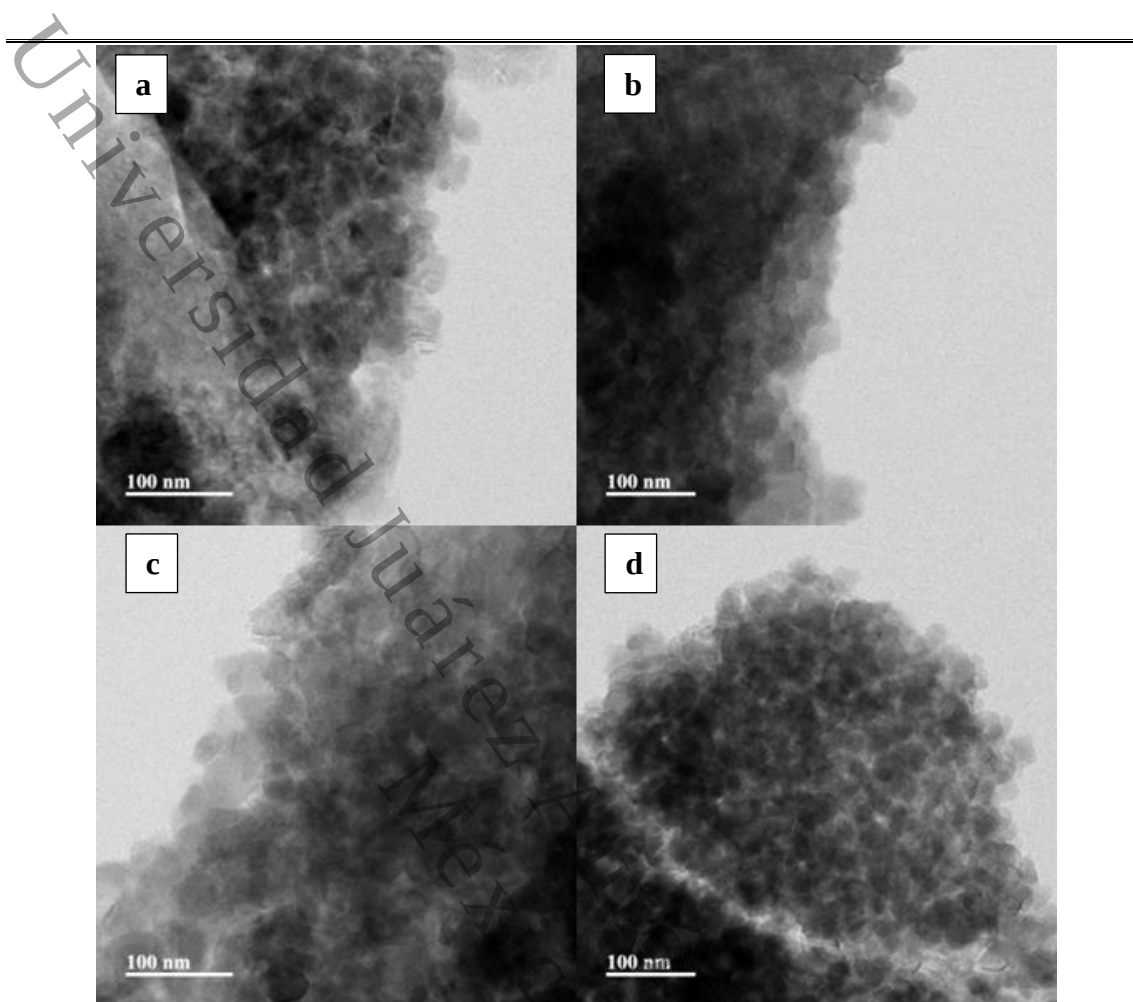


Figura 4.12. Micrográficas de a) TiO_2 sin polisorbato, b) C- TiO_2 5%, c) C- TiO_2 10% y d) C- TiO_2 al 20% V/V de Polisorbato, sinterizados a 600 °C.

4.2.3. Difracción de Rayos X y Difracción de electrones

Los patrones de difracción fueron obtenidos para determinar la fase cristalina del fotocatalizador. La Figura 4.13 muestra los patrones de difracción del TiO_2 y C- TiO_2 a concentraciones de precursor Tween 80 (polisorbato) de 5, 10 y 20 % sinterizados a 500 °C durante una hora. El difractograma evidencia la presencia mayoritaria de la fase cristalina anatasa con estructura tetragonal todos los materiales sintetizados. Como se menciona en la Tabla 4.2, el proceso sin polisorbato a 500 °C tiene el mayor porcentaje de anatasa, esto podría deberse a la mayor facilidad de los octaedros de TiO_6 de corto alcance para organizarse

14 en una estructura de anatasa ordenada de largo alcance debido a que existe una menor restricción molecular en la construcción de la estructura en la anatasa en relación con el rutilo. Sin embargo, se nota un cambio estructural evidente en la transición de fase de anatasa a rutilo conforme la concentración de polisorbato disminuye, excepto para las muestras de TiO_2 sin polisorbato, fase que de manera usual se consigue a temperaturas mayores a 600°C (Neville et al., 2012). Estos cambios son propiciados por la presencia de los átomos de carbono dentro de la red del TiO_2 . El carbono (C^{4+}) es un elemento reductor muy fuerte, al ser retenido en la estructura durante el proceso de sinterización favorece la sustitución de átomos de oxígeno (O^{2-}) generando vacancias que promueven la desestabilización estructural y la reestructuración de los octaedros que llevan a la formación de la fase cristalina del rutilo. Además el incremento en la sobrepresión en la superficie del material derivado de la generación gases provenientes de la combustión del polisorbato, como el CO_2 favorece la formación de defectos que promueven la transición de fase (Hanaor and Sorrell, 2011). Se observa una mayor intensidad de los picos correspondientes al rutilo en la muestra 5-500 que es consistente con el incremento en el tamaño de cristal. Este resultado indica que la concentración de la fase rutilo fue modificada de manera sistemática, al ir variando la concentración de polisorbato en la solución precursora.

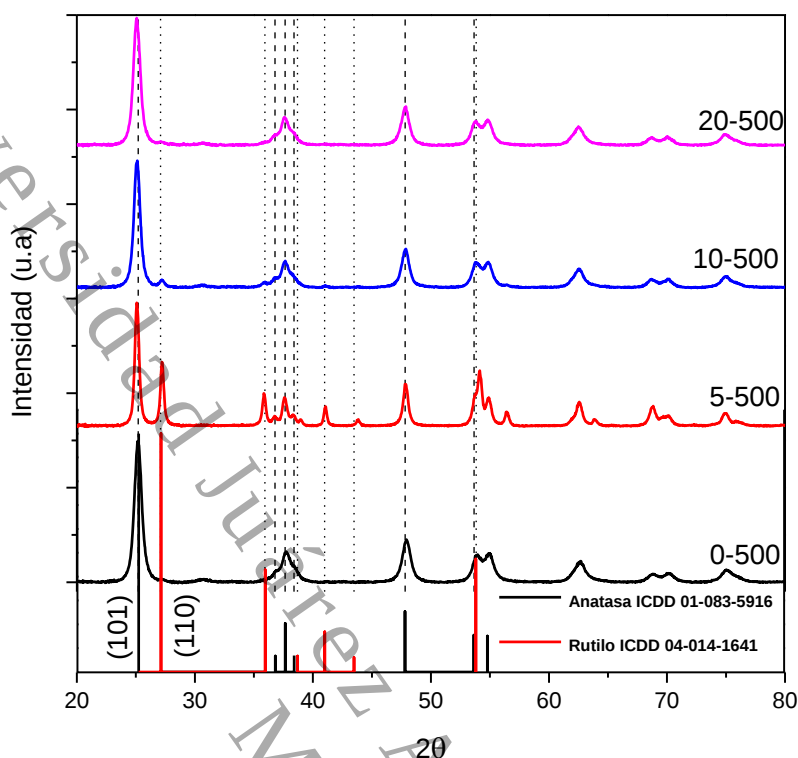


Figura 4.13. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C-TiO_2 con tratamiento térmico a 500 °C.

Los difractogramas de las muestras de TiO_2 y C-TiO_2 sinterizadas a 600 °C se muestran en la **Figura 4.14**. Se observa solo fase anatasa con estructura tetragonal para el TiO_2 puro y de igual manera que en las muestras a 500 °C una transición de fase de anatasa a rutilo (tetragonal) es evidente en las muestras con polisorbato. Se denota el aumento de intensidad en los picos correspondientes a rutilo en las muestras con menor porcentaje de polisorbato. En la **Tabla 4.2**, se aprecia que en la muestra al 5% de polisorbato sinterizada a 600 °C el porcentaje de rutilo es mayor al de anatasa, este porcentaje disminuye conforme se incrementa la cantidad de polisorbato adicionado en la síntesis. En adición a esto, el incremento en las intensidades de los picos con respecto a las muestras sinterizadas a 500 °C, ocurre por el mejoramiento en la cristalinidad debido a la disminución de dislocaciones estructurales o defectos en la matriz del material y el crecimiento de los cristales y la transformación de fase que es

propiciado por el incremento en la nucleación de las partículas debido a la mayor energía superficial generada por el aumento de la temperatura a 600 °C, así también, por la disminución de la energía libre de Gibbs de los cristales que deriva de un incremento en el radio de los cristales, por lo tanto la probabilidad de la generación espontánea del rutilo aumenta, siendo que la fase anatasa del TiO_2 tiene una energía libre de Gibbs mayor (Hanaor and Sorrell, 2011). Estos resultados son consistentes con los reportados en trabajos anteriores al disminuir el porcentaje de anatasa y aumentar el tamaño de cristal por efecto de la temperatura (Habibi and Jamshidi, 2020; Lin et al., 2013).

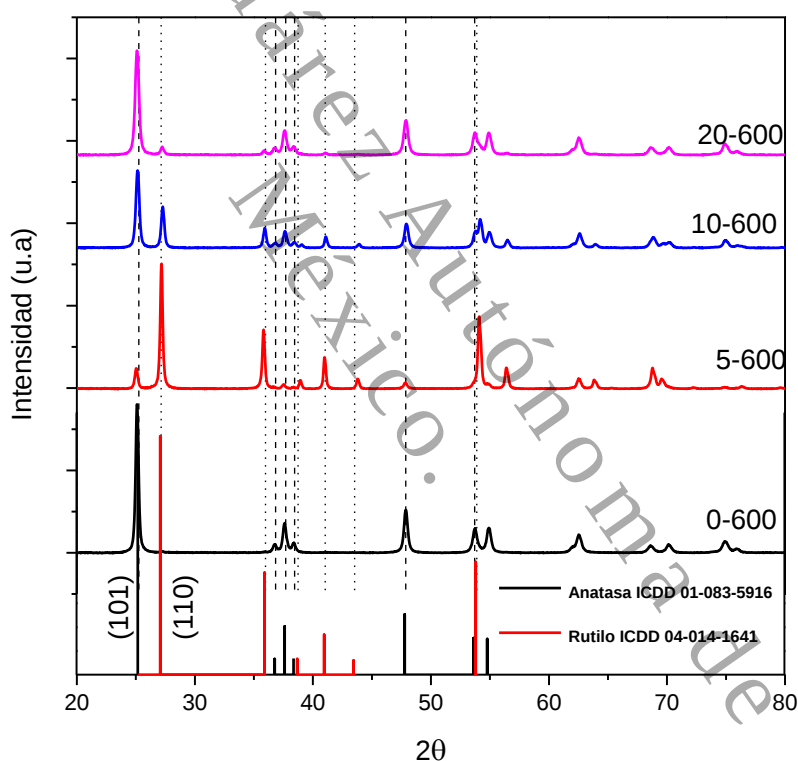


Figura 4.14. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con tratamiento térmico a 600 °C.

La Figura 4.15 muestra las estructuras cristalinas de las fases presentes en todos los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 y su celda unitaria modeladas por medio del software Vesta, fueron utilizados los parámetros estructurales obtenidos mediante el análisis difracción de rayos X (Momma and Izumi, 2011).

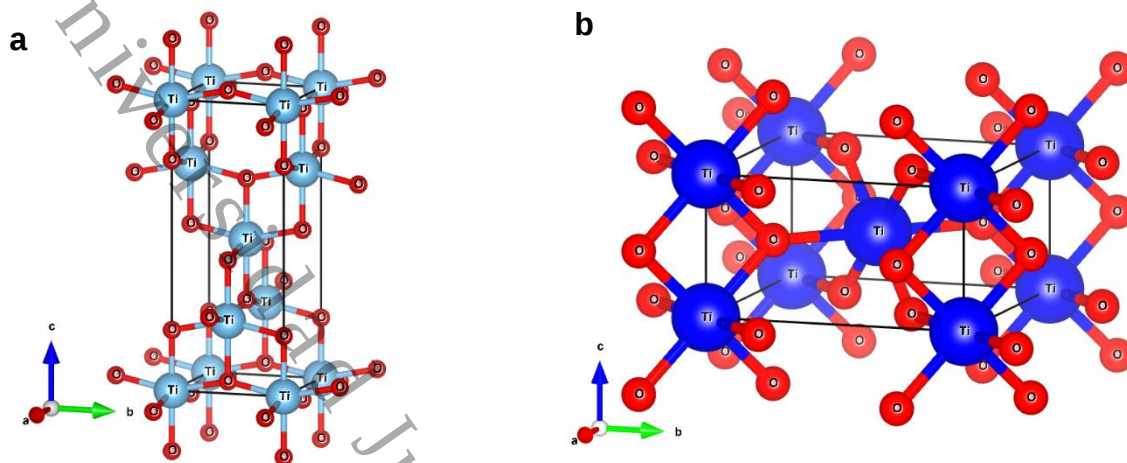


Figura 4.15. Representación esquemática de las estructuras cristalinas del TiO_2 y C- TiO_2 a) anatasa, b) rutilo.

Estos datos son confirmados mediante los patrones de difracción de electrones obtenidos por HRTEM y el software Process Diffraction (ver **Figura 4.16**). Todas las muestras tienen patrones de difracción de anillos característico de los aglomerados nanoestructurados policristalinos del TiO_2 (Ovodok et al., 2018; Dubey and Singh, 2017). La indización de los planos cristalinos presentes en los patrones de difracción confirmó la reflexión de los planos (101), (112), (200), (105), (211), y (213) característicos del TiO_2 en su fase cristalina anatasa y (211), (200), (002) correspondientes a la fase rutilo.

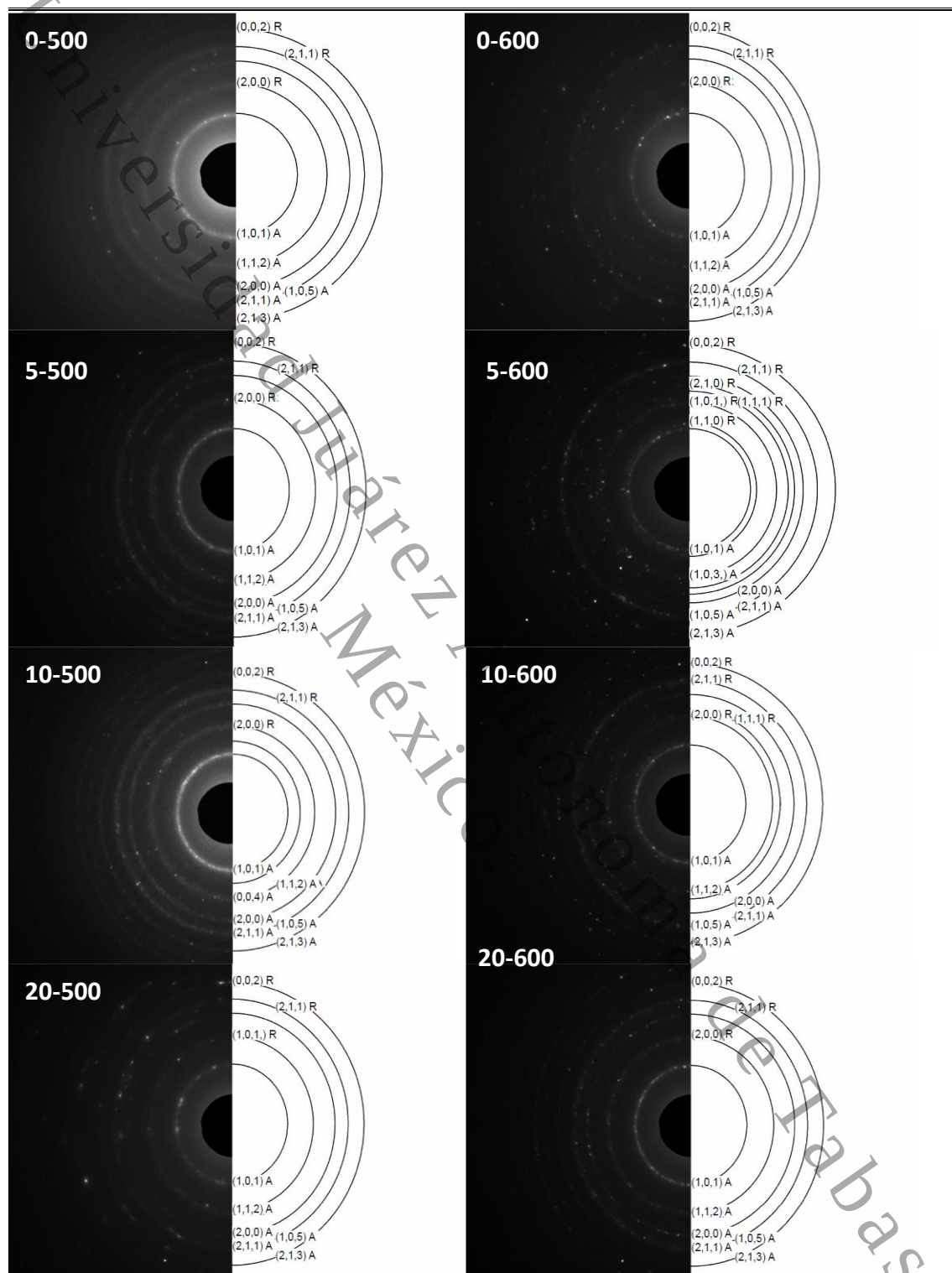


Figura 4.16. Patrón de difracción de electrones del TiO_2 y C-TiO_2 sinterizados a 500 °C, 600 °C, con 0%, 5, 10%, 20% de polisorbato.

