



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



DOPAJE DE TiO_2 UTILIZANDO UN RESIDUO METÁLICO (LLAVE DE PUERTA) PARA MEJORAR SU EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA EN LA MINERALIZACIÓN DE UN CONTAMINANTE EMERGENTE EN MEDIO ACUOSO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

PRESENTA

ING. DANY EDGAR JUÁREZ CORTAZAR

DIRECTORES

**DR. ADRIÁN CORDERO GARCÍA
DR. JOSÉ GILBERTO TORRES TORRES**

Cunduacán, Tab.

Junio 2022



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

20 de mayo de 2022

**ING. DANY EDGAR JUÁREZ CORTAZAR
ESTUDIANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN QUÍMICA APLICADA
P R E S E N T E.**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Dopaje de TiO_2 utilizando un residuo metálico (llave de puerta) para mejorar su eficiencia fotocatalítica en la mineralización de un contaminante emergente en medio acuoso**", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN

C.c.p.- Archivo

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 **“Dopaje de TiO₂ utilizando un residuo metálico (llave de puerta) para mejorar su eficiencia fotocatalítica en la mineralización de un contaminante emergente en medio acuoso”**, 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 tesina mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 30 días del mes de mayo del año 2022.

AUTORIZO



DANY EDGAR JUÁREZ CORTAZAR
192A16001

Dedicatoria

A mi madre Gloria Cortazar Ovando y a mi padre Jorge May Aguirre pues sin ellos no estaría en mi actual presente, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que incluye este. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis anhelos.

A mis hermanas Paulina y Nallely les agradezco no solo por estar presentes aportando buenas cosas a mi vida, sino por los grandes lotes de felicidad y de diversas emociones que siempre me han causado.

Gracias a mi familia por estar presentes y confiar en mí.

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a DIOS por permitirme llegar hasta el día de hoy, por estar cerrando este ciclo con salud. Gracias por esta y cien bendiciones mas que ha puesto en mi vida.

Agradezco a la DACB de la UJAT por darme la oportunidad de haber sido seleccionado para ser parte de este proyecto de nivel maestría, de igual manera a mis profesores que durante los semestres cursados dedicaron su honorable tiempo y paciencia en enseñarme todo lo que aplicaría en este proyecto.

Un agradecimiento muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido para la realización de mis estudios de maestría y por el soporte financiero para la elaboración de esta investigación a través del proyecto CONACyT 003316.

Agradezco el apoyo para realizar toda la parte experimental y análisis de mis materiales al Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) y al Laboratorio de Fotocatálisis y Electroquímica Ambiental de la Facultad de Química de Nuevo León.

Quisiera expresa un sincero agradecimiento a mis directores de tesis: Dr. Adrián Cordero García y al Dr. José Gilberto Torres Torres, por el interés, consejos, apoyo y asesorías que me brindaron durante todo este proceso.

Un sincero reconocimiento a mis evaluadores y miembros del comité sinodal por dar seguimiento a este trabajo de tesis y por sus aportaciones que siempre fueron en mejora de la calidad de este trabajo. Dr. Adrián Cervantes Uribe, Dra. Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna, Dr. Adrián Cordero García , Dr. Juan Carlos Arévalo Pérez y el Dr. Adip Abiu Silahua Pavón.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 2	4
ANTECEDENTES	4
2.1 Contaminantes emergentes y su impacto en el medio ambiente	4
2.2 TiO ₂ como fotocatalizador	5
2.3 TiO ₂ modificado con dopantes metálicos	7
CAPÍTULO 3	12
FUNDAMENTO TEÓRICO	12
3.1 Residuos metálicos	12
3.2 Propiedades Físicoquímica del Diclofenaco	14
3.3 Fotocatálisis Heterogénea	17
3.4 Método Sol-Gel	19
3.5 Propiedades físicoquímicas del TiO ₂	22
CAPÍTULO 4	26
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	26
4.1 Hipótesis	26
4.2 Objetivo General	26
4.2.1 Objetivos Específicos	26
CAPÍTULO 5	27
MATERIALES Y METODOS	27
5.1 Sustancias químicas y reactivos	27

5.2. Síntesis de fotocatalizadores	27
5.3. Caracterización de fotocatalizadores	29
5.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	31
CAPÍTULO 6.....	33
RESULTADOS.....	33
6.1. Caracterización de muestras	33
6.1.1. Difracción de Rayos X	33
6.1.2. HRTEM y Análisis Elemental.....	35
6.1.3. Fisorción de N ₂	38
6.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa	40
6.1.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	41
6.2. Medida de la actividad fotocatalítica	45
CAPITULO 7.....	50
CONCLUSIÓN	50
CAPÍTULO 8.....	52
REFERENCIAS.....	52

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades Físicoquímicas del Diclofenaco	16
Tabla 2 Propiedades físicoquímicas del TiO ₂	25
Tabla 3 Resultados de la caracterización de los materiales de TiO ₂ y TiO ₂ dopado.....	44
Tabla 4 Constantes de velocidad aparentes de primer orden obtenidas para la mineralización de diclofenaco.	48

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura de Diclofenaco	15
Figura 2 Estructuras cristalinas del TiO ₂ : Rutilo a) y Anatasa b)	24
Figura 3 Método sol-gel para la síntesis de TiO ₂ puro y dopado.....	28
Figura 4 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de TiO ₂ y TiO ₂ dopado	35
Figura 5 Micrografías HRTEM e histogramas de TiO ₂ puro y T-DK(1.0). Análisis elemental por EDS de T-DK(1.0).	37
Figura 6 Isotermas de adsorción-desorción para TiO ₂ puro y dopado	39
Figura 7 Espectro de absorción de T, T-DK(0,5) y T-DK(1,0). Inset: valores de energía de banda prohibida	41
Figura 8 Espectros XPS de TiO ₂ y T-DK(1.0): (a) y (b) Ti 2p, (c) y (d) O 1s, e) Cu 4d y f) Zn 4d.....	43
Figura 9 (a) Carbono orgánico total, (b) Constantes cinéticas, (c) Espectros PL.....	45
Figura 10 Ciclos de reutilización usando T-DK(1.0) y análisis elemental de Cu y Zn antes y después del ciclo de reutilización (a). Difractogramas DRX (b) y micrografías SEM de T-DK(1.0) antes y después de 5 ciclos de reutilización (c y d).....	49

RESUMEN

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada eficaz para mineralizar contaminantes recalcitrantes en medios acuosos. El TiO_2 es el fotocatalizador más utilizado en este tipo de procesos. Sin embargo, para mejorar las carencias de este material, una de las estrategias más utilizadas ha sido dopar el TiO_2 con iones metálicos. Los reactivos químicos se utilizan a menudo como precursor metálico dopante. Sin embargo, debido al agotamiento de los recursos naturales, en este trabajo se sustituyó a los reactivos químicos y en su lugar se usó un residuo metálico (llave de puerta) como precursor dopante. Los materiales fueron sintetizados por el método sol-gel y calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener la estructura cristalina de anatasa. La caracterización de los materiales se realizó mediante XRD (difracción de rayos X), TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), DRS (Espectroscopía de Reflectancia Difusa), SEM-EDX (Microscopía Electrónica de Barrido-Análisis de Rayos X por Dispersión de Energía), XPS (X espectroscopía de fotoelectrones de rayos X) y espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los resultados obtenidos indican que en el soporte coexisten iones $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y Zn^{2+} , lo que modifica las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 y mejora su eficiencia fotocatalítica. El efecto sinérgico de los dopantes en el TiO_2 mejoró su actividad fotocatalítica, logrando un máximo de mineralización de diclofenaco del 94% en medio acuoso cuando se usó T-DK(1.0) como fotocatalizador usando radiación solar simulada como fuente de activación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes constituyen una variedad de compuestos orgánicos, con un amplio uso hospitalario, agrícola, veterinario y doméstico. Se ha demostrado que como residuos en el medio acuoso estos contaminantes se transforman en compuestos que son potencialmente más tóxicos y recalcitrantes que la molécula original. Unido a lo anterior, estas moléculas, han sido detectadas en cuerpos de agua superficiales, en aguas residuales y en aguas para consumo humano. Por lo tanto, este tipo de contaminante y sus productos de transformación representan un problema ambiental y de riesgo para la salud pública. No obstante, la comunidad científica ha demostrado que la fotocatalisis heterogénea (FH) es una opción eficiente y de bajo costo para degradar estos contaminantes emergentes a moléculas no tóxicas. El fotocatalizador más usado en la FH es el TiO_2 ; por lo tanto, para mejorar la eficiencia de la FH los trabajos de investigación han sido dirigidos hacia dos vías: La primera busca mejorar la respuesta espectral del TiO_2 en el rango visible y la segunda tiene como objetivo inhibir la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados. Para lograr lo anterior, una de las principales estrategias ha sido incorporar impurezas metálicas en la matriz del TiO_2 . Es muy común que con estos fines sean usados reactivos químicos como precursores de los metales dopantes, sin embargo, la sobre explotación ha extendido al agotamiento de muchos minerales metálicos lo cual incluso ha incrementado los costos de extracción. En este

contexto, en este proyecto de investigación se diseña una innovadora ruta de síntesis para obtener TiO_2 dopado con iones metálicos; en la cual, se tiene como objetivo evitar el uso de un reactivo químico como precursor dopante y en su lugar se propone el uso de residuos de llaves cerradura marca obtenida de un depósito de chatarra. Lo anterior, además de aumentar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 al ser irradiados con luz solar para la detoxificación de agua con Diclofenaco, proporcionará otra opción más para el reciclaje de este tipo residuos metálicos.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Contaminantes emergentes y su impacto en el medio ambiente

Los contaminantes emergentes se definen como sustancias químicas que persisten en el medio ambiente, se bioacumulan a través de la cadena alimentaria y representan un riesgo para la salud humana y el medio ambiente. Se ha reportado que los contaminantes emergentes se incorporan en cuerpos de agua a través de excreciones humanas y animales, vertidos de la industria, residuos hospitalarios y domésticos, entre otros. Los contaminantes emergentes y sus coadyuvantes generan productos de transformación (PT) que interactúan con la materia orgánica y bajo las condiciones propias del ecosistema en el que se encuentren, pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes e incluso más bioacumulables [1,2].