La tendencia del crecimiento cristalino de la fase rutilo al disminuir la concentración de polisorbato y el desplazamiento de los picos principales de la anatasa (101) y rutilo (110) hacia valores menores en 2θ , se evidencia en los difractogramas de la **Figura 4.17**. Corresponden a muestras sinterizadas a 500 °C y 600 °C, y el análisis indica que la estructura cristalina ha sido modificada por el dopamiento con los átomos de carbono dentro de la matriz del TiO_2 generando variaciones en las distancias interplanares y parámetros de red en la estructura. Lo anterior, es debido a que la longitud de enlaces Ti-C es de 2.008 a 2.217 Å resultando mayor que la longitud de enlace de Ti-O de 1.942 a 2.002 Å (Habibi and Jamshidi, 2020; Negi et al., 2021). En adición se observa que este desplazamiento es mayor a menores concentraciones de polisorbato, tal como se ha reportado en trabajos anteriores (Shayegan et al., 2020).

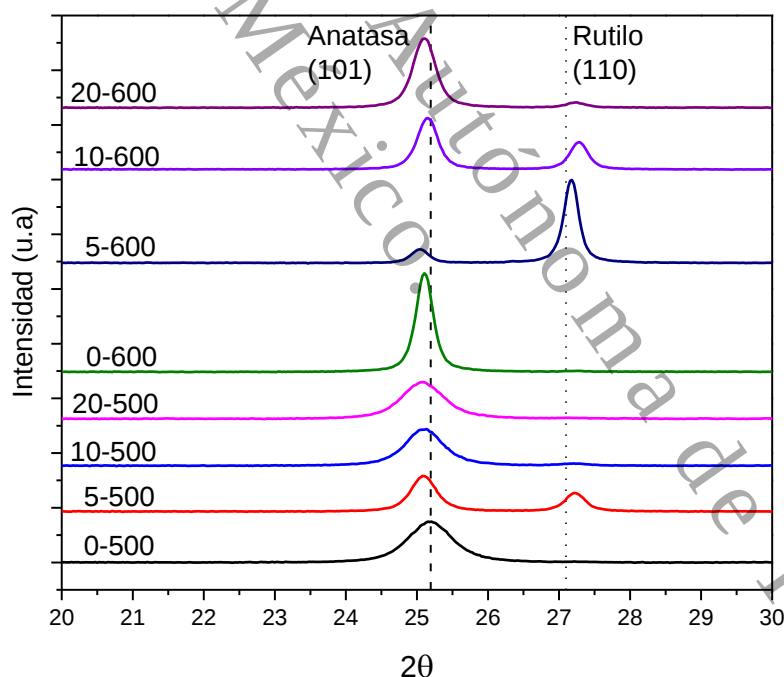


Figura 4.17. Difractograma de las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 con tratamiento térmico a 500 °C y 600 °C.

Las **Figuras 4.18 a y 18b** muestran la distribución de la distancia interplanar para los planos (101) de la anatasa y (110) del rutilo. En el TiO_2 y C- TiO_2 sinterizados

a 500 °C se observa el mismo comportamiento para las dos fases cristalinas, donde un efecto de la temperatura y la concentración del polisorbato sobre las distancias interplanares es proporcional a que el incremento en la temperatura favorece el aumento en la distancia interplanar del TiO₂ (101). De igual forma, una concentración de 5% de polisorbato favorece el aumento de las distancias interplanares en ambas fases cristalinas y en ambas temperaturas de sinterización.

Por otro lado, se aprecia una mayor dispersión de los valores de d_{hkl} (distancia interplanar) de las muestras tratadas a 600 °C en comparación con las muestras tratadas a 500 °C en ambas fases cristalinas (anatasa y rutilo), donde los cambios en las distancias interplanares son menores. Se atribuye a que en el TiO₂ tratado a 600 °C, hay con mayor intensidad la fase cristalina rutilo que es más compacta al tener un parámetro de red c considerablemente menor que la anatasa y por lo tanto el efecto de los átomos de carbono dentro de la red cristalina es mayor (Zhang et al., 2018). El comportamiento en la distancia interplanar para los materiales sinterizados a 500 °C es el mismo para todas las concentraciones de polisorbato, con el aumento en la distancia interplanar con respecto al TiO₂ puro. En cambio, las muestras de 10% y 20% de polisorbato sinterizadas a 600 °C tienden a disminuir su distancia interplanar en comparación con el TiO₂ sin polisorbato.

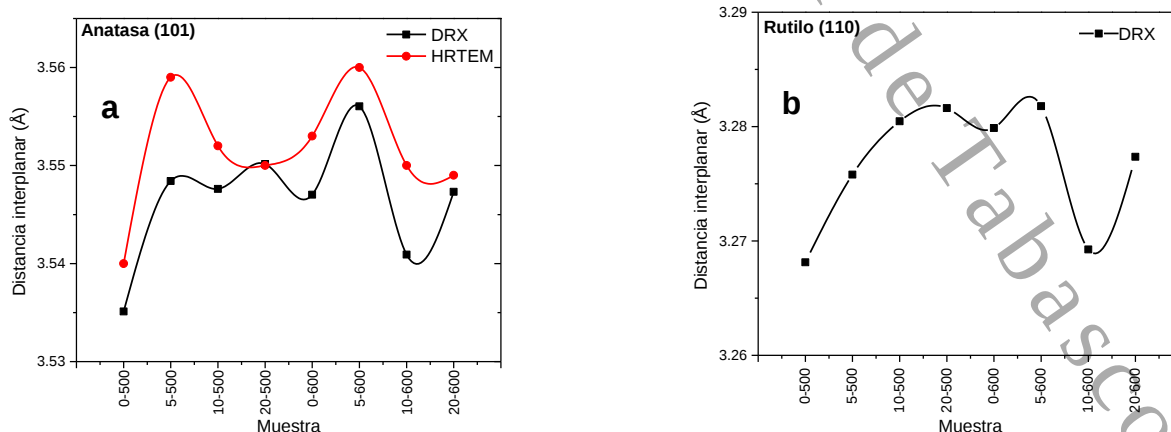


Figura 4.18. Distribución de distancia inter planar para los planos a) (101) anatasa con comparativa entre DRX y HRTEM y b) (110) rutilo.

La **Tabla 4.3** y la **Tabla 4.4** enlistan las distancias interplanares de las dos fases presentes en las muestras con polisorbato y TiO_2 puro, anatasa y rutilo, que fueron calculadas mediante la ecuación de Bragg.

Además, se realizó una comparativa de los valores de las distancias interplanares de la fase anatasa para su validación mediante los análisis Difracción de Electrones en Área Selecta por HRTEM. Los valores obtenidos se enlistan en la **Tabla 4.3**. Se observa que hay una diferencia en el rango de las milésimas de Amstrongs entre las dos técnicas (DRX y HRTEM), y una misma tendencia en el comportamiento de los datos (**Figura 4.18a**), por lo que se comprueba que los datos obtenidos por DRX son válidos.

Tabla 4.3. Distancias interplanares para el plano (101) de la anatasa y parámetros de red de TiO_2 y C-TiO_2 .

Muestra	Distancia interplanar HRTEM Anatasa (101)	Distancia interplanar DRX Anatasa (101)	Diferencia Valor absoluto	Parámetros de red (Å)		
				a	b	c
0-500	3.540	3.535	0.005	3.807	3.807	9.525
5-500	3.559	3.548	0.011	3.821	3.821	9.563
10-500	3.552	3.548	0.004	3.821	3.821	9.551
20-500	3.550	3.550	0.000	3.824	3.824	9.554
0-600	3.553	3.547	0.006	3.819	3.819	9.566
5-600	3.560	3.556	0.004	3.829	3.829	9.587
10-600	3.550	3.541	0.009	3.812	3.812	9.558
20-600	3.549	3.547	0.002	3.820	3.820	9.565

Tabla 4.4. Distancias interplanares para el plano (110) del rutilo y parámetros de red de TiO₂ y C-TiO₂.

Muestra	d spacing Rutilo (110)	Parámetros de red (Å)			Vol. Celda unitaria (Å ³)
		a	b	c	
0-500	3.268	4.622	4.622	2.466	52.676
5-500	3.276	4.633	4.633	2.494	53.520
10-500	3.280	4.639	4.639	2.490	53.593
20-500	3.282	4.641	4.641	2.474	53.289
0-600	3.280	4.638	4.638	2.497	53.716
5-600	3.282	4.641	4.641	2.497	53.798
10-600	3.269	4.623	4.623	2.490	53.232
20-600	3.277	4.635	4.635	2.493	53.558

La **Figura 4.19** muestra las líneas de tendencia de la relación entre el porcentaje y el tamaño de cristal. En el caso de la fase anatasa su porcentaje es inversamente proporcional al tamaño del cristal. Por otra parte, no se observa un comportamiento sistemático en el cambio del tamaño de cristal al incrementar o disminuir el porcentaje de la anatasa en la mezcla de fases para los materiales sinterizados a 600 °C. Sin embargo, para las partículas con fase rutilo (**Figura 4.19b**). Se puede observar una relación directa entre estas dos variables, al incrementar el porcentaje de rutilo el tamaño de cristal también aumenta en ambas temperaturas.

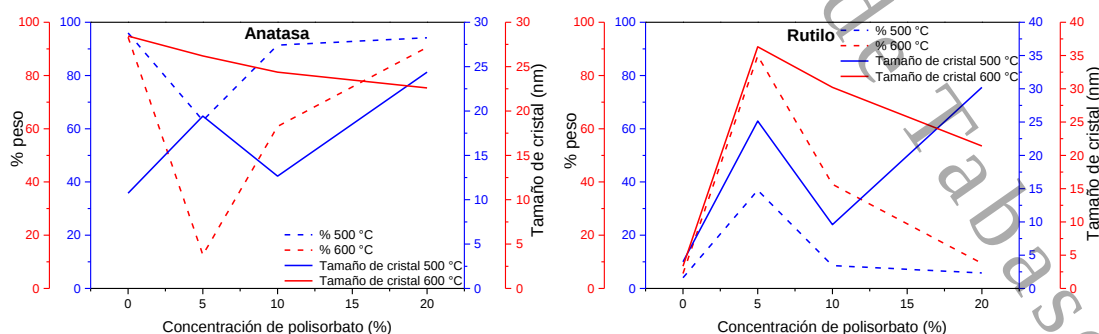


Figura 4.19. Relación entre el porcentaje de fases y tamaño de cristal en función de la concentración de polisorbato a) anatasa, b) rutilo.

4.3. Propiedades texturales del TiO_2 y C- TiO_2

4.3.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno (BET)

En la **Figura 4.20a**, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 a 5%, 10% y 20% de polisorbato sinterizados a 500 °C. Todas las isotermas correspondientes al tipo IV de este material de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, son consideradas materiales mesoporosos, reportando una isoterma con una saturación plana al final de la adsorción. De igual forma no se observa la presencia de microporos o macroporos a presiones relativas bajas y altas respectivamente (Thommes et al., 2015) (Perales Martínez, 2015) (Hua et al., 2020). Por otro lado, la isoterma del TiO_2 sin polisorbato exhibe un lazo de histéresis tipo H2(a) que se atribuye a condensación capilar que ocurre en materiales mesoporosos (2-50 nm). Este dato se confirma con el diagrama de dispersión de diámetro de poro, al tener principalmente poros de 3.83 nm, y concuerdan con las micrografías mostradas en la **Figura 4.11a** donde se aprecian zonas claras menores a 10 nm de diámetro, que corresponden a espacios vacíos existentes entre las nanopartículas dando lugar a la formación de poros.

Se observa que la adición de polisorbato favorece de forma específica y sistemática el aumento en el área del material, siendo TiO_2 20% el que mayor área específica presentó. Se han reportado resultados similares de mejoramiento del área específica cuando se efectúa el dopaje con átomos de carbono dentro de la estructura del TiO_2 (Saiful Amran et al., 2019).

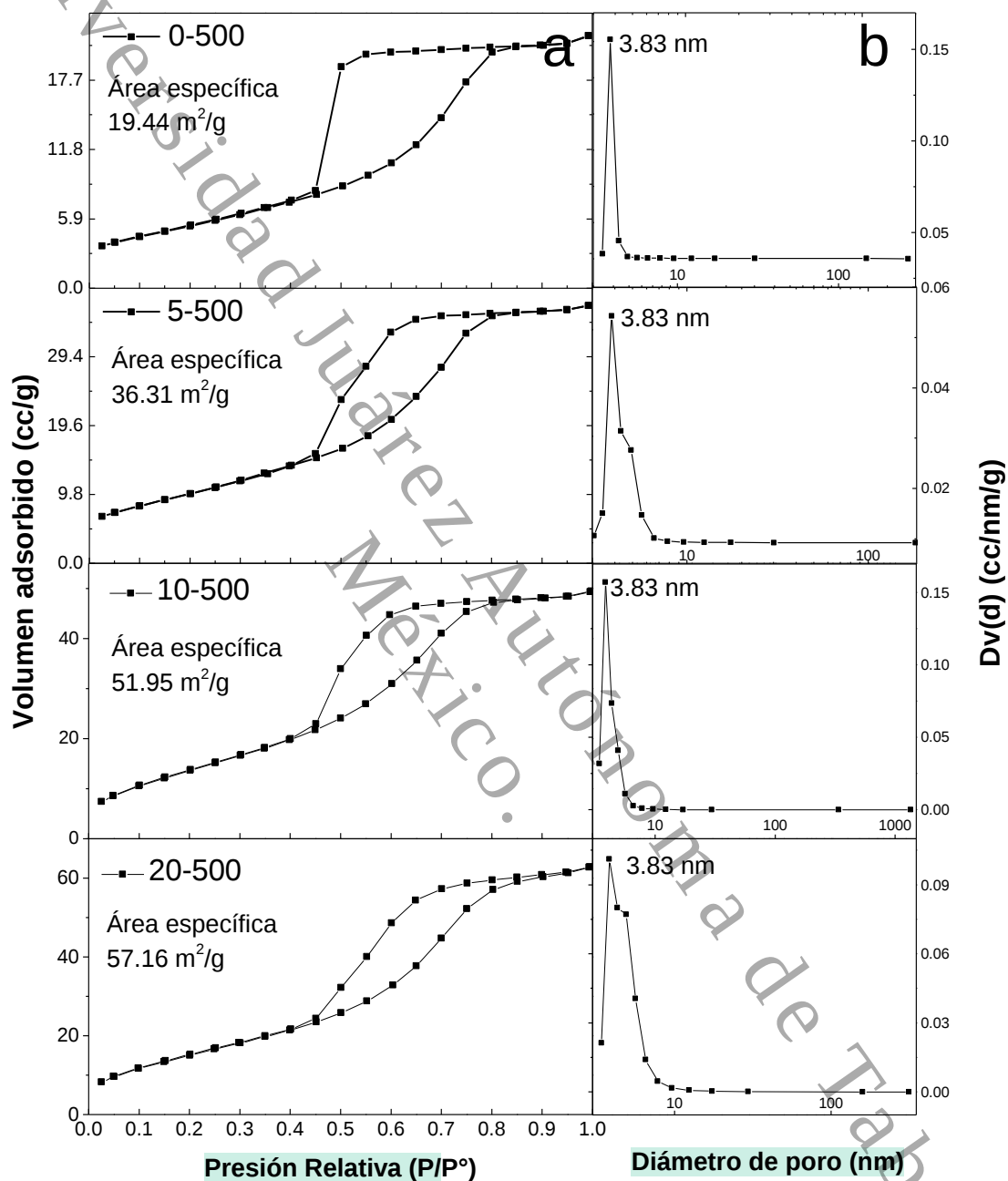


Figura 4.20. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO₂, TiO₂ 5%, 10% y 20% de polisorbato sinterizados a 500 °C. b) Distribución de diámetro de poro.

Los polvos de C-TiO₂ al 5%, 10% y 20% de polisorbato tienen un lazo de histéresis tipo H2(b) que corresponde de igual forma a materiales mesoporosos con cuello de poro de mayor tamaño con menor saturación de nitrógeno gaseoso.

Las gráficas de la **Figura 4.21**, exhiben las isotermas de adsorción de los polvos de TiO₂ y C-TiO₂ a 5%, 10% y 20% de polisorbato, sinterizados a 600 °C. El TiO₂ puro muestra una isoterma tipo VI, este comportamiento es representativo de superficies uniformemente no porosas. Además, presenta un lazo de histéresis H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, asociada a la condensación capilar que ocurre en materiales mesoporosos (2-50 nm), con ciclos de histéresis de los agregados de partículas similares a placas que dan lugar a poros de ranura estrecha. Los tres materiales con polisorbato tienen una isoterma de adsorción tipo IV (a) característica de los materiales mesoporosos con lazos de histéresis tipo II. Al igual que el TiO₂ y C-TiO₂ sinterizado a 500 °C el área específica sufre un aumento con respecto al incremento del polisorbato como precursor dopante de carbono. También, se aprecia el efecto de la temperatura al disminuir el área específica de los materiales sinterizados a 600 °C, esto se atribuye al colapso de la estructura mesoporosa y al crecimiento del tamaño de cristal (Lin et al., 2013) Este resultado es consistente a lo observado en las micrografías obtenidas por HRTEM, donde se aprecia un aumento en el tamaño de partícula en consecuencia del aumento de la temperatura de sinterización, siendo el área específica inversamente proporcional al tamaño de partícula. De igual forma se observa en la muestra de 0% de polisorbato a 600 °C, un corrimiento del lazo de histéresis hacia la región de presión relativa más alta en comparación con los materiales sinterizados a 500 °C, indicando el aumento en el diámetro del mesoporo por sobre los 4 nm. Es relevante mencionar que el área no depende directamente del tamaño de partícula si no de la morfología de la superficie en forma rugosidades generadas por las nanoestructuras de TiO₂ aglomeradas. Siendo los polvos sinterizados a 600 °C los que presentaron menor tamaño de partícula y menor área superficial.

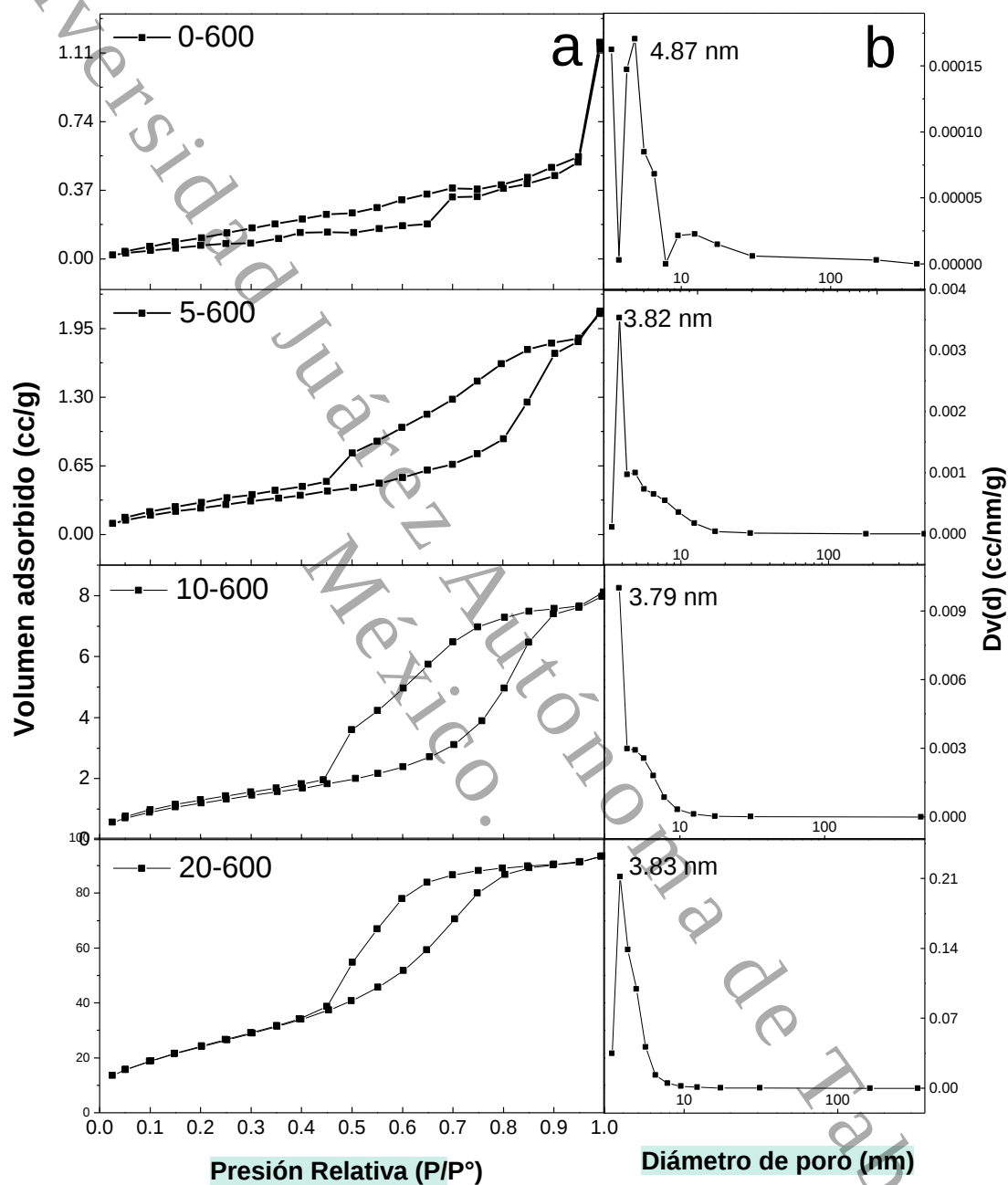


Figura 4.21. a) Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de TiO_2 , TiO_2 5%, 10% y 20% de polisorbato sinterizados a 600 °C. b) Distribución de tamaño de poro.

4.3.2. Potencial Z

La **Tabla 4.5.** muestra los valores de potencial Z en mV obtenidos por el análisis de dispersión de luz dinámica. En todos los procesos se observa la presencia de una carga negativa en la superficie las nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2 resultante de la interacción de la superficie de las nanopartículas con los iones hidroxilos del medio acuoso, este resultado favorece la interacción de los nanomateriales con la membrana celular las bacterias *bacillus cereus* que tienen una membrana del tipo Gram positiva con potencial Z cercano a 0 (Sreelekshmy et al., 2022). El tamaño de partícula depende de las densidades de cargas superficiales, es decir, el tamaño de partícula está directamente relacionado con el potencial Z. (Holmberg et al., 2013)

La aglomeración de las partículas resultó en la obtención de cargas superficiales similares a partículas de mayor tamaño, dificultando la interacción con las bacterias.

Tabla 4.5 Potencial Z de TiO_2 y C- TiO_2 .

Muestra	Potencial Z (mV)
0-500	-31.2
5-500	-28
10-500	-29.8
20-500	-30
0-600	-27.5
5-600	-33.3
10-600	-29.2
20-600	-29.8

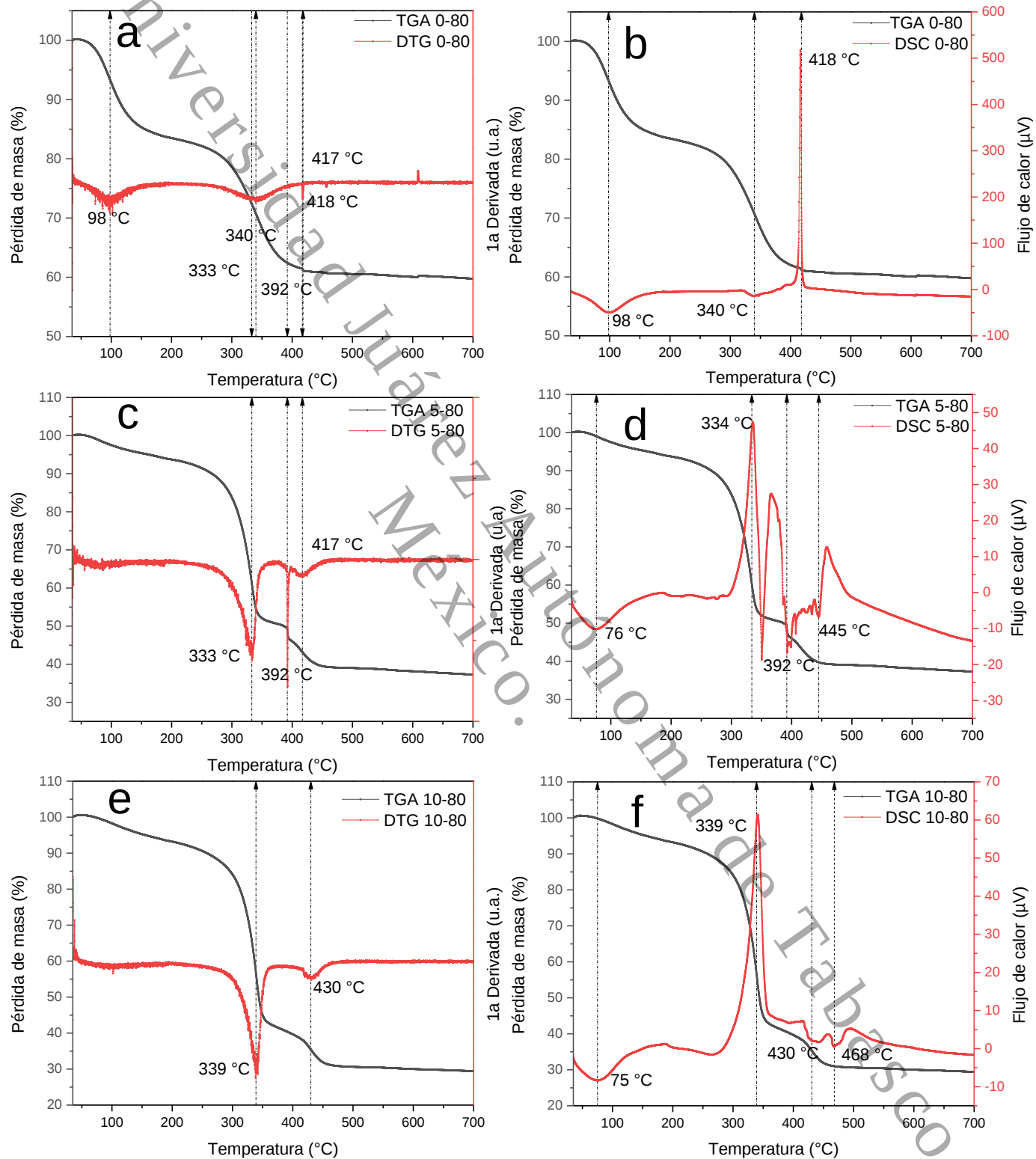
4.4. Propiedades fisicoquímicas

4.4.1. Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis termogravimétrico se realizó utilizando un proceso de calcinación bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo empleadas en el proceso de sinterización (Rampa inicial de 5.83 °C/min durante 30 min, manteniendo a 200 °C durante 1 hora, a continuación, se utilizó una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar 500 °C y 600 °C respectivamente sosteniendo la temperatura durante 1 hora a las que fueron sometidos los materiales previamente secados a 80 °C durante 30 min. Y finalmente se dejó enfriar dentro de la mufla hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La **Figura 4.22 a, c, e, g)** muestra los termogramas con la primera derivada de los xerogeles correspondientes a las muestras con 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, la derivada se calculó con la finalidad de mostrar las temperaturas donde existe la mayor pérdida de masa, dicha información se observa en los mínimos de cada punto de inflexión dentro de la gráfica. Para la muestra al 0% de polisorbato, es decir TiO_2 puro, las curvas de pérdida de masa exhiben tres etapas de pérdida con 10%, 20% y 10% respectivamente. La primera derivada resalta las temperaturas de mayor pérdida a 98 °C, 340 °C y 418 °C. La disminución en la masa se presenta de igual forma en todas las muestras con polisorbato en aproximadamente 5% pero a una temperatura menor en un rango de los 70 °C a 80°C, como se observa en las **Figuras 4.22 d, f, h** correspondientes al primer pico endotérmico de energía. Esta pérdida inicial de masa está asociada a la evaporación de los compuestos hidroxilos y la descomposición térmica de los compuestos residuales del alcóxido precursor y las pérdidas de agua (Mahlambi et al., 2012; Cerro-Prada et al., 2018). El segundo escalón de pérdida se observa para todas las muestras en un rango de 340 °C a 351 °C, donde es observado un comportamiento sistemático en la disminución de la temperatura a menor porcentaje de polisorbato. Estas pérdidas están asociadas a la descomposición térmica de los compuestos orgánicos residuales

provenientes de la síntesis del xerogel, donde se aprecia una coincidencia entre la pérdida de masa y el pico exotérmico en los diagramas DSC (Khatun et al., 2018), (Ovodok et al., 2018), y se relacionan con una vía de reacción compleja, donde las condiciones para que ocurra la transición de TiO_2 amorfo a anatasa se cumple cuando todos los compuestos orgánicos son eliminados. Lo anterior, ocurre a 418°C para el TiO_2 con 0% de polisorbato previo a una reacción endotérmica generada por la eliminación de los compuestos orgánicos de los precursores a 340°C . Este fenómeno se aprecia en la segunda transición exotérmica de la primera derivada de la **Figura 4.22a**) y la segunda transición de carácter exotérmico correspondiente a una transición de fase en el diagrama DSC que no está ligado a ninguna pérdida de masa como se observa en la **Figura 4.22b**. (Kishore et al., 2011). Posterior a los 420°C no existe pérdida de masa ni ningún otro pico de flujo de calor por lo que el proceso se torna estable, garantizando la cristalización y estabilización de la anatasa como lo reportado previamente por el análisis de DRX de las muestras y en coincidencia con estudios previos (Yürüm and Karakaş, 2017).



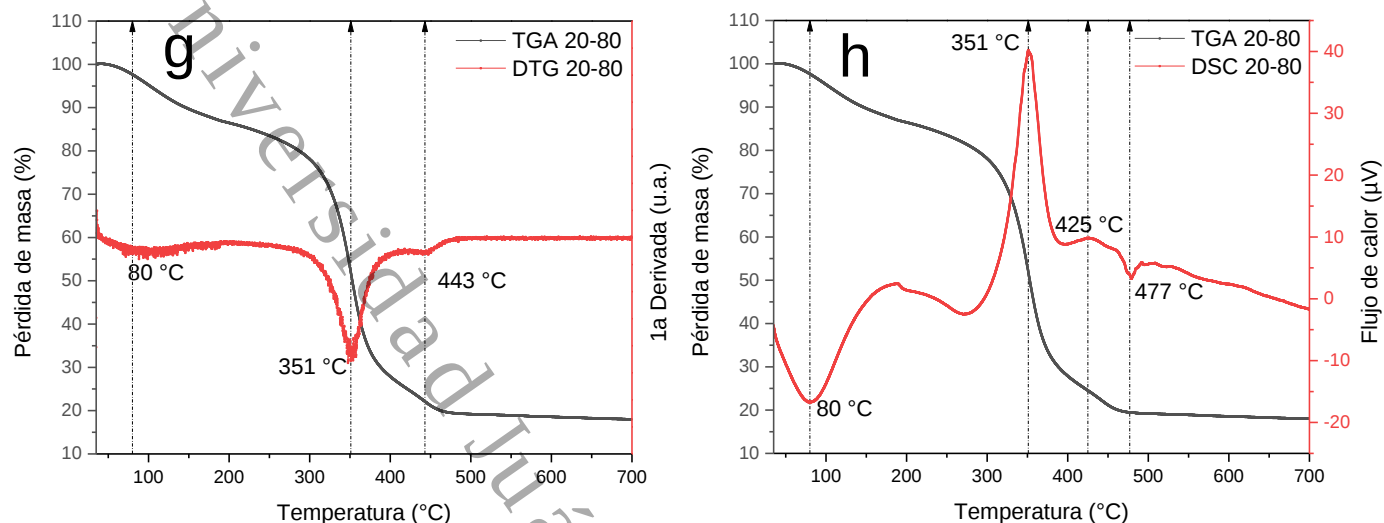


Figura 4.22. a, c, e g) Termograma y primera derivada de xerogel precursor de TiO_2 y C- TiO_2 al 0%, 5 %, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, secado a 80 °C. b, d, f, h) Termograma y curva DSC del xerogel precursor de TiO_2 y C- TiO_2 al 0%, 5 %, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, secado a 80 °C.

Por otro parte, el caso de las muestras con polisorbato (**Figura 4.22 d, f, h**) la segunda transición exotérmica de los diagramas DSC, aunque coincide con la temperatura de pérdida de masa de los compuestos orgánicos precursores (transición endotérmica en el diagrama DSC de la **Figura 4.23a**) ocurren una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas complejas durante la oxidación y carbonización, en las muestras de TiO_2 con polisorbato. El inicio de la transición de fase de TiOH amorfo a TiO_2 en su fase anatasa está representado por el pico característico de este fenómeno de cristalización (Toubal et al., 2017), esto permite el inicio de la cristalización a una temperatura menor de 334 °C, por debajo del xerogel precursor de TiO_2 puro (Serga et al., 2021), esto se debe a que la estabilidad térmica del TiO_2 decrece propiciando el inicio de la cristalización a una menor temperatura como lo ha reportado Habibi and Jamshidi, 2020. Este corrimiento en la T_{max} de cristalización se traduce en un ahorro energético al obtener TiO_2 a menor temperatura con las ventajas de la

síntesis sol gel (Kishore et al., 2011). Por lo tanto, se observa una relación directa entre la disminución sistemática en la temperatura del inicio de la cristalización y la disminución de los porcentajes de polisorbato adicionado a la síntesis.

Además, en los termogramas **d, f, y h** de la **Figura 4.22**, se observan una serie de transiciones térmicas de característica endotérmicas siguientes al inicio de la cristalización del TiO_2 . Se atribuyen a la continuación de la carbonización de los compuestos orgánicos derivados del polisorbato lo que se comprueba con el termograma de la **Figura 4.23b** que presenta temperaturas similares en sus transiciones endotérmicas en el rango de los $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $480\text{ }^{\circ}\text{C}$.

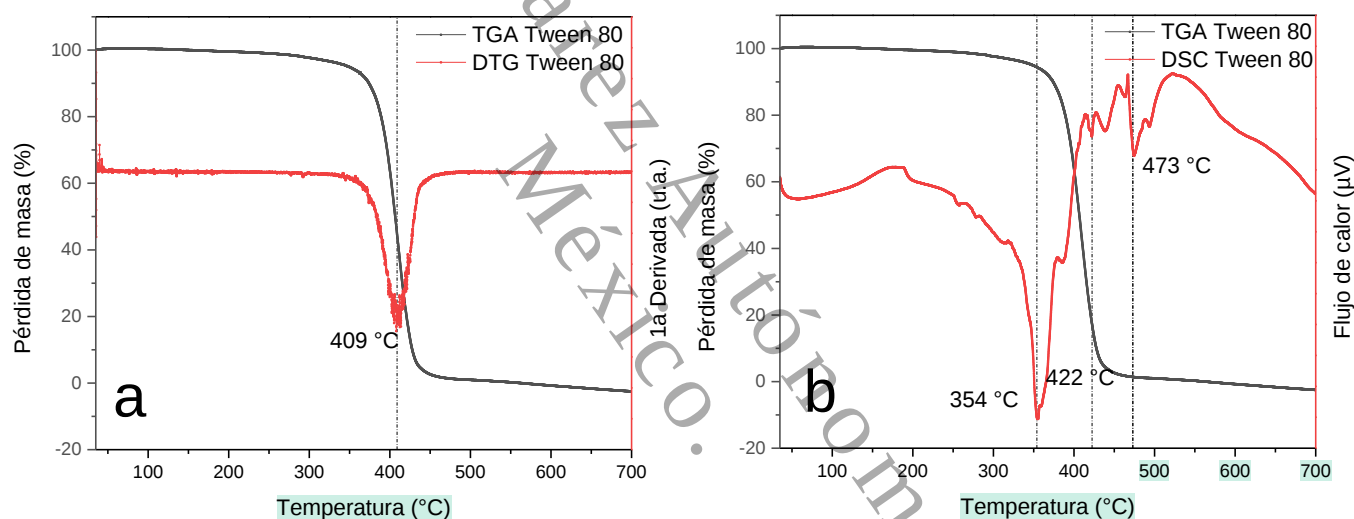


Figura 4.23. a) Termograma y primera derivada del polisorbato (Tween 80), b) termograma y diagrama DSC del polisorbato.