Estudios toxicológicos realizados han asociado a los contaminantes emergentes con interrupción o alteración de funciones endocrinas que afectan a la especie humana, la fauna íctica y a otros anfibios [3,4]. Tal es el caso de un estudio realizado por Lu y col. [5], Ellos estudiaron la toxicidad del Diclofenaco en diferentes momentos de tratamiento. Detectaron una eliminación limitada de TOC (32%) durante la mineralización de DCF (Diclofenaco). Se formaron subproductos

más tóxicos que el DCF; es de destacar que ellos mencionaron que se puede considerar un mayor tiempo de degradación para la eliminación final de la toxicidad.

Por otro lado, Rao y col. [6] sintetizaron LaFeO_3 (LFO) y se evaluó su actividad catalítica del LFO usando el persulfato (PS), el peróxido de hidrógeno y el peroxilmonosulfato (PMS), como oxidantes. La toxicidad se evaluó utilizando fitoplancton durante la degradación de DCF. La toxicidad aguda de DCF puede erradicarse completamente después de 120 minutos de reacción. Los resultados indican que el PMS activado por LFO es una técnica efectiva y ecológica para la eliminación de la toxicidad de productos farmacéuticos recalcitrantes. También Alharbi y col. [7] evaluaron la toxicidad de la solución farmacéutica en 5 mg/L de DCF, el cual, mostro un aumento en la toxicidad de la solución después del tratamiento solo con UV, lo que indica la presencia de productos de degradación fotolítica que son más tóxicos que el compuesto original. Lo anterior, indica que debido a sus múltiples fuentes de descarga este tipo de residuos y sus productos de transformación, representan un problema ambiental y de salud pública que podría ser solucionado con procesos avanzados de oxidación.

2.2 TiO_2 como fotocatalizador.

La complejidad para degradar los contaminantes emergentes mediante tratamientos convencionales ha hecho necesario el desarrollo de tecnologías más competitivas, eficientes y amigables con el medio ambiente. La Fotocatálisis

Heterogénea (FH) ha demostrado ser un método eficiente y económico para la remoción y degradación de compuestos contaminantes altamente resistentes [5].

El TiO_2 ha sido el material utilizado por excelencia como fotocatalizador en su forma anatasa. Muestra de ello es un estudio realizado por Eskandarian y col. [8]. Ellos estudiaron la descomposición fotocatalítica de ibuprofeno (IBP) usando TiO_2 como fotocatalizador. En este caso la descomposición fotocatalítica del IBP durante 3 h fue significativa. También Xie y col. [9] sintetizaron TiO_2 para la fotodegradación de fenol. Ellos concluyen que la degradación fotocatalítica del fenol en las aguas residuales es una medida efectiva para mejorar la calidad de agua. En este mismo sentido, Santhiyan y col. [10] sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio, La actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO_2 se demostró por fotodegradación de azul de metileno y rojo congo bajo iluminación de luz UV-Vis. La concentración del tinte remanente durante la fotodegradación se analizó espectrofotométricamente mediante absorción óptica a 664 nm o 497 nm, valores de λ_{max} de azul de metileno y rojo carmín, respectivamente. Con su estudio, ellos demostraron la capacidad del diclofenaco para degradar una mezcla de dos tintes.

Con respecto a la degradación de Diclofenaco usando TiO_2 , Eskandarian y col. [8]. Estudiaron la descomposición fotocatalítica de Diclofenaco y la cinética de la descomposición de dicho producto farmacéutico. Ellos mencionan que eligieron el diclofenaco como molécula contaminante debido a su entorno e importancia (por ejemplo, prevalencia, recalcitrancia y toxicidad. El TiO_2 , una mezcla de anatasa y

rutilo a una relación de 7:3, se activó con luz UV. La descomposición fotocatalítica del DCF, durante 3 h fue del 50 %. Por otro lado, Mugunthan y col. [11] realizaron la síntesis de $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$. Los catalizadores preparados se caracterizaron usando diferentes técnicas y se evaluó su eficacia fotocatalítica en la degradación de diclofenaco bajo irradiación de luz visible. Se descubrió que todos los catalizadores preparados producían un mejor rendimiento que el TiO_2 puro bajo la irradiación de luz visible. Se observó que la mineralización de diclofenaco alcanzó hasta el 91% dentro de las 4 h del tratamiento.

2.3 TiO_2 modificado con dopantes metálicos

La fotocatalisis heterogénea (HF) es un proceso de oxidación avanzado que ha demostrado ser efectivo para la mineralización de contaminantes recalcitrantes en un medio acuoso. El fotocatalizador más eficiente para el proceso fotocatalítico es el TiO_2 ; ya que posee propiedades ópticas, estructurales y organolépticas, haciéndolo eficiente en la mineralización de contaminantes en el medio acuoso. Sin embargo, este semiconductor tiene la desventaja de tener un E_g 3.2 eV, lo que significa que no puede activarse con luz UV, por lo que absorbe solo el 5% de la radiación solar [12–14]. Esto restringe el uso de la radiación solar como fuente de activación. Se han desarrollado varias estrategias para mejorar la respuesta espectral en la región visible de los óxidos fotocatalíticos. Una de las estrategias más utilizadas ha sido alterar las propiedades fisicoquímicas del óxido mediante la incorporación de iones metálicos a su estructura cristalina [15,16]. Para el TiO_2 , se ha demostrado que el dopaje metálico del TiO_2 provoca la formación de nuevos

niveles de energía por debajo de la banda de conducción y retrasa la rápida recombinación de pares electrón-hueco, lo que aumenta la actividad fotocatalítica de este semiconductor [17,18].

No obstante, para sintetizar TiO_2 dopado, se utilizan sales de metales de transición. Según el análisis de World Metals Reserves, la producción de una mina es más corta que las escalas de tiempo para la formación de depósitos minerales, lo que sugiere que los suministros de metales primarios conocidos se agotarán. Además, es fundamental mencionar que el riesgo de contaminación por metales pesados es mayor ya que no son química ni biológicamente degradables. Una vez desechados, pueden permanecer en el medio ambiente durante cientos de años y causar daños ambientales. Se ha demostrado que los metales vertidos se transportan fácilmente a través de las aguas subterráneas provocando la contaminación del suelo y los ríos [19]. Así como la degradación y muerte de la vegetación, los animales e incluso el daño directo al ser humano [20,21]. Por ello, en nuestro grupo de investigación estamos convencidos de que el reciclaje de los metales que utilizamos en nuestro día a día ayuda a conservar las riquezas naturales del entorno y favorece la reducción de la contaminación ambiental.

Entre la chatarra, las llaves de puerta es uno de los residuos más comunes entre los consumidores. Se sabe que la mayoría de las llaves de puerta son aleaciones de acero o latón. Los principales metales que componen estas aleaciones son el níquel, el cobre y el zinc; estos elementos químicos son ampliamente utilizados para

dopar las nanopartículas de TiO_2 [22–24]. Tal es el caso de un estudio realizado por Raguram, T. y col. [22], quienes sintetizaron nanopartículas de TiO_2 -Ni utilizando el método sol-gel. Los resultados informados por los investigadores indican que; el dopaje de Ni^{2+} en TiO_2 benefició la absorción de luz visible, alcanzando un máximo de 61.04% en la degradación del colorante azul de metileno en medio acuoso. Por otro lado, Hemraj, Y. y col. [23] sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopadas con diferentes contenidos de Cu^{2+} (0 a 3,0 %mol) utilizando el método sol-gel para la síntesis de semiconductores. Los resultados muestran que la nanopartícula de TiO_2 -Cu (3,0%) tiene una eficiencia fotocatalítica superior al TiO_2 puro. Mencionaron que la mejora en el desempeño fotocatalítico para la fotodegradación del naranja de metilo; se debió al corrimiento hacia el rojo de la energía de banda prohibida (E_g) y la disminución en la tasa de recombinación del par electrón-hueco de nanopartículas de TiO_2 -Cu. En general, se ha mencionado que los metales nobles como el Ni y el Cu son buenos candidatos para actuar como trampas de electrones fotogenerados; porque el nivel de Fermi de estos iones es más bajo que el del TiO_2 .