Para los procesos con 5% y 10% de polisorbato, estas transiciones están relacionados con una pequeña pérdida de masa de 10%, que además de ser atribuidos a la remoción gradual de residuos orgánicos, la transformación de fase de anatasa a rutilo está presente. Disminuyendo de manera considerable la temperatura de transición de fase, como se observó en los difractogramas de la **Figuras 4.13 y 4.14** donde la adición de polisorbato propició a un incremento en

la altura de los picos correspondientes al plano (110) del rutilo, que está relacionado a un aumento en la cristalinidad y del porcentaje de fase, esta transformación ocurre de manera común por encima de los 550 °C y cercana a 800 °C cuando se usan elementos metálicos como dopantes (Zhao et al., 2020). Siendo el carbono una opción para bajar la temperatura de cristalización del rutilo, por lo tanto, la influencia del polisorbato como fuente de carbono, favorece la disminución de esta temperatura por debajo de los 500 °C, similar a la temperatura de cristalización de la anatasa. Como se evidencia en la conversión casi completa de la fase anatasa a rutilo para la muestra con 5% de polisorbato tanto para los procesos sometidos a 500 °C como los de 600 °C, tal como se comprobó anteriormente a través del patrón de difracción de rayos X (Cerro-Prada et al., 2018).

4.4.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para determinar el estado de interacción e incorporado del carbono dopante dentro de la red de TiO_2 , fueron realizados análisis de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X revelando la composición superficial del material a 10 nm de profundidad. Todos los análisis fueron calibrados a la energía de enlace del nivel energético 1s del Carbono ambiental como referencia para las demás mediciones, el cual tiene una energía de enlace de 284.5 eV (Moulder and Chastain, 1992).

La **Figura 4.24** muestra los espectros XPS de alta resolución para el C1s de todas las muestras de TiO_2 y C- TiO_2 sinterizadas a 500°C y 600 °C.

En el análisis de deconvolución fue posible configurar tres bandas de energía de enlace para el carbono C1s indicando los tres diferentes ambientes químicos existentes del carbono presente en la muestra. En todos los procesos es posible observar un pico que corresponde a la banda de energía de enlace en el rango de los 284.5 eV, esta señal se atribuye al enlace C-C proveniente del carbono ambiental adventicio presente en el material, así como a los residuos de los materiales orgánicos resultantes de la combustión incompleta de los compuestos

utilizados como precursores (Purbia et al., 2017), (Neville et al., 2012), (Au-pre et al., 2021), (Yang et al., 2015). Además, dos picos más se aprecian en cada espectro, estas bandas de energía están presentes en el rango 285-286 eV y 288-289 eV y se atribuyen a la energía de enlace para C-O y Ti-C-O respectivamente, la existencia de estas energías de enlace refuerzan el indicativo de la presencia del carbono como elemento dopante dentro de la red del TiO₂ descrito anteriormente en el análisis por DRX donde un corrimiento de los picos de difracción hacia valores de 2θ menores indicaba un incremento en las distancias interplanares como consecuencia de la modificación de la estructura cristalina por efecto del carbono dopante (Habibi and Jamshidi, 2020) (Ji et al., 2017). De igual forma la interacción T-O-C exhibe una fuerte habilidad del C para formar enlaces covalentes con el TiO₂ con el estrechamiento de la energía de banda prohibida y absorbiendo la energía en el rango del espectro electromagnético de la luz visible, como se describió en las **Figura 4.2 y 4.3** (Hua et al., 2020). Aunque el carbono como elemento dopante está presente en todas las muestras, los porcentajes atómicos de cada enlace correspondientes a las muestras con polisorbato, reportados en la **Tabla 4.6**, exhiben una disminución en el enlace Ti-O-C con respecto al TiO₂ sin polisorbato, en ambas temperaturas, siendo la muestra de C-TiO₂ al 5% y 500°C de sinterización la que tiene menor porcentaje.

Tabla 4.6 Porcentajes atómicos de enlaces del carbono presentes en el TiO₂ y C-TiO₂.

% de polisorbato	Temperatura de sinterización					
	500 °C			600 °C		
	C-C	C-O	Ti-O-C	C-C	C-O	Ti-O-C
0	72.18	19.56	8.26	76.80	17.92	5.28
5	78.80	15.57	5.63	86.36	9.26	4.38
10	74.92	18.69	6.39	89.00	8.38	2.61
20	78.26	11.98	9.76	86.00	8.93	5.06

Esta disminución se relaciona con la presencia de vacancias de oxígeno en el material lo que refuerza el hecho de que sea la muestra con el valor de energía de banda prohibida más pequeño.

Además, como se muestra en la tabla del **Anexo 5**, existe una disminución en el porcentaje atómico del carbono, estos resultados son consistentes con los valores obtenidos con el análisis de EDS por HRTEM que evidencian un menor porcentaje de carbono en las muestras que se sinterizaron con polisorbato a diferencia de las muestras sinterizadas sin el polímero.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

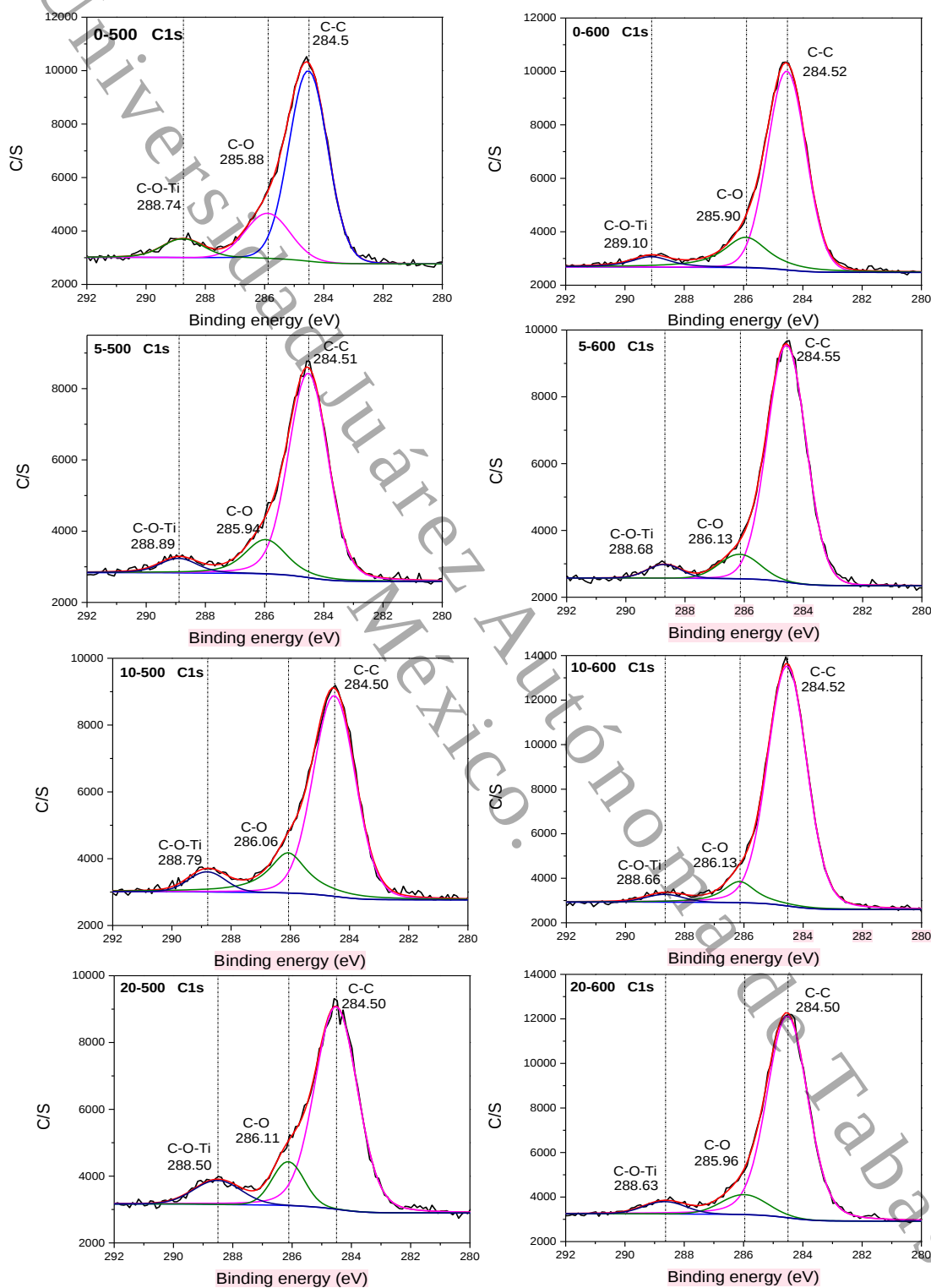


Figura 4.24. Espectros XPS del C1s de todas las muestras.

La **Figura 4.25** corresponde al análisis por deconvolución de picos de los espectros XPS de alta resolución correspondientes al nivel energético 1s del oxígeno.

La primera banda de energía y la más intensa está relacionada con el oxígeno del enlace Ti-O proveniente de la estructura natural de TiO_2 , esta banda se encuentra en el rango de 529.8 eV a 530.03 eV. La banda de energía de enlace de menor intensidad se atribuye a la absorción en la superficie de los nanocristales de TiO_2 de la especie química de oxígeno proveniente de los grupos funcionales OH y carbonatos (Purbia et al., 2017). Todas las muestras con polisorbato, sinterizadas a 500 °C muestran un corrimiento positivo en los valores de energía de enlace indicando que la adición de polisorbato a la síntesis favorece la formación de vacancias de oxígeno en la red del C- TiO_2 (Negi et al., 2021).

Además, la muestra de 5% de polisorbato y 500 °C tiene el mayor incremento en la energía de enlace en comparación a las muestras con 10% y 20% de polisorbato con respecto al TiO_2 puro, este corrimiento indica una distorsión en la red cristalina del TiO_2 consistente con los análisis anteriores realizados por DRX y HRTEM, en los cuales se encontró diferencias en las distancias interplanares y parámetros de red como consecuencia de la adición de polisorbato (Neville et al., 2012).

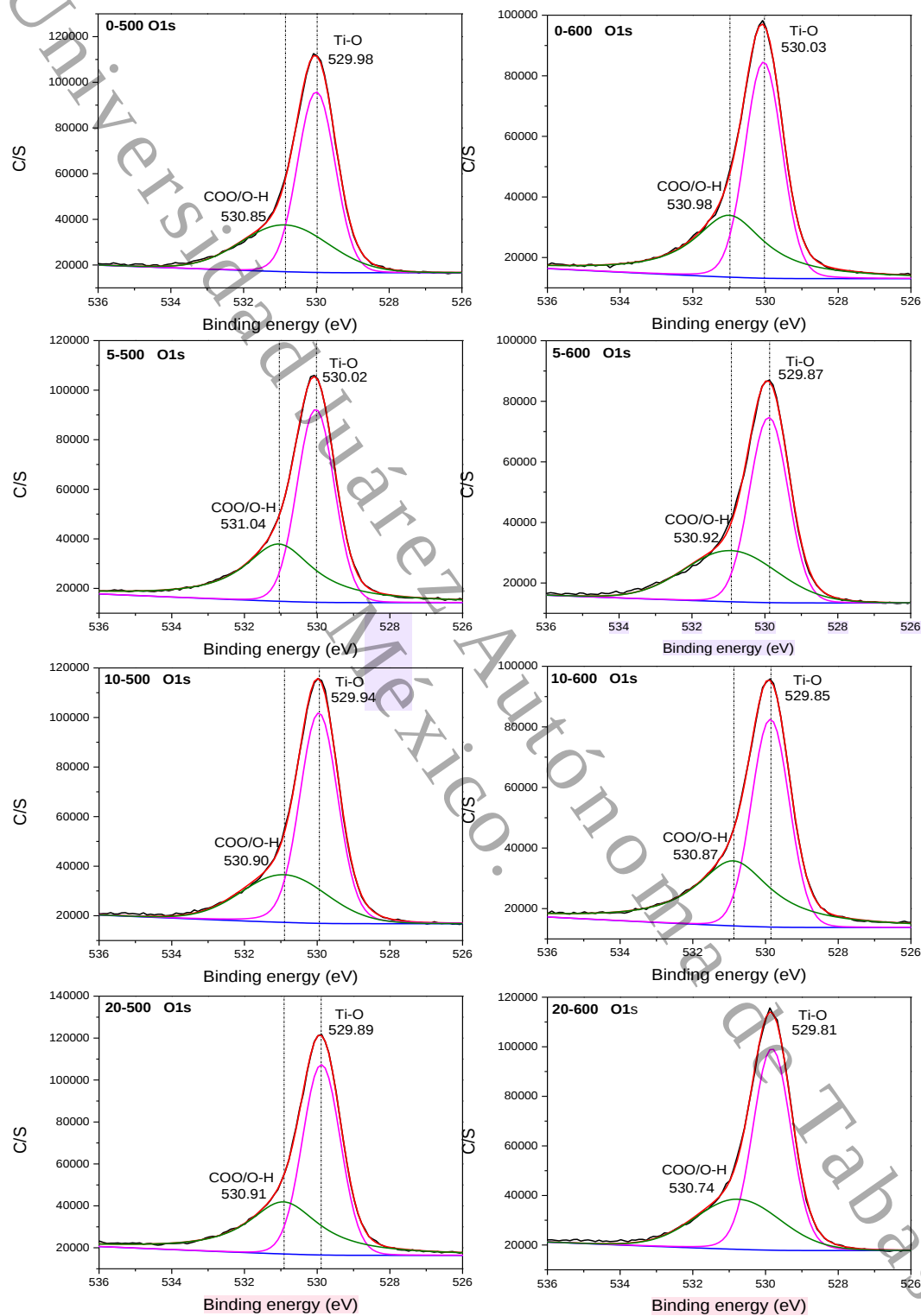


Figura 4.25. Espectros XPS del O1s de todas las muestras.

La **Figura 4.26** se muestran dos bandas de energía de enlace características del nivel energético 2p del titanio (Ti 2p) esta región representa la eyección de un electrón del subnivel Ti 2p 3/2 al subnivel Ti 2p 1/2 con una banda promedio de energía de 464 eV y 458 eV respectivamente (Neville et al., 2012) (Au-pree et al., 2021). Las diferencias entre las energías de enlace presentes en el doblete fueron calculadas, mostrando que existe un efecto del polisorbato sobre la estructura del C-TiO₂ al mostrar un estrechamiento en la separación de las bandas en función de la concentración.

Se observa que nuevamente los polvos de C-TiO₂ al 5% y 500 °C y 600 °C de temperatura de sinterización tienen un mayor estrechamiento en la separación de las bandas de energía del Ti 2p 1/2 y el Ti 2p 3/2, este estrechamiento está relacionada con la modificación de la estructura cristalina a causa de la inserción de átomos, reafirmando el proceso de dopaje sobre la matriz de TiO₂. En adición a esto, el desplazamiento de las bandas de energía del C-TiO₂ a valores menores que en el TiO₂ y decrecimiento en la diferencia de energía del orbital de giro 2p se atribuyen a la fuerte interacción entre el Ti⁴⁺ y el carbono elemental exhibiendo una distorsión en la red de TiO₂, además el desplazamiento hacia valores menores de energía del proceso térmico a 600 °C en comparación con el proceso térmico de 500 °C se atribuye a los efectos de la alta temperatura de sinterización (Negi et al., 2021) (Xiong et al., 2019) (Ji et al., 2017).

Por lo tanto, es posible confirmar el dopaje de la matriz de TiO₂ en ambos tratamientos térmicos, debido a que como se analizó en el análisis de DRX, no se encontró la presencia de alguna otra estructura de óxidos del carbono, confirmando solo la presencia de las fases anatasa y rutilo para el TiO₂. En adición el análisis de FTIR de los polvos de TiO₂ y C-TiO₂ sinterizados a 500 °C y 600 °C no mostraron la presencia de grupos funcionales carboxílicos. Garantizando la presencia del carbono en la matriz de TiO₂ como elemento dopante.

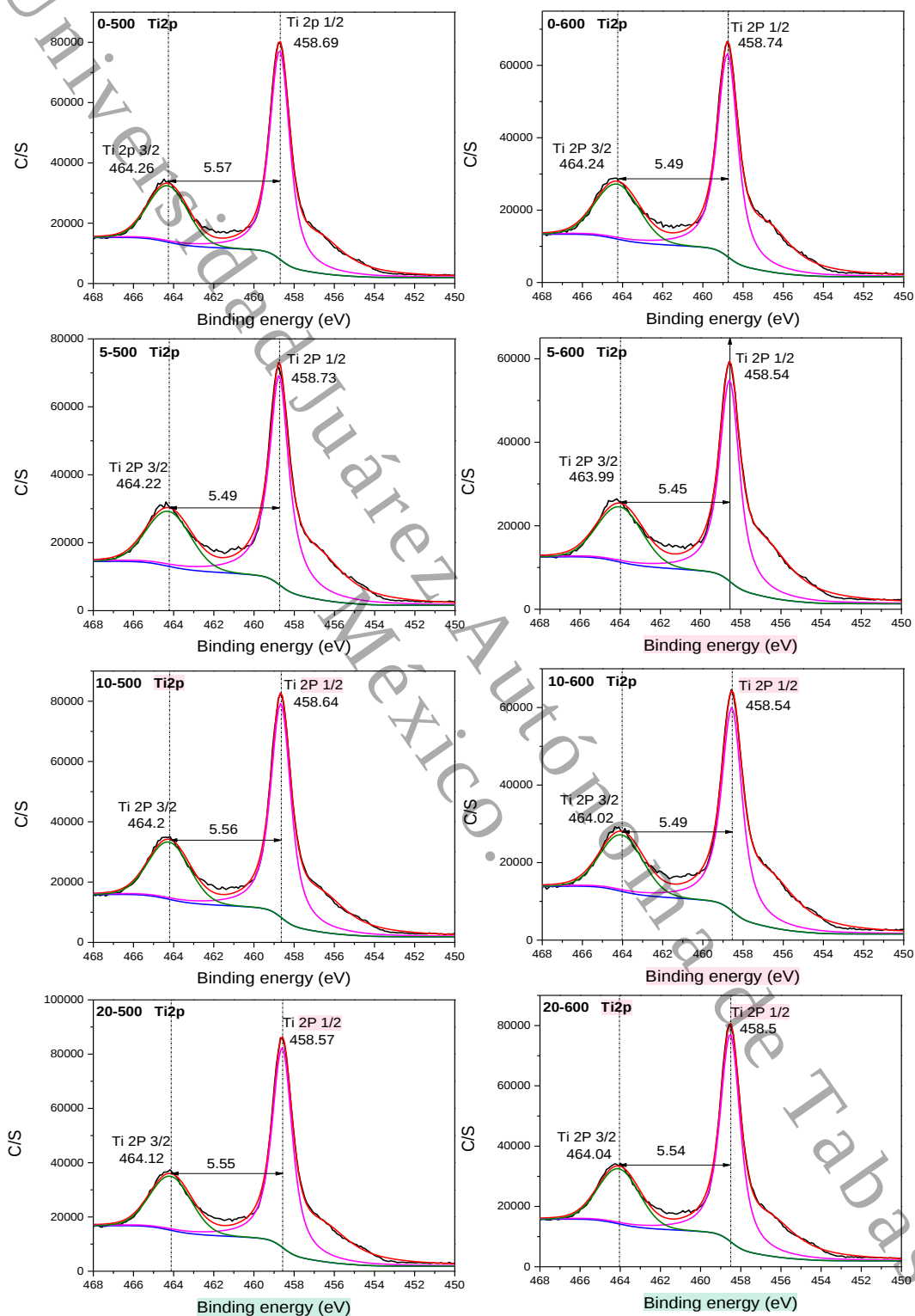


Figura 4.26. Espectros XPS del Ti 2p de todas las muestras.

4.5. Pruebas de degradación de contaminante de TiO_2 y C- TiO_2 sobre una cepa de *Bacillus Cereus*

La **Figura 4.27** muestra las placas obtenidas en los procesos de análisis de UFC/ml para los procesos de TiO_2 y C- TiO_2 a 500 °C y 600 °C, con cinco puntos de muestreo durante la reacción (0, 30, 60, 90 y 120 minutos respectivamente). Los resultados del conteo se muestran en la **Tabla 4.7**. Se observa que los polvos de TiO_2 a 5%, 10% y 20% de polisorbato mostraron capacidad antibacteriana contra los *B. cereus*. En cambio, no se observaron efectos de las nanopartículas sinterizadas a 600 °C sobre los cultivos de *B. cereus*, todos los tratamientos tuvieron un crecimiento similar de UFC/ml en todos los tiempos de muestreo.

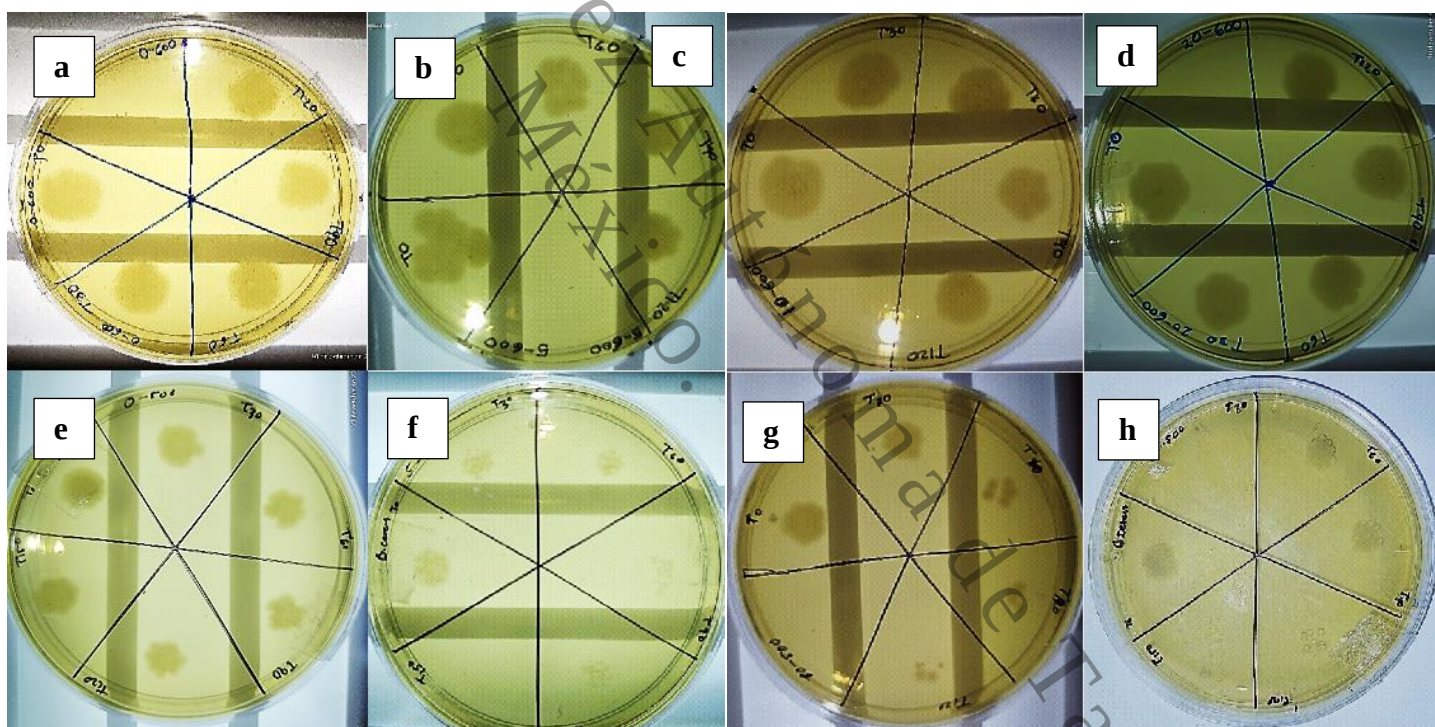


Figura 4.27. a, b, c, d) Cultivo en placa de *Bacillus Cereus* para conteo de Unidades Formadoras de Colonias (UFC/ml) después del proceso de degradación con los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 5%, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, sinterizados a 600 °C. e) TiO_2 , f, g, h) C- TiO_2 5%, 10% y 20% de polisorbato respectivamente, sinterizados a 500 °C.

Tabla 4.7. Conteo en placa de UFC/ml de *Bacillus cereus* post tratamiento con los polvos de TiO₂ y C-TiO₂ a 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato a 500 °C sometidos a irradiación de luz visible.

Tiempo de muestreo (min)	0-500	5-500	10-500	20-500
	UFC/ml	UFC/ml	UFC/ml	UFC/ml
0	Incontable	Incontable	Incontable	3.8×10^3
30	Incontable	Incontable	4.8×10^2	X
60	Incontable	2.8×10^3	6×10^2	2.4×10^3
90	Incontable	2.4×10^3	5×10^2	2.4×10^3
120	Incontable	1.8×10^3	5×10^2	1.0×10^3
	0-600	5-600	10-600	20-600
	UFC/ml	UFC/ml	UFC/ml	UFC
0	Incontable	Incontable	Incontable	Incontable
30	Incontable	Incontable	Incontable	Incontable
60	Incontable	Incontable	Incontable	Incontable
90	Incontable	Incontable	Incontable	Incontable
120	Incontable	Incontable	Incontable	Incontable

Para comprobar la influencia de la irradiación de luz visible se realizaron pruebas en cabina oscura. **La Figura 4.28** muestra los cultivos de los procesos sin fuente de irradiación y los resultados de la UFC/ml se enlistan en la **Tabla 4.8**.

Tabla 4.8. Conteo en placa de UFC/ml de *Bacillus cereus* post tratamiento con los polvos de C-TiO₂ a 0%, 5%, 10% y 20% de polisorbato a 500 °C sin irradiación de luz.

Tiempo de muestreo (min)	5-500		10-500		20-500	
	1 UFC/ml	2 UFC/ml	1 UFC/ml	2 UFC/ml	1 UFC/ml	2 UFC/ml
0	4.7×10^3	4.6×10^3	Incontable	Incontable	4.3×10^3	4.3×10^3
30	3.4×10^3	3.5×10^3	Incontable	Incontable	3.5×10^3	4.3×10^3
60	7×10^2	6×10^2	5×10^2	3×10^2	3.4×10^3	3.9×10^3
90	7×10^2	2×10^2	6×10^2	3×10^2	3.4×10^3	4.0×10^3
120	7×10^2	2×10^2	5×10^2	3×10^2	9×10^2	3.6×10^3

Los resultados muestran que aún sin fuente de irradiación las muestras tienen propiedades biocidas, provenientes de las interacciones mecánicas y electrostáticas entre las nanopartículas y las membranas celulares de las bacterias. Como se observó anteriormente en el análisis por potencial Z las

muestras de C-TiO₂ con 5% y 10% de polisorbato tienen menor valor en potencial Z, lo que les confiere una capacidad mayor de dispersión en la solución de agua contaminada y por lo tanto mayor interacción con los microorganismos contaminantes.

La capacidad biocida de los materiales pudo deberse a varios mecanismos ya sea:

1) el estrés oxidativo debido a las especies de oxígeno reactivo (ROS por sus siglas en ingles), sobre las células bacterianas al entrar en contacto con la superficie del TiO₂, generando una oxidación directa en las células de las bacterias (Rajendar et al., 2017).

2) El daño en la pared o membrana celular afecta la actividad enzimática y el metabolismo relacionado a la capacidad de adaptación al ambiente, que depende de la integridad de la membrana celular de las bacterias. Por lo que no haber efectos fotocatalíticos sobre las bacterias se infiere que la capacidad biocida se debe a los daños estructurales generados por la interacción entre las nanopartículas y las células bacterianas.

Por otro lado, a los materiales que no tuvieron efectos biocidas sobre los cultivos de *B. Cereus* fueron los sinterizados a 600 °C, se les atribuye la disminución en la interacción de las nanopartículas con las células bacterianas generada por una baja área específica derivada de un aumento en el tamaño de cristal provocando una disminución de las rugosidades superficiales, a pesar de que fueron los materiales con un tamaño de partícula menor. A pesar de que el potencial Z les confiere estabilidad en la solución evitando la aglomeración y precipitación de partícula. Además, existe un mecanismo de defensa por parte de los microorganismos que es la formación de biopelículas formadas por exopolisacáridos que impiden la interacción directa de las nanopartículas con la membrana celular (Arzate Quintana, 2016).

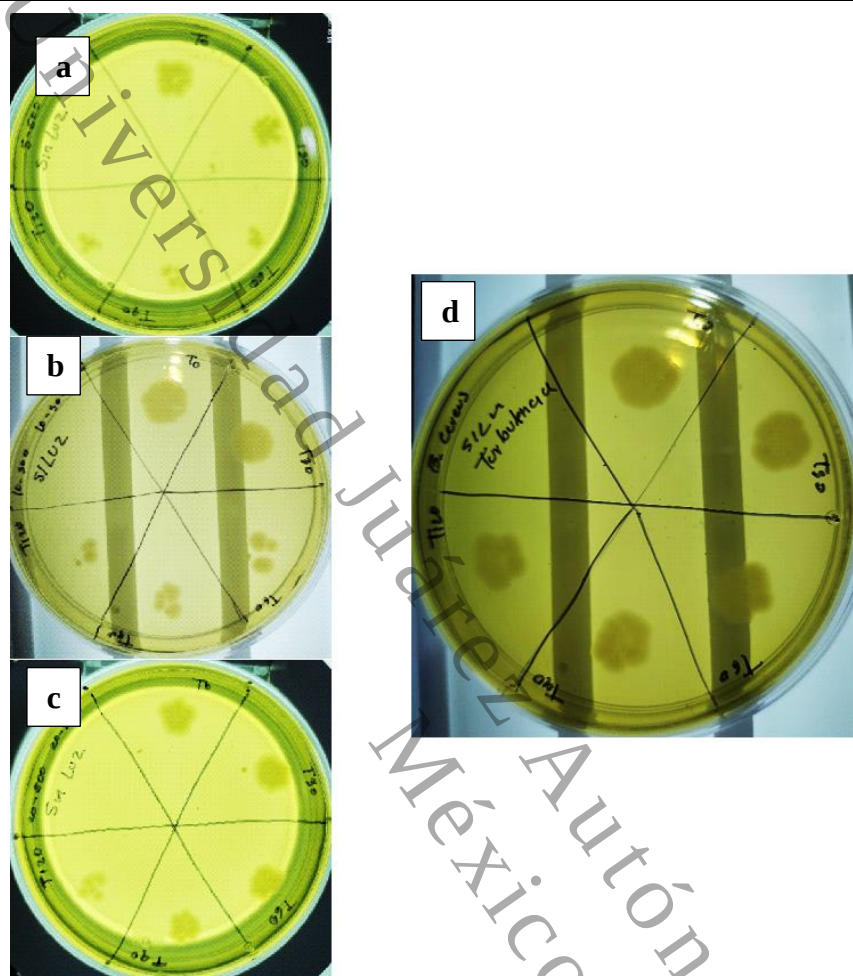


Figura 4.28. Cultivo en placa de *Bacillus cereus* para conteo de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) después del proceso de degradación con los polvos a) TiO_2 5% de polisorbato b) 10% de polisorbato, c) 20% de polisorbato, d) referencia de *Bacillus cereus* con presencia de turbulencia y sin TiO_2 .

Tabla 4.9. Conteo en placa de UFC/ml de *Bacillus Cereus* post tratamiento con aireación continua y sin TiO_2 .

Tiempo de muestreo (min)	<i>Bacillus cereus</i>	
	1-UFC/ml	2-UFC/ml
0	Incontable	Incontable
30	2.8×10^3	2.8×10^3
60	2.8×10^3	2.6×10^3
90	2.6×10^3	2.4×10^3
120	2.0×10^3	2.5×10^3

4.6. Análisis de varianza de un diseño factorial 4x2

Se cuantificaron los resultados obtenidos de UFC/ml en las pruebas bacteriológicas y se realizó un análisis de varianza de dos factores (Temperatura y Concentración de polisorbato y se revisaron los supuestos de validación del modelo.

Para el análisis se siguió el modelo $Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \epsilon_{ij}$

```
##               Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
## Temperatura    1 2889.1   2889.1   60.425 5.37e-05 ***
## Concentracion   3 1192.2    397.4    8.312 0.00769 **
## Temperatura:Concentracion 3 1216.2    405.4    8.479 0.00725 **
## Residuals       8  382.5     47.8
## ---
## Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
##
## Call:
## lm(formula = UFC ~ Temperatura + Concentracion + Temperatura *
##     Concentracion)
```

El análisis de varianza muestra que los efectos del factor temperatura son significativos al igual que los efectos por el factor concentración al caer dentro de la zona de rechazo para la hipótesis nula de ambos factores. Los efectos de interacción caen dentro de la zona de rechazo, rechazando la hipótesis nula, concluyendo que hay efectos de interacción entre los factores temperatura y concentración.

En la **Figura 4.29** se aprecia que hay una diferencia significativa en los efectos de los dos factores, siendo de mayor significancia los efectos debido a la temperatura en el estudio.

Reportando un menor conteo de UFC/ml los polvos que fueron sinterizados a 500 °C de temperatura. Se observa que el factor concentración muestra una diferencia significativa entre los procesos que no se doparon con carbono y los que sí, por lo que efectivamente tienen una influencia significativa sobre la

variable de respuesta, indicando que los mejores resultados con respecto a las UFC/ml los presentaron los procesos con 5% y 10 % de polisorbato.

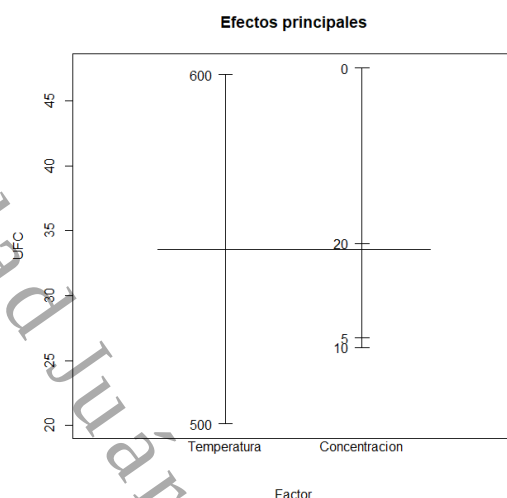


Figura 4.29. Gráfica de efectos principales

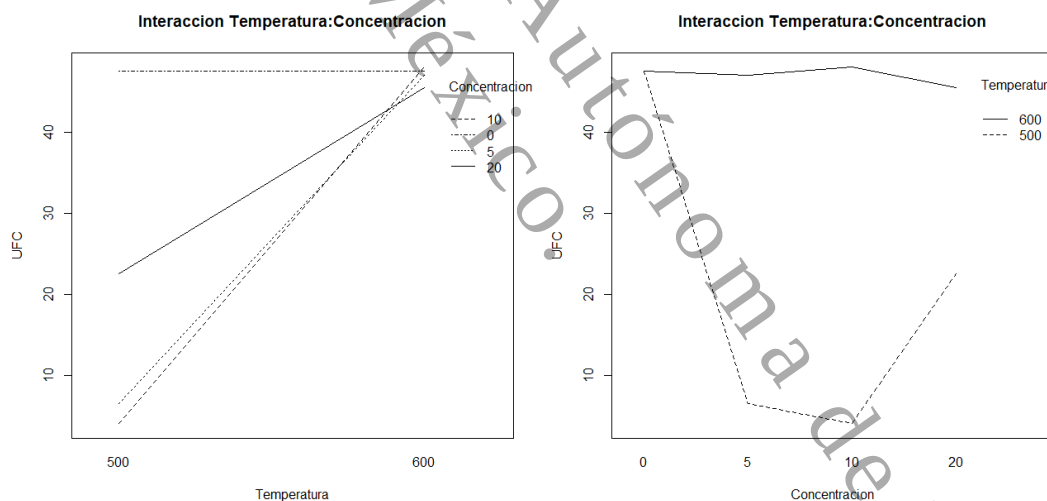


Figura 4.30. Gráficas de efectos de interacción.