Con respecto al uso de Zn en el dopaje con TiO_2 , Shao, M. y col. [24] concluyeron que la adición de Zn al TiO_2 reduce el E_g y aumenta la absorción óptica en la región visible, alcanzando una tasa máxima de degradación de tetraciclina del 88,14 %. También, Merin y col. [25] se centraron en la síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO_2 dopadas con zinc para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo irradiación UV. Descubrieron que los valores de banda prohibida aumentaron de 2.8 a 3.03eV cuando la concentración de Zn aumentó de

0 a 0.5. De los estudios fotocatalíticos, la eficiencia de ZT-0 (94%) fue mucho mayor que la de ZT-1 (33.07%) y ZT-2 (23.18%).

Además de lo anterior, muchos investigadores se han centrado en los metales multidopantes (bimetálicos o trimetálicos). Mencionan que el segundo metal puede alterar las propiedades electrónicas y la formación de estructuras superficiales activas, aumentando la actividad fotocatalítica del TiO_2 en relación con el dopaje monometálico [26–29]. Así lo confirman Tbesi y col.[30] ellos sintetizaron dióxido de titanio dopado con manganeso (Mn) y cerio (Ce) usando el método sol-gel para la degradación de diclofenaco (DCF). A través de este estudio demostraron que el dopaje conjunto aumentó el área de superficie específica, mejoró la absorción de luz visible y extendió la vida útil de los portadores de carga fotogenerados. El catalizador dopado con relaciones molares de 0.6% Mn y 1% Ce parecía ser el catalizador más fotoactivo con 94% de eliminación de DCF y una constante de velocidad aparente de 0.012 min^{-1} .

Lo anterior proporciona evidencia de la factibilidad de utilizar metales de transición como dopantes monometálicos o bimetálicos en nanopartículas de TiO_2 utilizando reactivos químicos como precursores de dopaje. Sin embargo, no encontramos ningún informe científico que demuestre el uso de desechos de llaves de puertas para el multidopaje de TiO_2 . En este contexto, se diseñó una ruta de síntesis innovadora para obtener TiO_2 dopado con iones metálicos, donde se evita el uso de reactivos químicos; y se propone utilizar un residuo metálico (llave de

puerta) como precursor de dopaje para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 en la mineralización de un contaminante emergente.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Residuos metálicos

Una gran ventaja del reciclaje del metálico, en relación al papel, es que es ilimitado el número de veces que se puede reciclar el papel. Los metales están presentes en la vida diaria, ya que se emplea en la industria para la fabricación de automóviles, aviones, trenes, maquinaria, herramientas o accesorios. Por lo mismo existe una cantidad elevada de metales que se desechan a diario en todo el mundo. Los metales pueden clasificarse en dos grandes bloques [31]:

- Metales ferrosos, esto es, el hierro
- Metales no ferrosos, que comprenden todos los metales a excepción del hierro.

Sin embargo, los metales son uno de los insumos industriales más contaminantes a nivel mundial, no solo por su presencia en el ambiente, sino por todo lo que implican sus procesos industriales en cuanto a desechos, también conocidos como “chatarra”, sin mencionar que los yacimientos (de donde se extrae industrialmente el metal), son depósitos de los mismos y están siendo poco a poco agotados. La cantidad de residuo metálico está en función a su uso; ordenados de

mayor a menor el nivel de utilización, es: Cobre, Aluminio, Estaño, Plomo, Zinc, Níquel, Cromo, Titanio, Magnesio, Wolframio o tungsteno y el Cobalto [32].

El término de metal incluye los elementos puros anteriormente mencionados, pero también las aleaciones con características metálicas. Las principales aleaciones corresponden a productos ferrosos de utilización masiva, como el acero y la fundición, y a productos no ferrosos, donde este último tiene una gran cantidad de aplicaciones como por ejemplo:

- Monedas (fabricadas con aleaciones de cobre, níquel y aluminio)
- Filamentos de bombillas (de wolframio)
- Material de soldadura de componentes electrónicos (estaño-plomo)
- Recubrimientos (cromo, níquel, zinc)

El reciclaje de metales como acero, aluminio y hierro reduce considerablemente la contaminación ambiental, ayudando a disminuir el consumo y explotación de los metales en bruto y el consumo de energía. Datos importantes del reciclaje de metales [33]:

- De los 784 millones de toneladas anuales producidas de acero en el mundo, cerca del 43% es reciclada proveniente de chatarra.
- La industria mundial del acero a través del reciclado durante un año, puede ahorrar el equivalente a la energía requerida para 110 millones de hogares.
- El acero es completamente reciclable al final de la vida útil del producto y podría ser reciclado un número ilimitado de veces, sin perder calidad.

- Un producto de acero puede reciclarse a pesar de su origen. Es el material más reciclado del mundo, siendo reciclado más que el aluminio, el plástico y el vidrio sumados.
- Las principales fuentes de chatarra de acero, provienen de obsolescencia de bienes de consumos, como automóviles viejos, electrodomésticos, latas y tarros de acero, construcciones, estructuras antiguas y mermas industriales.
- En México se reciclan el 97% de las latas de aluminio.
- Reciclar el aluminio aminora la contaminación derivada de sus tratamientos hasta en un 95%.
- Al reciclar la chatarra se reduce la contaminación del agua, aire y los desechos en un 70%.
- La mayor parte de los metales que existen pueden fundirse y volver a procesarse.

Otro objetivo no menos importante del reciclaje es la contribución a la reducción de contaminantes. En las últimas décadas más países se han sumado a campañas de reciclaje y/o recolección de metales. En los últimos años el reciclaje se ha vuelto más creativo [34].

3.2 Propiedades Fisicoquímica del Diclofenaco

El diclofenaco (Figura 1) es un antiinflamatorio no esteroideo empleado para aliviar el dolor y la inflamación postraumática y postoperatoria. Se emplea como adyuvante en las infecciones inflamatorias dolorosas de oído, nariz o garganta, así

como en el tratamiento de la inflamación y contracciones provocadas por la osteoartritis, artritis reumatoide y espondilitis anquilosante, también es usado para tratar las menstruaciones dolorosas. Tras la administración oral, el diclofenaco se elimina en un período corto (vida media de eliminación de unas 2 h, [35]. IMS Health reporta que aproximadamente el 65% de la dosis se excreta a través de la orina en la que se han identificado seis metabolitos. Al menos dos de los metabolitos en la orina se eliminan a tasas más altas que el diclofenaco inalterado. La aplicación oral es la principal forma de administración y representó alrededor del 70% de las ventas mundiales de diclofenaco en 2019.

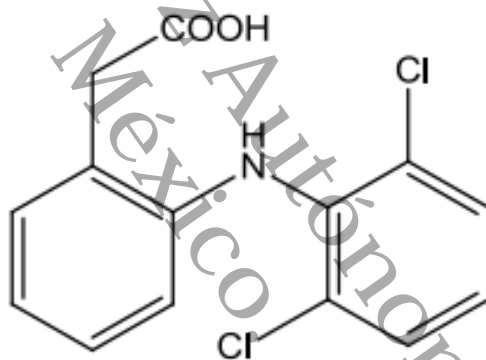


Figura 1 Estructura de Diclofenaco

Eficiencia de remoción

Muchas investigaciones detectaron diclofenaco en cuerpos de agua. Sin embargo, no se han realizado estudios sobre el comportamiento de los metabolitos de diclofenaco en círculos de agua. La eficiencia de eliminación de diclofenaco en plantas de tratamiento es baja. Se sabe que el comportamiento de sorción del diclofenaco en el lodo activado es similar a la de otros farmacos. Su coeficiente de

distribución agua-lodos es de 16 L kg_{ss}⁻¹ (Tabla 1) [36]. Aunque es mayor que la de otros fármacos, el coeficiente sigue siendo demasiado bajo para una adhesión significativa al lodo [37] investigaron la biodegradación de diclofenaco por lodo activado. Ellos, no encontraron transformación del diclofenaco a los 28 días. La mala biodegradación del diclofenaco fue confirmada por [38] en los experimentos de biodegradación realizados en una planta piloto en la cual no se degradó (96-99% de su concentración inicial) después 55 h de tratamiento.

Tabla 1 Propiedades Físicoquímicas del Diclofenaco

Formula	C₁₄H₁₁Cl₂NO₂
No. CAS	15307-86-5
Peso molecular	295.15 g/mol
Constante de Henry	4.79x10 ⁻⁷ (25 °C) Pa m ³ mol ⁻¹
Intervalo de fusión	287°C
Solubilidad en agua	23.73 mg/L
Pka	4.15
Vida media de eliminación	2 h

Las plantas de tratamiento de aguas residuales suelen funcionar en un entorno abierto, lo que expone las aguas residuales a la luz solar directa. Aunque la turbidez de las aguas residuales bloquea parte de la luz solar, el agua en la capa superior y el agua en clarificadores secundarios está expuesto a la radiación solar, especialmente en verano. Por lo tanto, algunos contaminantes pueden verse afectados por fototransformación. En este sentido, la fototransformación ha sido identificada como EL principal proceso de transformación del diclofenaco. Buser y col. (1998) estimaron que más del 90% del diclofenaco que ingresa al lago fue

eliminado por degradación fotolítica. La vida media del diclofenaco expuesto a la luz solar fue inferior a 1 hora. Otros estudios [39,40] también confirmaron la fotólisis directa del diclofenaco en el ambiente acuático. Sin embargo, estudios a nivel laboratorio han de mostrado que la fotólisis del diclofenaco produce productos de transformación más tóxicos que el diclofenaco. Por ejemplo, se ha informado que uno de los productos formados a partir de la transformación del diclofenaco es el clorocarbazol 2a, que provoca la lisis celular [41]. Es por ello que se debe prestar atención a los subproductos del compuesto fotosensible y se deben proponer tecnologías que no solo transformen la molécula original, sino que también mineralicen sus productos de transformación [36].