La **Figura 4.30** muestra los efectos de interacción entre los dos factores.

En la figura se observa que no hay efectos sobre la variable de control cuando los materiales son sometidos al tratamiento de 600 °C, sin embargo, se aprecia que las pendientes de las rectas son diferentes y éstas tienen interacción entre sí al tener un entrecruzamiento, demostrando que existen efectos de interacción.

entre los dos factores propuestos en el experimento, La presencia de interacción entre los dos factores implica que el efecto aditivo del factor concentración no es el mismo en todos los niveles del otro factor temperatura a excepción de los procesos a 0% de polisorbato donde como refuerza la Figura 4.30 los valores de UFC/ml no tienen variación.

4.6.1. Validación de los supuestos del modelo

Para comprobar la adecuación del modelo a los datos experimentales se analizaron los siguientes supuestos.

Las hipótesis nulas para los residuales son:

1.- Media igual a cero.

Se determinó que la media de los residuales es prácticamente cero, por lo que es posible asumir que el modelo es adecuado. Se observa una tendencia lineal sobre la media de los residuales, y una tendencia lineal sobre la media es observada en la **Figura 4.31 a**. Aunque la media de los residuales es prácticamente cero, la mayor distribución de los datos está cerca de la media **Figura 4.31 b**. Los residuales vs los datos ajustados, muestran una tendencia lineal para la mayoría de los datos, observando dos grupos que tienen baja dispersión y un grupo con mayor dispersión en los valores cercanos al cero de los valores ajustados. Se presta especial interés en los datos mayores de los valores ajustados, debido a que muestran una tendencia a separarse de la media o tener una varianza mayor o un error mayor.

Valor calculado de la media de los residuales:

Media=1.040834e-16

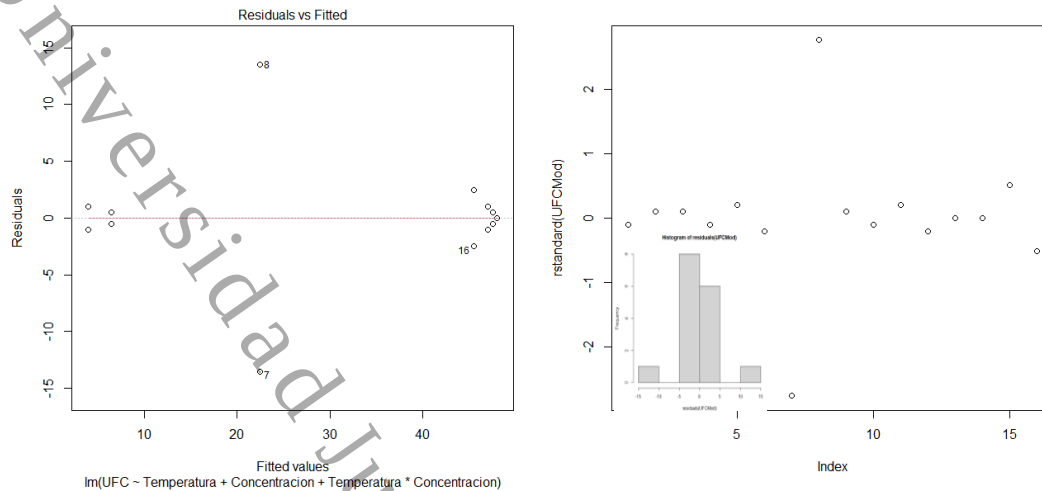


Figura 4.31. a) Gráfica residuales vs valores ajustados b) Gráfica de los residuales estandarizados vs muestras.

2.- Normalidad

El cual se refuerza mediante la **Figura 4.32**, donde se grafican los valores de los residuales estandarizados y se observa un comportamiento lineal, con algunas variaciones en la varianza, pero manteniendo la tendencia lineal para la mayoría de los datos mostrando una distribución normal.

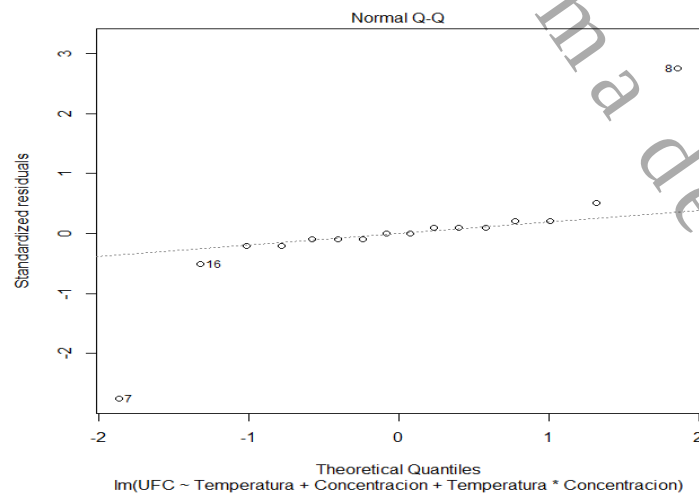


Figura 4.32. Gráfica de distribución de los residuales estandarizados.

Se realizó la comprobación con la prueba de Shapiro para la normalidad observando que cae dentro de la zona de rechazo, por lo que se invalida el supuesto de normalidad.

```
## Shapiro-Wilk normality test
##
## data: rstandard(UFCMod)
## W = 0.71121, p-value = 0.0002249
```

3.- Homocedasticidad.

```
#prueba de homocedasticidad o de varianzas constantes
prueba_homocedasticidad=bartlett.test(UFC,Temperatura,Concentrac
ion)
## Bartlett test of homogeneity of variances.
## data: UFC and Temperatura.
## Bartlett's K-squared = 22.636, df = 1, p-value = 1.958e-06.
```

La prueba de Bartlett invalida el supuesto de homocedasticidad, al reportar una probabilidad de 1.958×10^{-6} cayendo sobre la zona de rechazo. Por lo tanto, se comprueba la hipótesis de diferencia de varianzas, lo cual no permite poder realizar predicciones sobre el modelo.

4.- Independencia

```
## Durbin-Watson test
## data: ModeloTiempo
## DW = 2.881, p-value = 0.9656
```

Aunque la prueba de Shapiro y Bartlett indican una probabilidad en el rango de rechazo para los supuestos de homocedasticidad y normalidad, las gráficas muestran comportamientos lineales en un conjunto de datos. Por lo que se asume

que no existe correlación entre los datos y por lo tanto, el muestreo de los experimentos fue adecuado. Para esto, también se realizó una prueba de Durbin Watson para comprobar el supuesto de independencia. Se reporta que la hipótesis nula para el supuesto de independencia cae dentro de la zona de aceptación, demostrando que no existe alguna correlación entre los residuales validando el modelo.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

El polisorbato funciona como una fuente de carbono dopante para el TiO_2 , capaz de modificar las propiedades estructurales y morfológicas que genera cambios en los arreglos cristalinos de las nanopartículas, estos cambios favorecen la transición de fase de anatasa a rutilo. El cambio en el porcentaje en peso de la fase anatasa que fue de 63 %, 91 % y 94 %, y para la fase rutilo 37 %, 9 % y 6 % para las muestras sinterizadas a 500 °C con 5, 10 y 20 por ciento de polisorbato respectivamente, está directamente relacionado con la concentración del polisorbato agregado durante la síntesis como se mostró en la **Tabla 4.2**.

A menores concentraciones de polisorbato se incrementa el porcentaje de rutilo en ambas temperaturas de sinterización. Este comportamiento también fue observado en las muestras sinterizadas a 600 °C. De igual forma, los cambios en el tamaño de cristal se ven afectados al incorporarse a la síntesis el polisorbato incrementando en ambas fases en comparación con el TiO_2 puro.

En el mismo sentido, la temperatura juega un papel relevante en la transición de fase de anatasa a rutilo al incrementarse el porcentaje en peso de rutilo presente en los polvos para todas las concentraciones de polisorbato cuando son sinterizados a 600 °C en comparación con los polvos sometidos al tratamiento térmico de 500 °C, por lo que se observa un efecto combinado con la adición de polisorbato, el cual favorece a la disminución de las temperaturas de cristalización y transición de fase del TiO_2 amorfo a TiO_2 con fase cristalina anatasa y del TiO_2 anatasa al TiO_2 con fase cristalina rutilo, favoreciendo un ahorro energético durante la síntesis de TiO_2 sintetizado por la vía del sol-gel al obtener TiO_2 cristalino a 334 °C en comparación a los 418 °C del TiO_2 puro.

La combinación de estos dos factores puede utilizarse para controlar los porcentajes de fase presentes en el material según las necesidades de su aplicación.

De igual forma la adición de polisorbato favorece la disminución de la energía de banda prohibida (band gap) de 2.97 eV a 2.89 eV para los polvos sinterizados a 500 °C y 3.03 eV a 2.90 eV para los polvos sinterizados a 600 °C, desplazando

el plasmón de absorción de luz hacia la región de la luz visible. Este desplazamiento es directamente proporcional a las concentraciones del polisorbato usadas durante la síntesis y se ve afectado al incrementar la temperatura de sinterización, obteniendo los valores más bajos los materiales sinterizados a 500 °C.

Los mecanismos por los cuales las nanopartículas de C-TiO₂ actúan como materiales bactericidas no están limitados a los fenómenos de foto reacción inducidos por una fuente de irradiación, sino también a la interacción mecánica que existe entre las nanopartículas y las membranas celulares de las bacterias, donde la morfología (rugosidades) y el área superficial de las partículas tiene un papel importante y puede ser mas relevante que el tamaño de la misma.

Este método de síntesis permite controlar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, texturales y biocidas de las nanopartículas del C-TiO₂. Se obtuvieron nanopartículas con propiedades antimicrobianas, cristalinas, capaces de absorber la luz visible, por lo que tienen potencial aplicaciones de descontaminación de superficies o aguas residuales al ser irradiadas con luz visible, luz solar y por lo tanto con luz ultravioleta artificial, incrementando sus capacidades antimicrobianas.

Tomando en cuenta los puntos anteriores se concluye que el TiO₂ presenta mayor efecto antibacteriano sobre la cepa de *Bacillus cereus* al ser dopado con carbono por la adición de polisorbato en un 5 % durante la síntesis y al ser sinterizado a 500 °C.

La ANOVA mostró que existen efectos de los factores sobre la variable de control y se determinó que hay interacción entre los factores.

El análisis estadístico del modelo indica que la R ajustada del coeficiente de determinación está en un valor de 0.8737 (**Anexo 6**), lo que indica que el modelo se ajusta a los datos en un 87.37%, por lo que el 12.63% restante se asume a factores no considerados en el análisis y que expliquen la invalidez de los supuestos de homocedasticidad y normalidad.

CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

1. Buscar mecanismos para la disminución del tamaño de partícula de los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 a utilizar en las pruebas antibacterianas.
2. Uniformizar el tamaño de partícula, mediante procesos de tamizado.
3. Realizar ensayos con diferentes concentraciones de TiO_2 y C- TiO_2 .
4. Los polvos de TiO_2 y C- TiO_2 sintetizados ya tienen propiedades bactericidas que pueden ser mejoradas con el uso de lámparas UV y un sistema de reacción dinámico más eficiente, por lo tanto, se propone diseñar un sistema de reacción de compuesto por tubos de cuarzo que permitan la transmisión de luz visible cercana a los 400 nm a través de las paredes del reactor.
5. Realizar ensayos para la degradación de compuestos orgánicos derivados de la industria química presentes en aguas residuales.
6. Realizar síntesis de C- TiO_2 a temperaturas de 340 °C tomando en cuenta los resultados obtenidos en los termogramas.
7. Elaborar películas y probar su eficiencia en degradación de contaminantes orgánicos en agua utilizando con fuente de irradiación luz visible, luz UVA, UVC y UVC, y estudiar sus propiedades como un recubrimiento de autolimpieza.
8. Con base a los resultados obtenidos por el análisis de varianza, se recomienda realizar un estudio con más datos incrementando el número de niveles en la temperatura y el número de repeticiones en las pruebas bacteriológicas, e incluir factores no considerados con el fin de obtener una muestra con un mayor número de datos que nos proporcione una ANOVA más robusta y un modelo más adecuado para obtener resultados más concluyentes sobre los efectos de interacción y el comportamiento de los residuales. Y determinar cuáles son los factores que realmente intervienen en la variabilidad de la disminución de las UFC/ml.

REFERENCIAS

- Anderson, A.-L., Binions, R., 2014. The Effect of Tween® Surfactants in Sol-Gel Processing for the Production of TiO₂ Thin Films. *Coatings* 4, 796–809. <https://doi.org/10.3390/coatings4040796>
- Anjum, D.H., Memon, N.K., Ismail, M., Hedhili, M.N., Sharif, U., Chung, S.H., 2016. Transmission electron microscopy of carbon-coated and iron-doped titania nanoparticles. *Nanotechnology* 27, 365709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365709>
- Arzate Quintana, C., 2016. “Efectos de citotoxicidad en microorganismos patógenos expuestos a nanopartículas de plata y óxido de zinc.” Centro de Investigación de Materiales Avanzados, Chihuahua, Chihuahua.
- Au-pree, S., Narakaew, P., Thungprasert, S., Promanan, T., Chaisena, A., Narakaew, S., 2021. Enhanced Photocatalytic Activity of C-doped TiO₂ under Visible Light Irradiation: A Comparison of Corn Starch, Honey, and Polyethylene Glycol as a Carbon Sources. *EJ* 25, 53–68. <https://doi.org/10.4186/ej.2021.25.1.53>
- Banerjee, S., Pillai, S.C., Falaras, P., O’Shea, K.E., Byrne, J.A., Dionysiou, D.D., 2014. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>
- Banfield, J.F., Zhang, H., 2001. Nanoparticles in the Environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 44, 1–58. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.44.01>
- Cerro-Prada, E., García-Salgado, S., Quijano, M.A., Varela, F., 2018. Controlled Synthesis and Microstructural Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Cement Composites. *Nanomaterials (Basel)* 9. <https://doi.org/10.3390/nano9010026>
- Cheng, H., Selloni, A., 2009. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile. *Phys. Rev. B* 79, 092101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.092101>

- Comisión Nacional del Agua, 2023b. Calidad del agua en México. Calidad del agua en México. URL <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- CONAGUA, C.N. del A., 2023a. Calidad del agua en México. URL <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- Córdova-Bautista, Y., Ramírez-Morales, E., Pérez-Hernández, B., Ojeda-Morales, M.E., López-Lázaro, J.S., Martínez-Pereyra, G., 2020. Electricity Production and Bioremediation from Synthetic Sugar Industry Wastewater by Using Microbial Isolate in Microbial Fuel Cell. *Sugar Tech* 22, 820–829. <https://doi.org/10.1007/s12355-020-00830-1>
- Dubey, R.S., Singh, S., 2017. Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped TiO₂ nanoparticles prepared by solvothermal method. *Results in Physics* 7, 1283–1288. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.014>
- Gálvez Martínez, R.E., 2020. Skin and soft tissue infection by *Bacillus cereus*. *Anales médicos*, 2 65, 148–152. <https://doi.org/10.35366/94370>
- Ghumro, S.S., Lal, B., Pirzada, T., 2022. Visible-Light-Driven Carbon-Doped TiO₂-Based Nanocatalysts for Enhanced Activity toward Microbes and Removal of Dye. *ACS Omega* 7, 4333–4341. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06112>
- Gutiérrez, M.P., Castellanos, M.A., 2011. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología* 4(1), 67–73. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.50990>
- Habibi, S., Jamshidi, M., 2020. Sol-gel synthesis of carbon-doped TiO₂ nanoparticles based on microcrystalline cellulose for efficient photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. *Journal of Materials* 41, 3233–3247. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1604815>

- Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* 46, 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hassan, M.E., Cong, L., Liu, G., Zhu, D., Cai, J., 2014. Synthesis and characterization of C-doped TiO₂ thin films for visible-light-induced photocatalytic degradation of methyl orange. *Applied Surface Science* 294, 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.069>
- He, Z., Que, W., Chen, J., He, Y., Wang, G., 2013. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74, 924–928. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.02.001>
- Holmberg, J., Ahlberg, E., Bergenholtz, J., Hassellöv, M., Abbas, Z., 2013. Surface charge and interfacial potential of titanium dioxide nanoparticles: Experimental and theoretical investigations. *Journal of colloid and interface science* 407. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.015>
- Hua, L., Yin, Z., Cao, S., 2020. Recent Advances in Synthesis and Applications of Carbon-Doped TiO₂ Nanomaterials. *Catalysts* 10. <https://doi.org/10.3390/catal10121431>
- Ibarrarán Viniegra, M.E., Velázquez, A.M., Pastrana López, C., Manzanilla Interian, E.J., 2017. Determinantes socioeconómicos de la calidad del agua superficial en México. *regsoc* 29. <https://doi.org/10.22198/rys.2017.69.a325>
- Ibrahim, F.A., Al-Ghobashy, M.A., Abo-Elmagd, I.F., 2019. Energy-efficient carbon-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization, and catalytic properties under visible LED irradiation for degradation of gemifloxacin. *SN Applied Sciences* 1, 631. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0644-8>
- Ji, L., Zhang, Y., Miao, S., Gong, M., Liu, X., 2017. In situ synthesis of carbon doped TiO₂ nanotubes with an enhanced photocatalytic performance

- under UV and visible light. Carbon 125, 544–550. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.094>
- Jiménez, B., 2007. Información y calidad del agua en México. Trayectorias 24, 45–46.
- Khatun, N., Tiwari, S., Lal, J., Tseng, C.-M., Liu, S., Biring, S., Sen, S., 2018. Structural phase transition, grain growth and optical properties of uncompensated Ga-V co-doped TiO₂.
- Kim, J.U., Shahbaz, H.M., Cho, J., Lee, H., Park, J., 2021. Inactivation of Bacillus cereus spores using a combined treatment of UV-TiO₂ photocatalysis and high hydrostatic pressure. Innovative Food Science & Emerging Technologies 70, 102676. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102676>
- Kishore, R.S.K., Pappenberger, A., Dauphin, I.B., Ross, A., Buergi, B., Staempfli, A., Mahler, H.-C., 2011. Degradation of polysorbates 20 and 80: Studies on thermal autoxidation and hydrolysis. Journal of Pharmaceutical Sciences 100, 721–731. <https://doi.org/10.1002/jps.22290>
- Kubacka, A., Fernández-García, M., Colón, G., 2012. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. Chem. Rev. 112, 1555–1614. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>
- Lee, S.-Y., Park, S.-J., 2013. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 1761–1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>
- Li, H., Wang, D., Fan, H., Wang, P., Jiang, T., Xie, T., 2011. Synthesis of highly efficient C-doped TiO₂ photocatalyst and its photo-generated charge-transfer properties. Journal of Colloid and Interface Science 354, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.10.048>
- Lin, Y.-T., Weng, C.-H., Lin, Y.-H., Shiesh, C.-C., Chen, F.-Y., 2013. Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst. Separation and Purification Technology 116, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.018>

- Liu, G., Han, C., Pelaez, M., Zhu, D., Liao, S., Likodimos, V., Ioannidis, N., Kontos, A.G., Falaras, P., Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A., Dionysiou, D.D., 2012. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles. *Nanotechnology* 23, 294003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/29/294003>
- López López, I., 2021. Evaluación del efecto probiótico de levaduras aisladas del Balché. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Jalpa de Mandez Tabasco.
- López, R., Gómez, R., 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol* 61, 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- López, T., Alvarez, M., González, R.D., Uddin, M.J., Bustos, J., Arroyo, S., Sánchez, A., 2011. Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of Pt-TiO₂ nanoparticles. *Adsorption* 17, 573–581. <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9330-x>
- Lu, C.-M., Sharma, R.K., Lin, P.-Y., Huang, Y.-H., Chen, J.-S., Lee, W.-C., Chen, C.-Y., 2022. Characteristics of Doped TiO₂ Nanoparticle Photocatalysts Prepared by the Rotten Egg White. *Materials* 15, 4231. <https://doi.org/10.3390/ma15124231>
- Lu, J., Dai, Y., Guo, M., Yu, L., Lai, K., Huang, B., 2012. Chemical and optical properties of carbon-doped TiO₂: A density-functional study. *Appl. Phys. Lett.* 100, 102114. <https://doi.org/10.1063/1.3693525>
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., Li, C., 2014. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev* 114, 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>
- Mahlambi, M.M., Mishra, A.K., Mishra, S.B., Krause, R.W., Mamba, B.B., Raichur, A.M., 2012. Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110, 847–855. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1852-7>

- Mendoza-Espinosa, L., 2019. Calidad del agua en México. pp. 418–442.
- Momma, K., Izumi, F., 2011. it VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* 44, 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Moulder, J.F., Chastain, J., 1992. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.
- Nayak, V.S., Tan, Z., Ihnat, P.M., Russell, R.J., Grace, M.J., 2012. Evaporative Light Scattering Detection Based HPLC Method for the Determination of Polysorbate 80 in Therapeutic Protein Formulations. *Journal of Chromatographic Science* 50, 21–25. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmr015>
- Negi, C., Kandwal, P., Rawat, J., Sharma, M., Sharma, H., Dalapati, G., Dwivedi, C., 2021. Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles for visible light driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 554, 149553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149553>
- Neville, E.M., Mattle, M.J., Loughrey, D., Rajesh, B., Rahman, M., MacElroy, J.M.D., Sullivan, J.A., Thampi, K.R., 2012. Carbon-Doped TiO₂ and Carbon, Tungsten-Codoped TiO₂ through Sol-Gel Processes in the Presence of Melamine Borate: Reflections through Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* 116, 16511–16521. <https://doi.org/10.1021/jp303645p>
- OMS, O.M. de la S., 2019. 1 de cada 3 personas en el mundo no tiene acceso al agua potable, según UNICEF y la OMS. URL <https://www.who.int/es/news/item/18-06-2019-1-in-3-people-globally-do-not-have-access-to-safe-drinking-water-%E2%80%93-unicef-who>
- Ovodok, E., Maltanova, H., Poznyak, S., Ivanovskaya, M., Kudlash, A., Scharnagl, N., Tedim, J., 2018. Sol-gel template synthesis of mesoporous carbon-doped TiO₂ with photocatalytic activity under visible light. *Materials*

- Today: Proceedings 5, 17422–17430.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.044>
- Pagaza, I.P., 2009. Responsabilidades municipales en materia ambiental. *Revista de Ciencias Sociales* 49, 18.
- Paraguay-Delgado, F., 2020. Técnicas de microscopía electrónica usadas en el estudio de nanopartículas. *MN* 13, 101–131.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626>
- Perales Martínez, I.A., 2015. Síntesis de nanoestructuras a base de TiO₂ obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C., San Luis Potosí, S. L. P.
- Prieto-Barajas, C.M., Elorza-Gómez, J.C., Loeza-Lara, P.D., Sánchez-Yáñez, J.M., Valencia-Cantero, E., Santoyo, G., 2018. Identificación y análisis de genes ars en cepas de *Bacillus* hipertolerantes al arsénico, aisladas de pozas termales en Araró, México. *TIP RECQB* 21.
<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2018.0.145>
- Purbia, R., Borah, R., Paria, S., 2017. Carbon-Doped Mesoporous Anatase TiO₂ Multi-Tubes Nanostructures for Highly Improved Visible Light Photocatalytic Activity. *Inorg. Chem.* 56, 10107–10116.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01864>
- Rajendar, V., Chakra, C., Rajitha, B., Rao, K., Park, S.-H., 2017. Role of Tween 80 as surfactant in the solution combustion synthesis of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5934-y>
- Ramos-Herrera, S., Broca-Martínez, L.F., L.F., Laines-Canepa, J.R., Carrera-Velueta, J.M., 2012. Tendencia de la calidad del agua en ríos de Tabasco, México. *Ingeniería* 16, 207–217.
- Saiful Amran, S.N.B., Wongso, V., Abdul Halim, N.S., Husni, M.K., Sambudi, N.S., Wirzal, M.D.H., 2019. Immobilized carbon-doped TiO₂ in polyamide fibers

- for the degradation of methylene blue. null 7, 321–330.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1636929>
- Schwartzberg, L.S., Navari, R.M., 2018. Safety of Polysorbate 80 in the Oncology Setting. *Advances in Therapy* 35, 754–767.
<https://doi.org/10.1007/s12325-018-0707-z>
- Serga, V., Burve, R., Krumina, A., Pankratova, V., Popov, A.I., Pankratov, V., 2021. Study of phase composition, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO₂ with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method. *Journal of Materials Research and Technology* 13, 2350–2360. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.029>
- Shayegan, Z., Haghighat, F., Lee, C.-S., 2020. Carbon-doped TiO₂ film to enhance visible and UV light photocatalytic degradation of indoor environment volatile organic compounds. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 104162.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104162>
- Shejale, K.P., Krishnapriya, R., Patil, H., Laishram, D., Rawal, P., Sharma, R.K., 2021. Recent advances in ultra-low temperature (sub-zero to 100 °C) synthesis, mechanism and applications of titania (TiO₂) nanoparticles. *Mater. Adv.* 2, 7502–7529. <https://doi.org/10.1039/D1MA00942G>
- Sreelekshmy, B.R., Basheer, R., Shibli, S.M.A., 2022. Exploration of bifurcated electron transfer mechanism in *Bacillus cereus* for enhanced power generation in double-chambered microbial fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10, 107601.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107601>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87, 1051–1069.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Toubal, B., Bensaha, R., Yakuphanoglu, F., 2017. The influence of copper-cobalt co-doping on optical and electrical properties of nanostructures TiO₂ thin films prepared by sol-gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 82, 478–489. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4337-8>
- Velardi, L., Scrimieri, L., Serra, A., Manno, D., Calcagnile, L., 2020. Effect of temperature on the physical, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *SN Applied Sciences* 2, 707. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2544-3>
- Wang, H., Lewis, J.P., 2005. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17, L209–L213. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/21/L01>
- Wu, X., Yin, S., Dong, Q., Guo, C., Li, H., Kimura, T., Sato, T., 2013. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.052>
- Xiong, W., Cheung, A.T.F., Leung, M.K.H., 2019. Synthesis of Carbon Doped TiO₂ Quantum Dots for Photocatalytic Sterilization under the Visible Light Irradiation and the Mechanisms. *E3S Web Conf.* 118, 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911801013>
- Yang, Y., Ni, D., Yao, Y., Zhong, Y., Ma, Y., Yao, J., 2015. High photocatalytic activity of carbon doped TiO₂ prepared by fast combustion of organic capping ligands. *RSC Adv.* 5, 93635–93643. <https://doi.org/10.1039/C5RA19058D>
- Yu, S., Yun, H.J., Kim, Y.H., Yi, J., 2014. Carbon-doped TiO₂ nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 144, 893–899. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.030>

- Yürüm, A., KARAKAŞ, G., 2017. Synthesis of Na-, Fe-, and Co-promoted TiO₂ multiwalled carbon nanotube composites and their use as a photocatalyst. TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY 41, 440–454. <https://doi.org/10.3906/kim-1610-18>
- Zhang, C., Cao, A., Chen, L., Lv, K., Wu, T., Deng, K., 2018. One-step topological preparation of carbon doped and coated TiO₂ hollow nanocubes for synergistically enhanced visible photodegradation activity. RSC Adv. 8, 21431–21443. <https://doi.org/10.1039/C8RA02427H>
- Zhang, H., Banfield, J.F., 2014. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. Chem. Rev. 114, 9613–9644. <https://doi.org/10.1021/cr500072j>
- Zhao, Y., Li, X., Tian, C., Wang, J., 2020. Production of carbon-doped titanium dioxide (C–TiO₂) from polytitanium-coagulated sludge as an adsorbent or photocatalyst for pollutant removals. Journal of Cleaner Production 267, 121979. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121979>
- Ziental, D., Czarczynska-Goslinska, B., Mlynarczyk, D.T., Glowacka-Sobotta, A., Stanisz, B., Goslinski, T., Sobotta, L., 2020. Titanium Dioxide Nanoparticles: Prospects and Applications in Medicine. Nanomaterials (Basel) 10. <https://doi.org/10.3390/nano10020387>

ANEXOS

Anexo 1

Imágenes obtenidas durante el proceso de síntesis de las nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2 y prueba antibacteriana.



Figura A1. a) Síntesis de nanopartículas de TiO_2 y C- TiO_2 , b) Xerogeles de TiO_2 y C- TiO_2 .

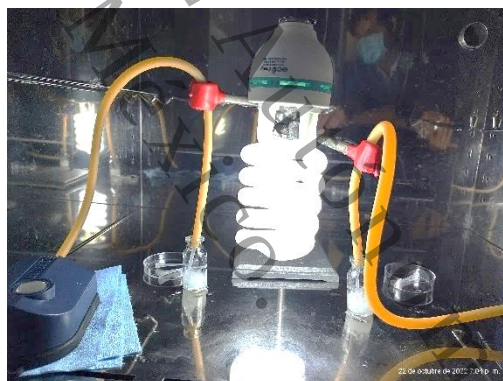


Figura A2. a) Sistema de reacción dinámico irradiado con luz visible.

Anexo 2

Ecuación de Stokes Einstein

La función de autocorrelación permite obtener el coeficiente de difusión traslacional. Estos valores se usan en la ecuación de Stokes Einstein:

$$dH = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

d_H = diámetro hidrodinámico

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

η = viscosidad del solvente

D = coeficiente de difusión traslacional

Anexo 3

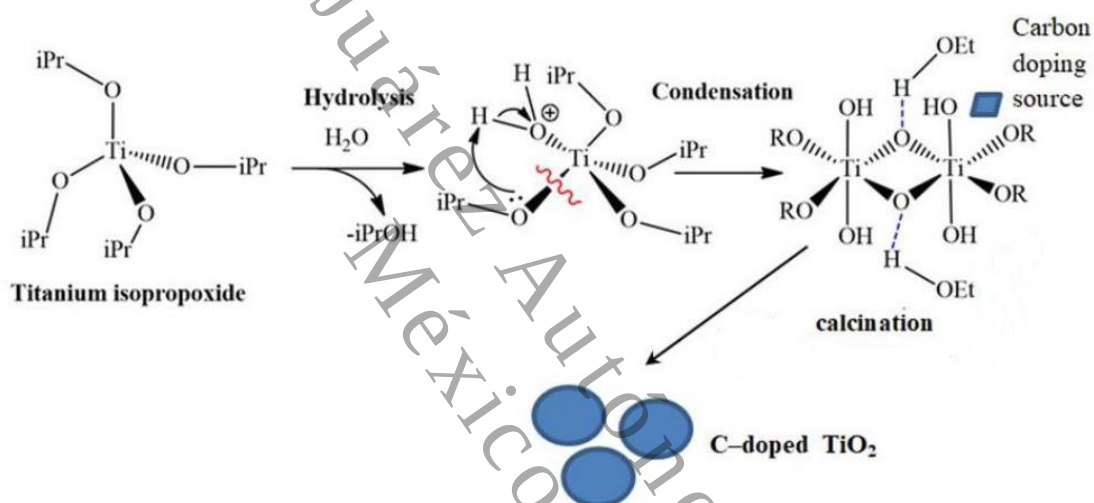


Figura A3. Síntesis de C- TiO_2 (Au-pree et al., 2021).

Anexo 4

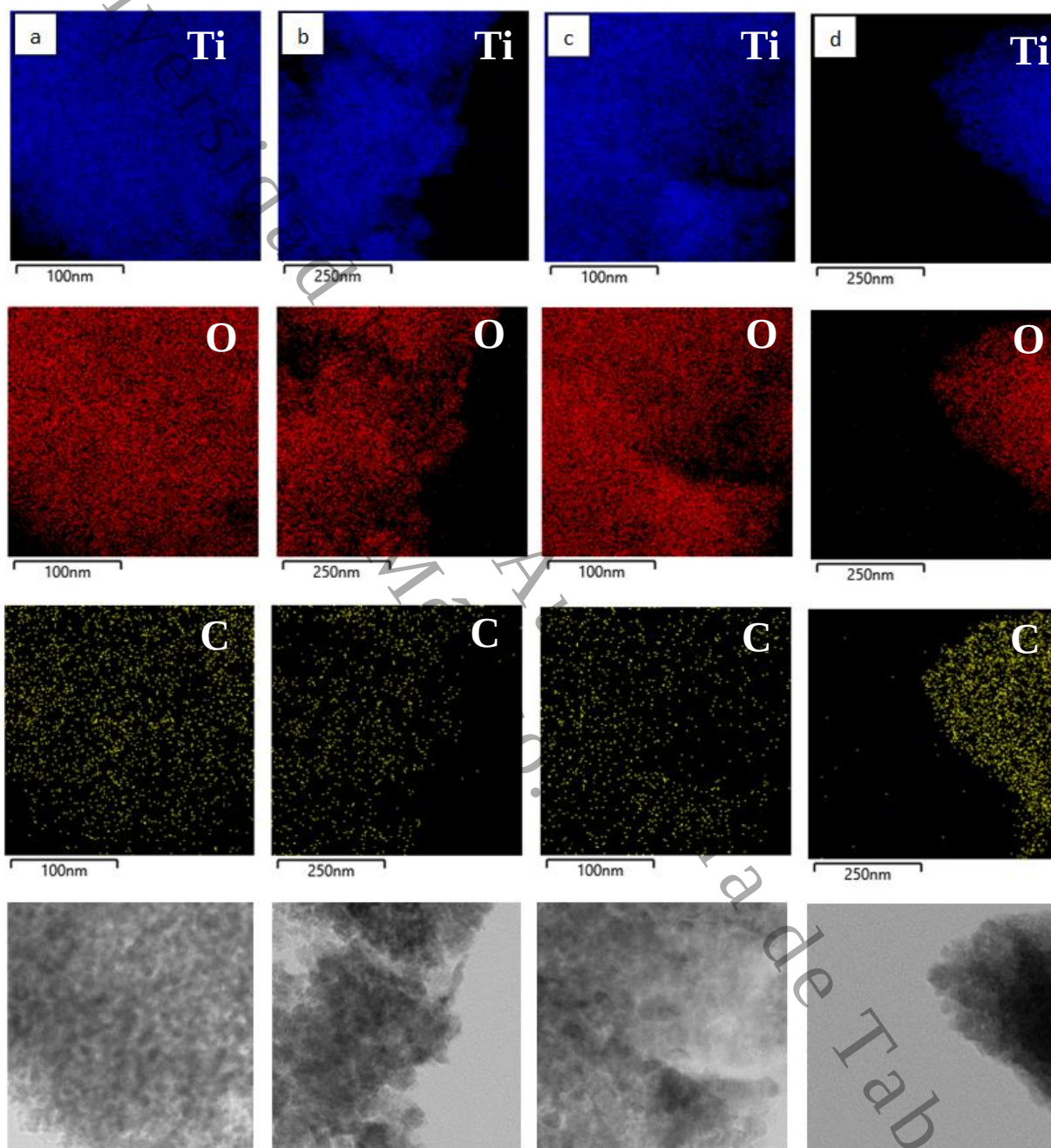


Figura A4. Mapeo atómico de los elementos presentes en el TiO_2 y C-TiO_2 sinterizados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a) 0% polisorbato b) 5% polisorbato, c) 10% polisorbato, d) 20% polisorbato.