3.3 Fotocatálisis Heterogénea

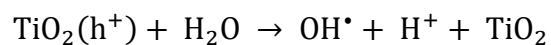
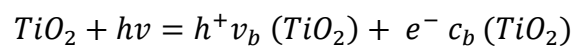
La Fotocatálisis Heterogénea (FH) se define como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador (sólido en la mayoría de los casos). Se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, en nuestro caso, dióxido de titanio en presencia de la especie contaminante que se quiere degradar. Algunas ventajas de la La FH son:

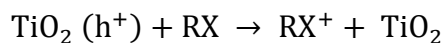
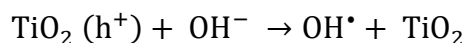
- I. La degradación de compuestos recalcitrantes a sustancias simples y no peligrosas, en este proceso no produce lodos y residuos secundarios.
- II. Se puede reutilizar ya que la actividad fotocatalítica y los fotocatalizadores permanecen casi sin cambios durante todo el proceso de tratamiento.

- III. La concentración del fotocatalizador usado es bajo debido a la gran superficie área superficial específica del catalizador y su fuerte adsorción de productos farmacéuticos en su superficie.
- IV. La fotocatalisis heterogénea es una alternativa efectiva y de bajo costo para la remediación ambiental.

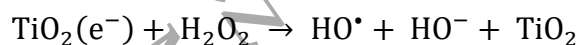
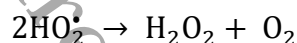
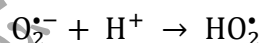
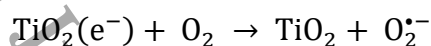
En el mecanismo de reacción fotocatalítico una serie de reacciones redox generan radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) con el potencial de oxidación suficiente para desnaturalizar de manera rápida y no selectiva, un amplio espectro de contaminantes xenobióticos, conduciendo a la reducción y oxidación de los compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador [42]. Estas reacciones fotocatalíticas se inician a través de la excitación de un fotocatalizador con un fotón de energía igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor. Esto produce la excitación electrónica en los semiconductores, lo que resulta en que la energía se convierta suficiente para que el electrón se transfiera de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que simultáneamente una vacante de electrones o un agujero (h^+) se produce en la banda de valencia.

La promoción del par electrón-hueco (e/h^+) y la producción de los radicales hidroxilos se muestra en las siguientes ecuaciones:





El electrón de la banda de conducción se reduce fuertemente (+0.5 a 1.5V vs NHE) y puede reducir especies de oxígeno disuelto para formar iones superóxido y HO_2^\bullet de acuerdo con las ecuaciones:



Una vez que se forman los portadores de carga, pueden tomar varias vías diferentes. Primero, pueden ser atrapados en trampas poco profundas o profundas. En segundo lugar, pueden recombinarse una vez que su energía se disipa. Finalmente, pueden migrar a superficie del fotocatalizador, en la que reaccionan con especies adsorbidas en la superficie del catalizador [42].

3.4 Método Sol-Gel

El proceso sol-gel es un proceso de producción de polímeros inorgánicos o materiales cerámicos (o materiales modificados orgánicamente) a través de una transformación de precursores líquidos a una suspensión coloidal, después,

gelificación de la suspensión coloidal para formar un gel (una estructura de red 3D no fluida que se extiende a través de una fase fluida). El proceso sol-gel es capaz de producir materiales inorgánicos complejos, tales como óxidos ternarios y cuaternarios de un precursor químicamente homogéneo en temperaturas de procesamiento bajas y tiempos de síntesis cortos al garantizar a nivel atómico la mezcla de reactivos; También permite un mayor control sobre la morfología y el tamaño de las partículas. Tradicionalmente, hay tres grupos de procesos de formación de sol-gel:

- I. La ruta sol-gel basada en la hidrólisis y la condensación de metalalcóxidos (geles de alcóxido).
- II. La ruta de gelación basada en la concentración de agua soluciones que involucran quelatos metálicos, a menudo llamados "gel de quelato" o "quelato amorfo".
- III. La ruta del gel polimérico orgánico.

En el proceso, los precursores pueden ser tanto inorgánicos como orgánicos (por ejemplo, nitratos y alcóxidos metálicos). Pueden ser óxidos o hidróxidos metálicos coloidales. El solvente usado podría ser agua para formar un sistema sol-gel acuoso o solvente no acuoso.

En un sol las partículas pueden interactuar entre sí por la fuerza de Van der Waals, enlaces de hidrógeno y enlaces covalentes, así como la solvatación y la reticulación iónica posterior de biopolímeros. Hay muchos parámetros de

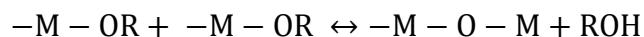
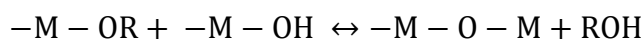
procesamiento sol-gel que afectan la microestructura y propiedades de las redes oxídicas resultantes, entre las cuales están los tipos de precursores, temperatura, pH, tiempo de reacción, la relación de precursor a solvente, la relación de precursor a agua, el tiempo de envejecimiento y el disolvente utilizado para la modificación de la superficie del gel, así como los métodos de secado [43].

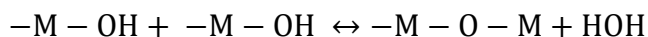
Durante la gelación los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como solvente al alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la solución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación. El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo, es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de la de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como grupos etoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-MOH) y grupos metaloxano (-M-O-M-). Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes.

Hidrólisis



Condensación





Dónde: M=Metal y R=Radical alquil

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel. La gelación se efectúa a reflujo y con agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta de los grupos etoxi (-M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman éter [44].

3.5 Propiedades fisicoquímicas del TiO₂

El dióxido de titanio es muy eficaz en los procesos de fotocatalisis en fase heterogénea para el tratamiento de aguas contaminadas. El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentran en presencia de la luz ultravioleta (longitud de onda menor a 400 nm). En la naturaleza existe en varias formas: brookita (estructura ortorrómbica), anatasa (estructura tetragonal) y rutilo (estructura octaédrica). Tanto el rutilo como la anatasa son producidos a gran escala de forma industrial y se los usa principalmente como catalizadores o pigmentos para superficies. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante a nivel mundial, por su estabilidad y reflejo de la radiación. Refleja la mayoría de la radiación electromagnética visible,

por lo que es un muy buen pigmento blanco. Además absorbe la luz ultravioleta y es capaz de mantener su color a pesar de estar en exposición a la radiación solar.

La brookita es un mineral con fórmula química TiO_2 . Pertenece al grupo de los óxidos, cristaliza en sistema ortorrómbico, tiene una dureza de 5.5-6 en la escala de Mohs, fractura subconcoidea, exfoliación débil, brillo adamantino y raya blanca, gris, o amarillenta. Estas nanopartículas, con un tamaño de alrededor de 10 nanómetros, son fotosensibles a cualquier tipo de luz, algo que mejora notablemente las propiedades de la anatasa, también empleada con los mismos fines que la brookita pero que sólo responde a la luz ultravioleta. La brookita sintética permite su utilización en sistemas de desodorización, protección frente a los agentes atmosféricos e incluso el tratamiento de aguas residuales en depuradoras.

La fase rutilo es un mineral opaco, transparente en fragmentos finos, que puede tener diferente coloración: pardo rojiza, roja, amarilla pálida, azul pálido, violeta y, muy raramente, verde hierba. De brillo adamantino, es un mineral frágil. Tiene dureza 6 – 6.5 en la escala de Mohs y su módulo de tensión es 4.1 TPa/cm^2 , lo que lo hace útil en cortadores de vidrio. Tiene una densidad de 4.23 g/cm^3 , cifra que aumenta conforme aumenta su contenido en tántalo y niobio. Su punto de fusión es $2.378.2 \text{ °K}$ y en ebullición se descompone a sesquióxido de titanio, base para colorantes azules automotrices, de joyería artificial, pues es el color del zafiro. El rutilo tiene un contenido de titanio de casi el 60%, siendo el hierro su impureza

más importante, seguido de tántalo, niobio, cromo, vanadio y estaño. Presenta gran resistencia al ataque químico. Solo lo atacan el ácido fluorhídrico y el ácido sulfúrico concentrado en caliente, siendo relativamente estable frente al agua regia. Por esta razón se utiliza para producir pigmentos tanto de recubrimientos automotrices como en alimentos. Se disuelve en hidróxidos de metales alcalinos produciendo titanatos insolubles en agua.

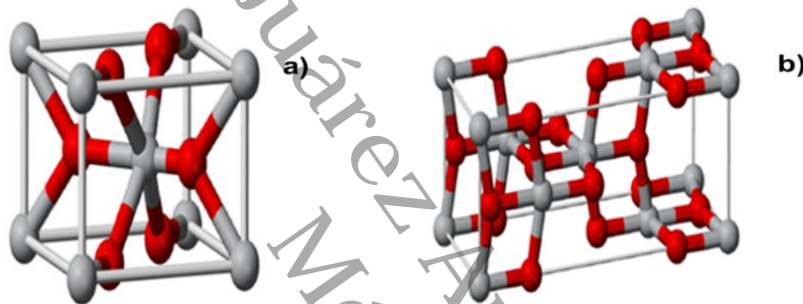


Figura 2 Estructuras cristalinas del TiO_2 : Rutilo a) y Anatasa b)

La fase anatasa, es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio (TiO_2). El término anatasa procede del griego *áná* (ana, "estirado") y *ánάτσις* (anatisis, "alargamiento"), en alusión a la longitud de las caras piramidales, más largas en relación a sus bases que las de otros minerales tetragonales. Puede tener colores muy variados, que van desde el pardo amarillento hasta el añil y negro, y tiene brillo adamantino, metálico. Su raya es clara, de color blanco o blanco-amarillento. Es transparente cuando tiene color claro, siendo opaca cuando la coloración es más oscura. Con una dureza entre 5.5 y 6 en la escala de Mohs, su densidad es de 3.9 g/cm^3 . Cuando la anatasa está en

una solución acuosa y es expuesta a la luz, absorbe fotones que excitan a los electrones en su estructura atómica, que a su vez dividen las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Esta propiedad tiene muchas aplicaciones posibles, como la desinfección del agua, la limpieza de derrames de petróleo o la fabricación de células solares.

La anatasa presenta dos tipos de hábitos cristalinos. El más común consiste en dobles pirámides agudas simples de color añil y brillo acerado. El segundo tipo se caracteriza por la existencia de numerosas caras piramidales, soliendo ser más planas y a veces prismáticas; en este caso la coloración va desde el amarillo miel hasta el marrón [45,46].

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas del TiO₂

No. CAS	13463-67-7
Apariencia	Sólido blanco
Densidad	4.2 g/cm ³
P. de fusión	1830 °C
P. de ebullición	2500°C
Solubilidad en agua	Insoluble
Fases cristalinas	Brookita, Rutilo y Anatasa

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1 Hipótesis

El dopaje del TiO_2 a partir de llaves de cerradura desechadas, aumenta su eficiencia fotocatalítica en la degradación de Diclofenaco en medio acuoso.

4.2 Objetivo General

Evaluar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 -DK (Llave de cerradura) dopado con llave de cerradura desechada, sintetizados por el método sol-gel, en la reacción de degradación de Diclofenaco en disolución acuosa bajo radiación solar.

4.2.1 Objetivos Específicos

- a) Obtener por el método sol-gel; TiO_2 dopado con concentraciones de 0.5 y 1.0 %p de residuo de llave de cerradura.
- b) Determinar el efecto de los cationes dopantes sobre las propiedades fisicoquímicas del TiO_2 .
- c) Degradar por fotocatálisis heterogénea una solución de diclofenaco usando los catalizadores sintetizados.
- d) Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores sintetizados con la actividad fotocatalítica bajo radiación solar simulada.

CAPÍTULO 5

MATERIALES Y METODOS

5.1 Sustancias químicas y reactivos

Para sintetizar los fotocatalizadores puros y dopados, se utilizaron productos químicos de grado reactivo sin purificación adicional. El butóxido de titanio (IV) (97 %), el 1-butanol anhidro (99,8 %) y el ácido nítrico (≥ 65 %) se adquirieron de Sigma-Aldrich. La llave de puerta utilizada como precursor del dopaje fue sustraída de un depósito de chatarra; por lo tanto, tenía un desgaste avanzado del metal. Debido a esto, se desconoce su origen de fabricación. Sin embargo, se sabe que la mayoría de las llaves de puerta son aleaciones de acero o latón. Se utilizó agua desionizada para el paso de hidrólisis durante el proceso de síntesis sol-gel.

5.2. Síntesis de fotocatalizadores

Para analizar el efecto de los iones metálicos que componen la llave de puerta sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 , se prepararon 3 muestras con diferentes porcentajes de residuos metálicos (0 %p, 0.5 %p y 1.0 %p). La nomenclatura de materiales se ha definido como T, T-DK(0.5) y T-DK(1.0); la abreviatura T (TiO_2) + el porcentaje de residuos metálicos (DK).

La síntesis de los fotocatalizadores se llevó a cabo mediante una ruta de síntesis sol-gel no tradicional. La llave de la puerta de desecho (0.5 o 1.0 %p.) para el dopaje con TiO_2 se disolvió a temperatura ambiente en 1.5 mL de HNO_3 . *Solución A*. Para sintetizar TiO_2 se mezclaron butóxido de titanio (IV) dopado y 1-butanol anhidro. *Solución B*. Después de agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente, se añadió gota a gota la *solución A* a la *solución B*, continuando la agitación durante 30 minutos. Para iniciar la reacción de hidrólisis en la mezcla *A-B*, se agregaron gota a gota 10 mL de H_2O desionizada. El gel obtenido se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente se obtuvo el xerogel filtrando el gel con una bomba de vacío para eliminar los disolventes y luego secarlo durante 12 horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, el xerogel se trató térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, utilizando una rampa de calentamiento de $4\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ con una atmósfera de aire estático.

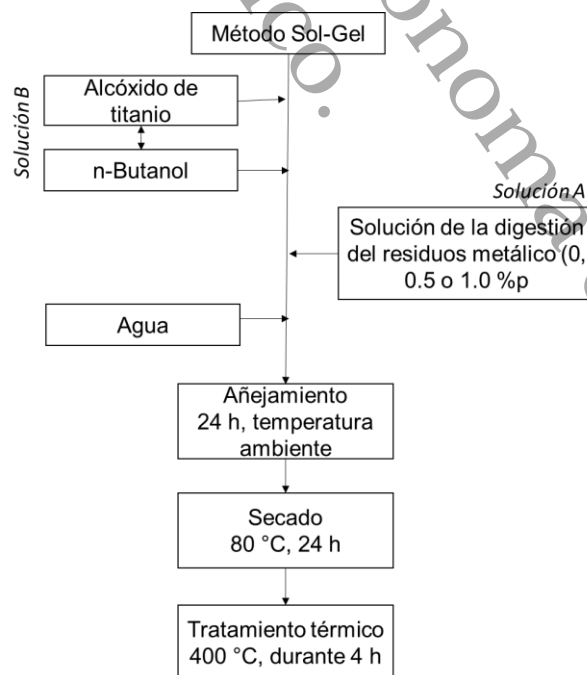


Figura 3 Método sol-gel para la síntesis de TiO_2 puro y dopado

Con fines comparativos el TiO₂ puro se sintetizó utilizando una metodología similar a la descrita anteriormente. La única diferencia es que para la síntesis de TiO₂ puro, la *solución A* solo tenía ácido nítrico.

5.3. Caracterización de fotocatalizadores

El área superficial de los fotocatalizadores se determinó por el método BET. Sus isotermas de adsorción-desorción de N₂ se obtuvieron a -196 °C utilizando un equipo ASAP 2020 después de desgasificar las muestras a 250 °C durante 12 horas en alto vacío.

La fase cristalina de cada muestra se determinó utilizando un difractómetro de rayos X (XRD) Siemens D500 con radiación CuK_α (λ = 0.15418 nm). Los patrones de difracción se obtuvieron dentro del rango de 10°-80° a una tasa de adquisición de 0.02s⁻¹ y 1s por punto. El tamaño medio de los cristales se calculó utilizando la ecuación de Scherrer.

$$\Phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde Φ es el tamaño del cristal, K (0.91) es el factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho a la mitad de la altura (FWHM) del pico de intensidad principal y θ es el ángulo de Bragg.

Las propiedades ópticas de los materiales se obtuvieron mediante espectroscopía de reflexión difusa (DRS) utilizando un espectrofotómetro Perkin-

Elmer UV-Vis con esfera integradora. Los espectros de absorción se registraron en un rango de 300 nm a 800 nm. Se utilizó como referencia una placa de sulfato de bario (BaSO_4). Sobre la base de los espectros de absorción, las energías de banda prohibida de los fotocatalizadores se determinaron utilizando la teoría de Kubelka-Munk y el diagrama de Tauc [47].

La caracterización morfológica de los composites se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) utilizando un microscopio electrónico JEOEL modelo JEM2100.

La composición elemental semicuantitativa de los materiales se determinó mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) utilizando un microscopio electrónico de barrido con detector Rontec Xflash modelo Hitachi S-4700 Tipo IIc. Además, la composición química de los catalizadores se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Varian 725-ES, después de la digestión ácida (ácido nítrico) de los materiales.