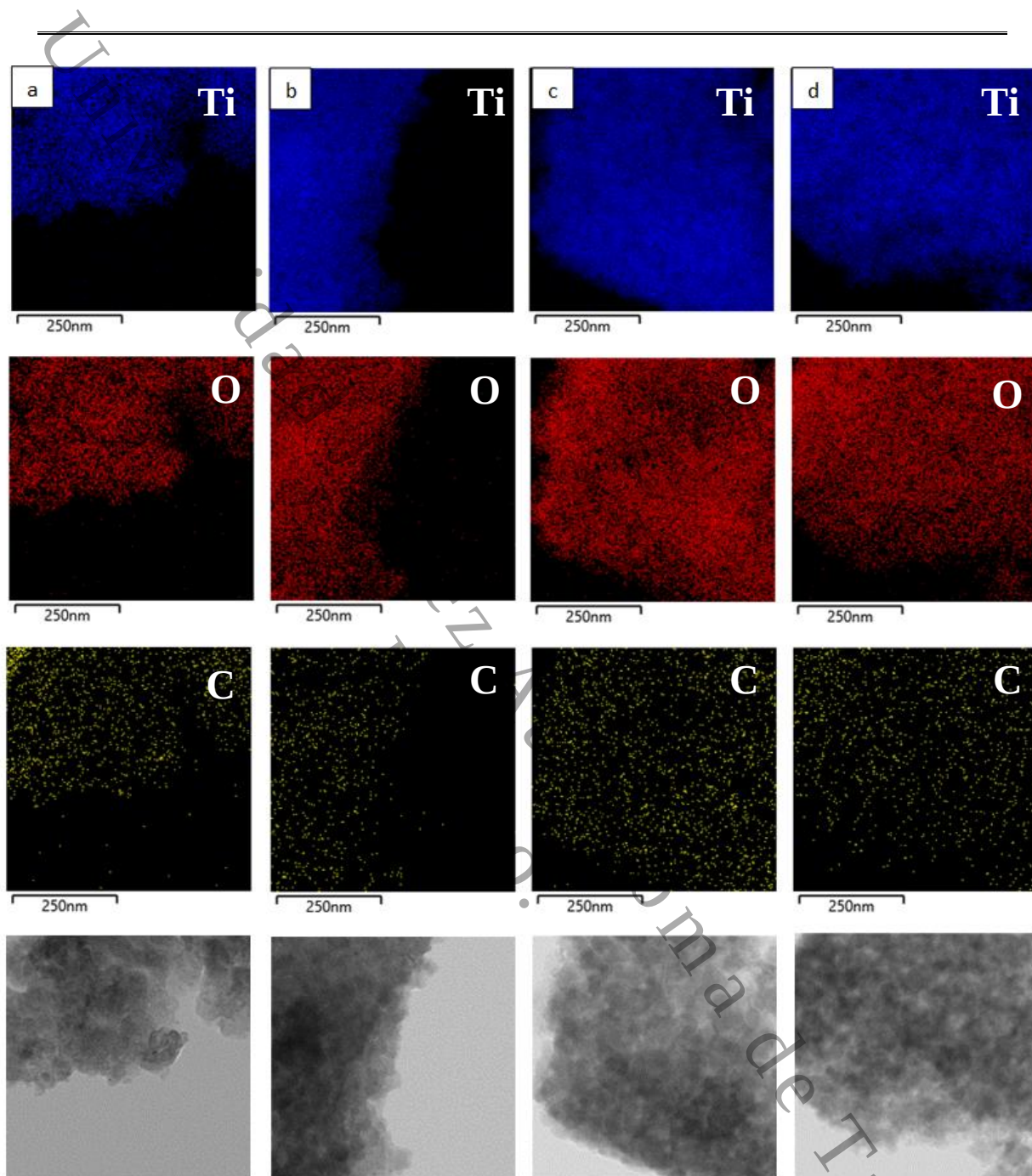


Figura A5. Mapeo atómico de los elementos presentes en el TiO_2 y C-TiO_2 sinterizados a 600°C , a) 0% polisorbato b) 5% polisorbato, c) 10% polisorbato, d) 20% polisorbato.

Anexo 5

Tabla A5. Datos obtenidos en el análisis XPS.

Peak Table				
:				
SCAN				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
0-500	Ti2p	458.91	1.26	25.35
	C1s	284.8	1.73	15.78
	O1s	530.22	1.35	58.86
Peak Table				
:				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
0-600	Ti2p	458.96	1.3	25.54
	C1s	284.77	1.63	16.77
	O1s	530.3	1.36	57.69
Peak Table				
:				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
5-500	Ti2p	458.95	1.32	26.48
	C1s	284.77	1.68	12.88
	O1s	530.29	1.36	60.64
Peak Table				
:				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
5-600	Ti2p	458.75	1.33	25.35
	C1s	284.79	1.59	16.66
	O1s	530.12	1.41	58
Peak Table				
:				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
10-500	Ti2p	458.86	1.28	26.72
	C1s	284.72	1.78	13.32
	O1s	530.18	1.35	59.95
Peak Table				
:				
	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
10-600	Ti2p	458.75	1.37	23.76

	C1s	284.76	1.58	21.21
	O1s	530.11	1.4	55.03

Peak Table

:

	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
	Ti2p	458.79	1.28	26.47
	C1s	284.72	1.89	13.03
20-500	O1s	530.12	1.39	60.5

Peak Table

:

	Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
	Ti2p	458.72	1.27	25.35
	C1s	284.76	1.69	17.66
20-600	O1s	530.05	1.36	56.99

Anexo 6

Código de R-Markdown para el análisis de varianza de los efectos de la temperatura y concentración de polisorbato sobre la capacidad antibacteriana del TiO₂ y C-TiO₂.

ANOVA PRUEBA BACTERIOLÓGICA

GARCÍA LÓPEZ SAÚL

28/4/2023

```
## DISEÑO FACTORIAL 4X2
#ANOVA PRUEBA BACTERIOLÓGICA "DISEÑO FACTORIAL 4X2"
Temperatura<-c(500,500,500,500,500,500,500,500,600,600,600,600,600,600,600)
Concentracion<-c(0,0,5,5,10,10,20,20,0,0,5,5,10,10,20,20)
UFC<-c(47,48,7,6,5,3,9,36,48,47,48,46,48,48,43)
#Factor y anova
Temperatura<-factor(Temperatura)
Concentracion<-factor(Concentracion)
UFCMod<-lm(UFC~Temperatura+Concentracion+Temperatura*Concentracion)
UFCANOVA<-aov(UFCMod)
summary(UFCANOVA)
summary(UFCMod)
#Grafica de efectos principales
Efectos<-data.frame(Temperatura, Concentracion, UFC)
plot.design(Efectos,fun="mean",main="Efectos principales",xlab="Factor",ylab="UFC")
#Grafica de interaccion
interaction.plot(Temperatura, Concentracion, UFC,main="Interaccion Temperatura:Concentracion",xlab="Temperatura",ylab="UFC")
interaction.plot(Concentracion, Temperatura, UFC,main="Interaccion Temperatura:Concentracion",xlab="Concentracion",ylab="UFC")
plot(fitted(UFCMod),residuals(UFCMod))
#COMPROBACIÓN DE LOS SUPUESTOS
#Histograma de Residuales
hist(residuals(UFCMod))
```

```

library(ggfortify)

## Warning: package 'ggfortify' was built under R version 4.1.2

## Warning: package 'ggplot2' was built under R version 4.1.2

autoplot(UFCMod,1)

# Grafica de residuales estandarizados vs desviacion estandar
plot(UFCMod,2)

#grafica de linealidad o normalidad de los residuales
qqnorm(rstandard(UFCMod))
qqline(rstandard(UFCMod))

#comprobacion con prueba de Shapiro para comprobación de la normalidad
de los residuales
rstandard(UFCMod)
shapiro.test(rstandard(UFCMod))

#prueba de homoceasticidad o de varianzas constantes
prueba_homocedasticidad=bartlett.test(UFC,Temperatura,Concentracion)
prueba_homocedasticidad

#Valores ajustados
fitted(UFCMod)
residuals(UFCMod)
rstandard(UFCMod)

#Gráfica de residuales estandarizados con respecto al tiempo o muestre
o
plot(rstandard(UFCMod))

#Gráfica de residuales estandarizados vs valores ajustados de la varia
ble de respuesta
plot(fitted(UFCMod),residuals(UFCMod))

#Gráfica de valores ajustados vs valores reales
plot(fitted(UFCMod),UFC,pch=19,main="gráfica de Valores ajustados vs V
alores Reales",
      ylab="valores reales",xlab="valores ajustados")

#coeficientes del modelo y coeficientes de determinación. Prueba de hi
pótesis para los coeficientes del modelo.
coef(UFCMod)

##
## Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
## Temperatura 1 2889.1 2889.1 60.425 5.37e-05 ***
## Concentracion 3 1192.2 397.4 8.312 0.00769 **

```

```

## Temperatura:Concentracion 3 1216.2 405.4 8.479 0.00725 **
## Residuals 8 382.5 47.8
## ---
## Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
##
## Call:
## lm(formula = UFC ~ Temperatura + Concentracion + Temperatura *
##     Concentracion)
##
## Residuals:
##      Min       1Q   Median       3Q      Max
## -13.500  -0.625   0.000   0.625  13.500
##
## Coefficients:
##              Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
## (Intercept)      4.750e+01  4.889e+00   9.715 1.05e-
05 ***
## Temperatura600    -8.979e-15  6.915e+00   0.000 1.0000
00
## Concentracion5    -4.100e+01  6.915e+00  -5.929 0.0003
50 ***
## Concentracion10   -4.350e+01  6.915e+00  -6.291 0.0002
35 ***
## Concentracion20   -2.500e+01  6.915e+00  -3.616 0.0068
27 **
## Temperatura600:Concentracion5  4.050e+01  9.779e+00   4.142 0.0032
46 **
## Temperatura600:Concentracion10  4.400e+01  9.779e+00   4.500 0.0020
03 **
## Temperatura600:Concentracion20  2.300e+01  9.779e+00   2.352 0.0465
34 *
## ---
## Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1
##
## Residual standard error: 6.915 on 8 degrees of freedom
## Multiple R-squared:  0.9327, Adjusted R-squared:  0.8737
## F-statistic: 15.83 on 7 and 8 DF, p-value: 0.0004202
##
## [1] 1.040834e-16
##      1      2      3      4      5      6
7      8
## -0.102262  0.102262  0.102262 -0.102262  0.204524 -0.204524 -2.7610
74 2.761074
##      9     10     11     12     13     14
15     16
##  0.102262 -0.102262  0.204524 -0.204524  0.000000  0.000000  0.5113
10 -0.511310

```

```

##
## Shapiro-Wilk normality test
##
## data: rstandard(UFCMod)
## W = 0.71121, p-value = 0.0002249
##
##
## Bartlett test of homogeneity of variances
##
## data: UFC and Temperatura
## Bartlett's K-squared = 22.636, df = 1, p-value = 1.958e-06
##
##      1      2      3      4      5      6      7      8      9     10     11     12     13
14     15     16
## 47.5 47.5  6.5  6.5  4.0  4.0 22.5 22.5 47.5 47.5 47.0 47.0 48.0 48
.0 45.5 45.5
##           1           2           3           4
5
## -5.000000e-01  5.000000e-01  5.000000e-01 -5.000000e-01  1.000000e+
00
##           6           7           8           9
10
## -1.000000e+00 -1.350000e+01  1.350000e+01  5.000000e-01 -5.000000e-
01
##           11          12          13          14
15
##  1.000000e+00 -1.000000e+00  6.661338e-16  6.661338e-16  2.500000e+
00
##           16
## -2.500000e+00
##           1           2           3           4           5           6
7           8
## -0.102262  0.102262  0.102262 -0.102262  0.204524 -0.204524 -2.7610
74  2.761074
##           9          10          11          12          13          14
15          16
##  0.102262 -0.102262  0.204524 -0.204524  0.000000  0.000000  0.5113
10 -0.511310
##              (Intercept)              Temperatura600
##              4.750000e+01              -8.978929e-15
##              Concentracion5              Concentracion10
##              -4.100000e+01              -4.350000e+01
##              Concentracion20  Temperatura600:Concentracion5
##              -2.500000e+01              4.050000e+01
##  Temperatura600:Concentracion10  Temperatura600:Concentracion20
##              4.400000e+01              2.300000e+01

```

Saúl García López.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:584705243

Fecha de entrega

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

Fecha de descarga

29 abr 2026, 5:41 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Saúl García López.pdf

Tamaño del archivo

8.7 MB

120 páginas

22.890 palabras

146.087 caracteres

8% Similitud general

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

Filtrado desde el informe

- Bibliografía
- Texto citado
- Coincidencias menores (menos de 9 palabras)
- Abstract

Fuentes principales

- 7%  Fuentes de Internet
- 3%  Publicaciones
- 1%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
374 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.
-  **Texto oculto**
76 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

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

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

Fuentes principales

- 7% Fuentes de Internet
- 3% Publicaciones
- 1% Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

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

1	Internet	hdl.handle.net	<1%
2	Internet	eprints.uanl.mx	<1%
3	Internet	tesis.ipn.mx	<1%
4	Internet	tesisdigitales.umich.mx	<1%
5	Internet	idus.us.es	<1%
6	Internet	repositorio.uchile.cl	<1%
7	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-10-22	<1%
8	Internet	ri.ujat.mx	<1%
9	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-11	<1%
10	Internet	www.investigacionyposgrado.uadec.mx	<1%
11	Publicación	Barcelay, Yonny Romaguera. "Láminas Delgadas Multiferroicas: Preparación, Car...	<1%

12	Internet	burjcdigital.urjc.es	<1%
13	Internet	ensedeciencia.com	<1%
14	Internet	ria.utn.edu.ar	<1%
15	Publicación	Perez Tomas, Liz Veronica. "Estudio de la capacidad de adsorcion de las arcillas or...	<1%
16	Internet	www.nayarit.gob.mx	<1%
17	Publicación	Fouzia Mashkoor, Mohd. Shoeb, Shushuai Zhu, Hongjun Jeong, Changyoon Jeong....	<1%
18	Internet	repositorio.unal.edu.co	<1%
19	Internet	accedacris.ulpgc.es	<1%
20	Internet	www.cio.mx	<1%
21	Internet	www.repositorio.ufpe.br	<1%
22	Internet	www.jove.com	<1%
23	Internet	www.researchgate.net	<1%
24	Internet	alejandria.poligran.edu.co	<1%
25	Internet	doczz.net	<1%

26	Internet	eprints.utm.my	<1%
27	Internet	repositorio.upct.es	<1%
28	Internet	alicia.concytec.gob.pe	<1%
29	Internet	doi.org	<1%
30	Internet	revistaciencia.uat.edu.mx	<1%
31	Publicación	Edgar Andrés Chavarriaga Miranda, Alex Arbey Lopera Sepúlveda, Juan Fernando ...	<1%
32	Internet	bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083	<1%
33	Internet	catalogo.latu.org.uy	<1%
34	Internet	riunet.upv.es	<1%
35	Internet	slideplayer.es	<1%
36	Internet	www.salud.gob.mx	<1%
37	Publicación	Marrero Lopez, David. "Síntesis y Caracterización de Nuevos Conductores Iónicos ...	<1%
38	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-10-02	<1%
39	Internet	datospdf.com	<1%

40	Internet	helvia.uco.es	<1%
41	Internet	repositoriodigital.uns.edu.ar	<1%
42	Internet	rinacional.tecnm.mx	<1%
43	Internet	www.educaweb.mx	<1%
44	Internet	www.jourlib.org	<1%
45	Internet	www.virtualpro.co	<1%
46	Publicación	Eduardo San Martín Martínez, Marco Antonio Ramírez Salinas. "Avances de invest...	<1%
47	Publicación	Pérez-Sequera, Ana Cristina. "Electroreducción de CO2 para la generación de pro...	<1%
48	Internet	archivos.ujat.mx	<1%
49	Internet	digital.cic.gba.gob.ar	<1%
50	Internet	fdocuments.es	<1%
51	Internet	rua.ua.es	<1%
52	Internet	sedici.unlp.edu.ar	<1%
53	Publicación	Condori, Margarita Mamani. "Evaluación de Impacto del Programa Nacional de S...	<1%

54	Internet	bibdigital.epn.edu.ec	<1%
55	Internet	depi.tlalnepantla.tecnm.mx	<1%
56	Internet	docplayer.net	<1%
57	Internet	laorquesta.mx	<1%
58	Internet	repositorio.ipicyt.edu.mx	<1%
59	Internet	repositorio.uam.es	<1%
60	Internet	repositorio.ucsm.edu.pe	<1%
61	Internet	repositorioinstitucional.uaslp.mx	<1%
62	Internet	repositorioinstitucional.uson.mx	<1%
63	Internet	www.adu.org.uy	<1%
64	Internet	www.deepdyve.com	<1%
65	Internet	zagan.unizar.es	<1%
66	Publicación	Matthias Gehrke. "Angewandte empirische Methoden in Finance & Accounting", ...	<1%
67	Publicación	Vicente Juan Margarit Benavent. "Síntesis directa de zeolitas monolámina (zeolita...	<1%

68	Internet	acervodigital.ufpr.br	<1%
69	Internet	bindani.izt.uam.mx	<1%
70	Internet	cicese.repositorioinstitucional.mx	<1%
71	Internet	docplayer.com.br	<1%
72	Internet	dokumen.pub	<1%
73	Internet	eprints.ucm.es	<1%
74	Internet	its.mx	<1%
75	Internet	repositorio.unc.edu.pe	<1%
76	Internet	scholar.ufs.ac.za	<1%
77	Internet	upcommons.upc.edu	<1%
78	Internet	www.coursehero.com	<1%
79	Internet	www.fuerzasmilitares.net	<1%
80	Internet	www.funlibre.org	<1%
81	Internet	www.hebergementwebs.com	<1%

82 Internet

www.scielo.org.pe

<1%

83 Internet

www.smcytm.com

<1%