Los espectros XPS se obtuvieron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un aparato Thermo Scientific equipado con un ánodo de Mg no monocromático como fuente de rayos X operado a 12 kV bajo vacío (2×10^{-7} mbar). Las energías de unión se calibraron a 284.6 eV con respecto al pico C1s de las muestras de carbono. Los espectros XPS se desconvolucionaron usando el

software PeakFit. Los picos se ajustaron a un fondo lineal y una combinación de funciones gaussianas/lorentzianas.

5.4. Evaluación de la actividad fotocatalítica

El diclofenaco se utilizó como contaminante para evaluar la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores. La degradación fotocatalítica de 10 ppm de Diclofenaco (Sigma-Aldrich, $\geq 98.5\%$) se realizó en un reactor de vidrio con volumen de 0.5 L y carga de fotocatalizador de 1.0 gL^{-1} . El reactor se colocó en un simulador solar SUNTEST XLS+, equipado con una lámpara de arco de xenón modelo XL-S-750 y un filtro de corte de 320 nm. Durante los experimentos, la temperatura del sistema de reacción se mantuvo en el intervalo de 25°C a 35°C . La suspensión se agitó en la oscuridad durante 30 min mientras se burbujeaba aire en el sistema. A continuación, se encendió la luz y, simultáneamente, se siguió suministrando aire al sistema. Para monitorear la mineralización de Diclofenaco, se recolectaron muestras del reactor cada 30 minutos hasta 180 minutos. También se llevaron a cabo experimentos de fotólisis con fines comparativos. La progresión de la mineralización del contaminante fue seguida por la medición del carbono orgánico total utilizando un analizador Shimadzu TOC-VSCH. La siguiente ecuación determinó el porcentaje de mineralización del diclofenaco:

$$\%TOC = \frac{TOC_0 - TOC_f}{TOC_0} \times 100$$

Donde TOC_0 es la mineralización en el tiempo cero, TOC_f es la mineralización final en cada instante.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

6.1. Caracterización de muestras

6.1.1. Difracción de Rayos X

Los patrones XRD para muestras puras y dopadas se ilustran en la Figura 4. En todos los difractogramas, los picos se observan en los ángulos 25.33, 37.8, 48.06, 53.9 y 55.08; característica de la TiO_2 -anatasa (Tarjeta JCPDS No. 21-1272). La fase cristalina obtenida corresponde a la reportada por otros investigadores. Estos mencionan que la fase cristalina de la anatasa ocurre cuando el tratamiento térmico varía entre 200 y 500 °C. La cantidad y las propiedades fisicoquímicas (elevados radios iónicos y estado electrónico) del metal dopante; puede influir en la tasa de transformación de la anatasa a la fase de rutilo [48,49]. Tal es el caso de un estudio realizado por Hampel y col. [49]; ellos observaron que el TiO_2 dopado con iones Cu al 5% en peso y calcinado a 450 °C; contenía la fase anatasa y una fracción de fase de rutilo, que aumentó al aumentar la concentración de Cu del 5 al 10 %p. En nuestro caso, la concentración del dopante no influye en la transición anatasa-rutilo porque la concentración teórica máxima de iones dopantes en TiO_2 fue inferior al 1 %p.

Para este trabajo, es conveniente disponer de nanopartículas de TiO_2 con una estructura cristalina anatasa. Hay evidencia de que otras formas polimórficas de este material son menos efectivas en las reacciones fotocatalíticas. Esto se debe a la mayor capacidad de adsorción de O_2 en la superficie de la fase anatasa que en la fase de rutilo. El oxígeno adsorbido se reduce a radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) mediante la fotoexcitación de electrones de BV a BC, funcionando, así como una trampa de electrones, inhibiendo la recombinación de pares e^-/h^+ . Esto aumenta la vida media de las reacciones redox que favorecen la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) con suficiente potencial de oxidación para la degradación fotocatalítica de compuestos recalcitrantes. Junto con lo anterior, el potencial redox de BV en anatasa es más negativo, lo que la hace más competitivo que la fase de rutilo para las reacciones de oxidación [50–52].

No se asociaron picos característicos con óxidos de Cu, Zn o Ni. Se sabe que los difractómetros de rayos X no son sensibles a niveles de impurezas inferiores al 5 %. Por esta razón, la ausencia de picos característicos de los iones dopantes se puede atribuir al hecho de que los porcentajes de llave de cerradura utilizados durante la síntesis del TiO_2 dopado fueron inferiores al 1% en peso. Asimismo, esto también sugiere que los iones dopantes podrían estar muy dispersos en el soporte de Titania.

Para las nanopartículas de TiO_2 dopadas, la intensidad máxima del plano cristalino de la fase anatasa (101) disminuye. Esto indica que la cristalización de

TiO₂-anatasa está restringida debido al aumento en el contenido del dopante (0.5 a 1.0 %p). Como se muestra en la Tabla 3, el aumento en el contenido de dopaje conduce a un tamaño de partícula promedio más pequeño que el material puro. La disminución de la naturaleza cristalina ha sido reportada por otros autores que utilizaron sales de Cu y Zn como precursores de dopaje. Ellos mencionaron que un mecanismo de fijación de iones dopantes en el límite de grano inhibe el crecimiento de nanopartículas de anatasa [50–52].

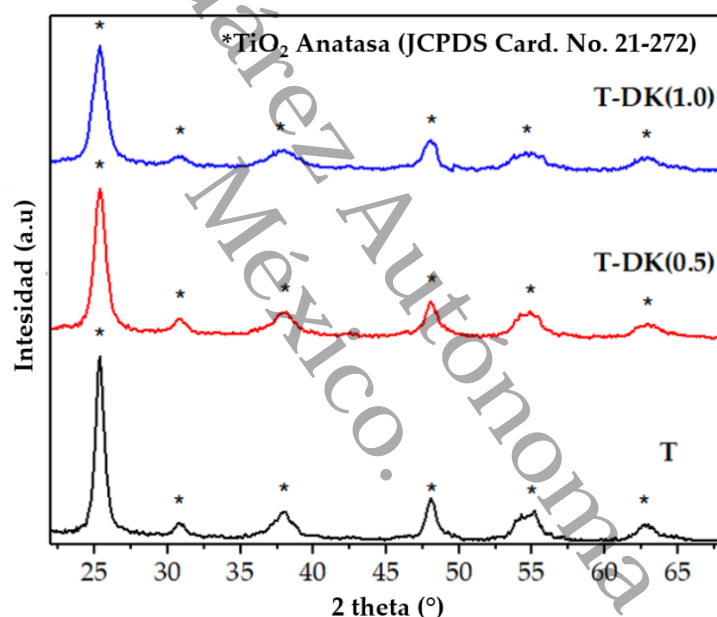


Figura 4 Patrones de difracción de rayos X (XRD) de TiO₂ y TiO₂ dopado

6.1.2. HRTEM y Análisis Elemental

En las micrografías HRTEM de la Figura 5, las nanopartículas de TiO₂ puras y dopadas presentan una morfología esférica. Después del dopaje, también se observa que el tamaño medio de los cristales disminuye en comparación con el TiO₂

puro. Este fenómeno ya ha sido explicado en la discusión del difractograma XRD. Con base en los histogramas de la Figura 5, para T y T-DK(1.0), el tamaño de partícula promedio fue similar a los obtenidos por XRD.

A partir de la micrografía HRTEM de la Figura 5, es difícil determinar la presencia de iones dopantes. Sin embargo, los resultados de los análisis EDS e ICP-OES elementales, resumidos en la Tabla 3, muestran que las nanopartículas de TiO₂ dopadas contienen iones dopantes de Cu y Zn. No se detectó la presencia de iones Ni. Como el precursor dopante se obtuvo de un depósito de chatarra esta tenía un desgaste metálico avanzado, por lo que ya tenía el recubrimiento de níquel que suele tener este tipo de llave de puerta. Entonces, la ausencia de níquel en el análisis elemental realizado por EDS e ICP-OES era un resultado esperado. Por lo tanto, solo el cobre y el zinc se considerarán iones dopantes.

En cuanto al porcentaje en peso de Cu y Zn en TiO₂, el análisis elemental realizado por EDS e ICP-OES (Tabla 3) muestran diferencias entre el porcentaje en peso teórico de Cu y Zn respecto al porcentaje real. Para explicar esta diferencia, se realizó un análisis elemental por ICP-OES en la *solución A* (solución resultante de la digestión del residuo metálico). Los resultados mostrados en la Tabla 3, columnas: Sol. A¹; muestran que durante la digestión realizada en un sistema abierto se pierde parte de la concentración inicial (0.2, 5.0, o 1.0 %p.) de los iones dopantes. La eficacia del método de digestión, entre otras variables, se investigará en futuros proyectos.

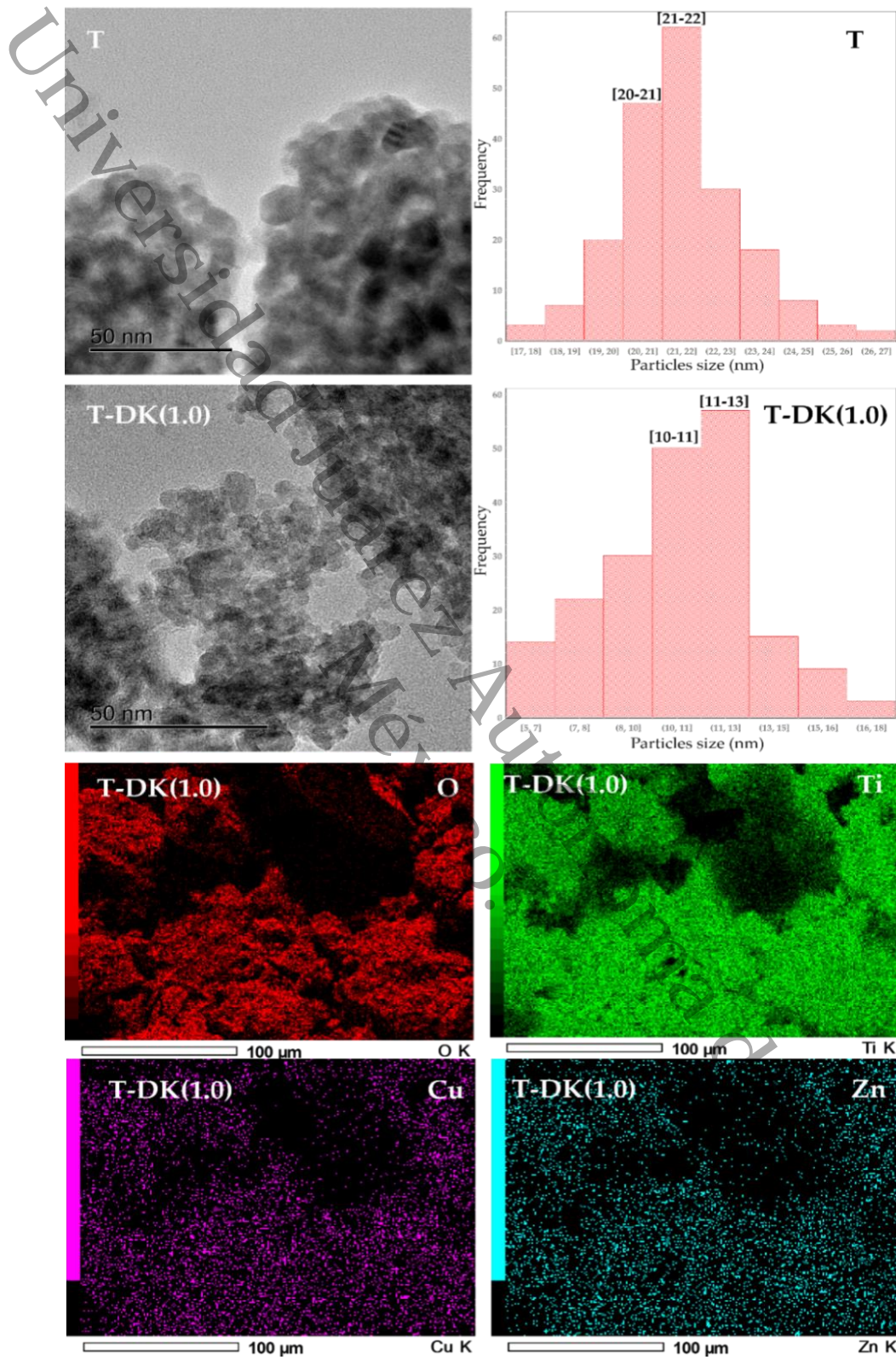


Figura 5 Micrográficas HRTEM e histogramas de TiO_2 puro y T-DK(1.0). Análisis elemental por EDS de T-DK(1.0).

6.1.3. Fisisorción de N₂

Las isothermas obtenidas para todos los materiales son del tipo IV de acuerdo a la clasificación de los isothermas propuestos por BDDT (Brunaver, Demimmg, Demimmg, Teller), más comúnmente conocida como BET (Figura 6). En ellos se tiene que en la adsorción de N₂ se presentan dos tipos de fenómenos capilares, el primero corresponde a una adsorción multimolecular, explicada por la teoría de BET. Este fenómeno se presenta en un intervalo de 0.01-0.90 P/P₀ en la región de la isoterma de adsorción (meseta de la isoterma de adsorción) en esta región se encuentran los poros mesoporosos (20 Å < x < 500 Å). La segunda etapa observada entre 0.9-1.0 P/P₀ se refiere a la condensación capilar y generalmente se asocia a presiones relativamente altas del isoterma de adsorción (P/P₀ ≈ 1), en esta región de la isoterma se presentan los macroporos (X > 500 Å). Lo anterior confirma la condición mesoporosa y la inexistencia de microporos (X < 20 Å) en todas las isothermas, debido a que no se observa adsorción monomolecular a presiones relativamente bajas (P/P₀ menor a 0.01).

Los lazos de histéresis que presentan cada una de las isothermas es producto de la diferencia en la cantidad de N₂ depositada en la superficie del soporte. Esta es mayor para la isoterma de desorción que para la de adsorción, es por esto que en un intervalo relativamente grande de presiones la isoterma de adsorción y desorción no coinciden. Los materiales del presente proyecto de investigación se caracterizan por presentar histéresis tipo B entre las ramas de adsorción y

desorción, lo que indica que los materiales tienen poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos (poros de cuello de botella).

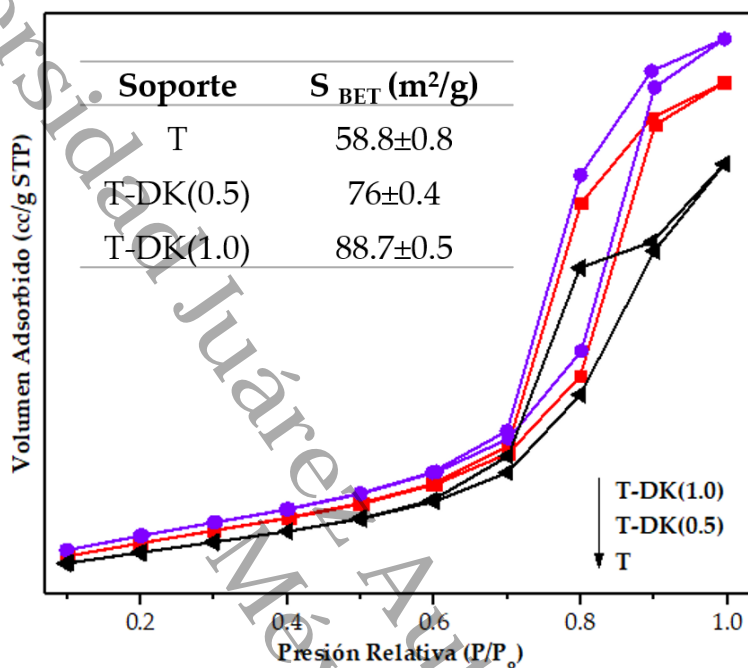


Figura 6 Isothermas de adsorción-desorción para TiO_2 puro y dopado

El área superficial específica para cada material obtenida por método BET (Brunauer, Emmett y Teller), se muestran en Tabla *inset* de la Figura 6. Aunque se ha demostrado que el área superficial no es determinante en el proceso fotocatalítico, como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula, el área superficial específica aumentó gradualmente de $58.8 \pm 0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para T, $76 \pm 0.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para T- DK(0.5), y $88.7 \pm 0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para T-DK(1.0). Los dopantes aumentados en TiO_2 inhiben el crecimiento de partículas; en consecuencia, la distribución del tamaño de poro se estrecha y la superficie se vuelve más grande [53]. Adicional a

lo anterior los materiales tienen un volumen de poro en un intervalo de 0.518 – 0.549 cc/g, propio de poros meso porosos según la clasificación de la IUPAC.

6.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Las propiedades ópticas de estos materiales se obtuvieron mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS). Los espectros de absorción se muestran en la Figura 7. Los valores de banda prohibida (E_g) se muestran en la Tabla 3. El TiO_2 puro exhibe una fuerte absorción a 396 nm (3.23 eV), asignada a la transferencia de carga del metal-al-ligando en $\text{Ti}^{4+}(3d)-\text{O}^{2-}(2p)$. Para T-DK(0.5) y T-DK(1.0), la llave de puerta utilizada como dopante influyó en las propiedades ópticas del TiO_2 ; ya que la banda de absorción óptica disminuyó por debajo de 396 nm al aumentar el porcentaje en peso de iones dopantes. El material T-DK(0.5) presentó un bandgap de 2.90 eV, y el material T-DK(1.0) presentó un bandgap de 2.76 eV. Se sabe que el valor del bandgap del ZnO ($E_g \approx 3.2$ eV) es similar al del TiO_2 ($E_g \approx 3.23$ eV) [33], por lo que se puede mencionar que el zinc no promueve la disminución de E_g . Entonces, la disminución se debe a una redistribución de la carga eléctrica del TiO_2 causada por iones de cobre en posiciones intersticiales o por óxidos de cobre formados ($E_g \approx 2.5$ eV) [54]. Los valores de E_g obtenidos indican que, en nuestros materiales, los electrones de valencia pueden ser transferidos a la banda de conducción utilizando menor energía (luz visible) que la requerida para activar el TiO_2 puro (luz UV). Para T-DK(1.0), la banda de absorción a 600 nm sugiere una ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ característica de una coordinación octaédrica con distorsión tetragonal alrededor de Cu^{2+} [54,55]. Para bajas concentraciones de

cobre, T-DK(0.5), no se observaron bandas características correspondientes a especies de iones metálicos. Asimismo, no se observaron bandas de transferencia de carga interfacial desde la banda de valencia de TiO_2 a la banda de valencia de óxidos de zinc. Esto probablemente se deba a la baja concentración en peso de los iones dopantes o a su buena dispersión en la superficie de titanía.

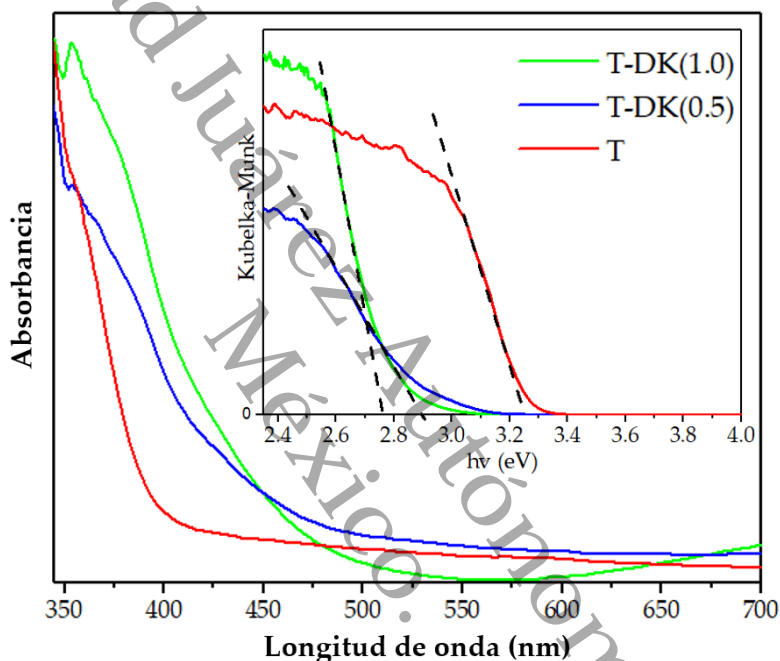


Figura 7 Espectro de absorción de T, T-DK(0,5) y T-DK(1,0). Inset: valores de energía de banda prohibida

6.1.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Se obtuvieron los espectros XPS de T y T-DK(1.0) para determinar el estado de oxidación de los componentes del material. Los estados de oxidación en las regiones O 1s, Cu 2p y Zn 2p; se obtuvieron por la desconvolución de sus picos. Para ello, se utilizó el software PeakFit versión 4.1.2, AISN Software Inc. Los

coeficientes de correlación (r^2) de los picos desconvolucionados fueron superiores a 0.99. El espectro de la Figura 8a muestra bandas a 458.5 y 464.1 eV, características de la energía de enlace de Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} en TiO₂ [56]. La banda observada comprende dos picos en la región O1s del TiO₂ puro. Uno de estas, ubicada en 530.02 eV, está asignado al oxígeno iónico en el arreglo cristalino (O-Ti⁴⁺).

El pequeño pico de 531.82 eV está relacionado con grupos OH adsorbidos, especies de O quimisorbidas o vacantes de oxígeno [57]. Estas mismas bandas se observaron en las regiones Ti 2p (Figura 8c) y O 1s (Figura 8d) de los espectros XPS obtenidos para T-DK(1.0). Sin embargo, se observa un cambio en las energías de enlace de las bandas de Ti 2p y O 1s para este material. Se sabe que la energía de unión depende del estado de oxidación y del entorno químico del titanio y el oxígeno [58,59]. Dado que la electronegatividad del Cu (1.9) y el Zn (1.65) son mayor que la del Ti (1.54), la densidad electrónica alrededor de los iones de oxígeno disminuye, esto provoca un aumento en la energía de enlace.

Para desarrollar lo anterior, se analizaron los espectros XPS de Cu 2p (Figura 8e) y Zn 2p (Figura 8f) del fotocatalizador T-DL(1.0). En la Figura 8e, las energías de enlace a ~933.78 eV corresponden a Cu⁺ de Cu₂O, mientras que las energías de enlace ~935.76 eV se pueden asignar a Cu²⁺ en forma de CuO o Cu(OH)₂ [49,59,60]. En el caso de los iones de zinc, en la Figura 4f, se observa un pico típico de Zn 2p_{3/2}. La desconvolución de este pico produjo dos picos a 1021.3 y 1023.8

eV. El pico más fuerte ubicado en 1021.3 eV está asociado con iones Zn^{2+} en el ZnO con un arreglo de cristales de wurtzita. El pico a 1023.8 eV pertenece a los iones Zn^{2+} en $Zn(OH)_2$ [61–63].

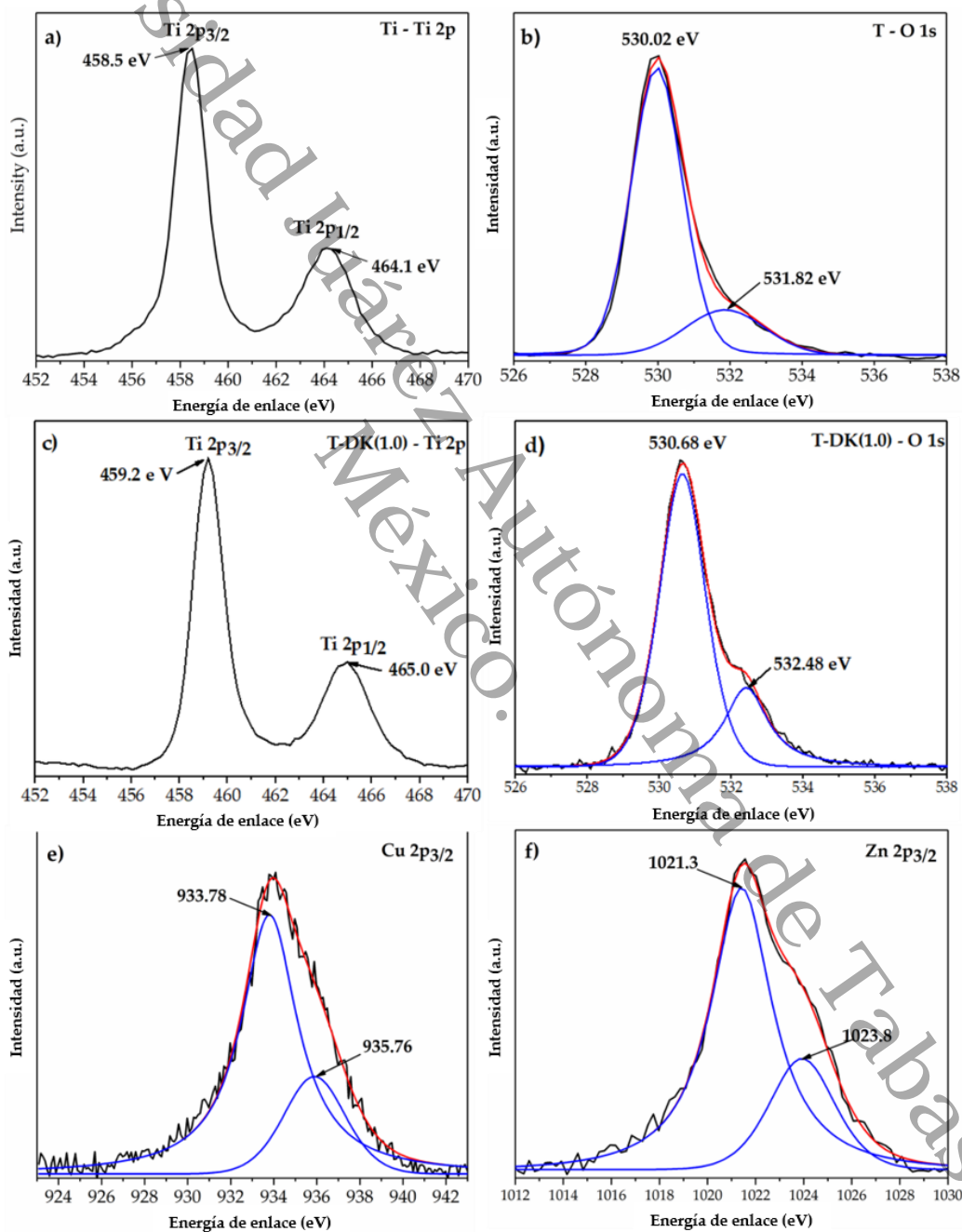


Figura 8 Espectros XPS de TiO_2 y T-DK(1.0): (a) y (b) Ti 2p, (c) y (d) O 1s, (e) Cu 4d y (f) Zn 4d

Se sabe que el radio iónico de Ti^{4+} , Cu^{2+}/Cu^+ y Zn^{2+} es 0.061 Å, 0.73/0,77 Å y 0.74 Å, respectivamente [64]. Estos datos indican una diferencia significativa entre los valores de los radios iónicos de los dopantes con el titanio. Como resultado, el proceso de sustitución de los iones Ti por Cu^{2+}/Cu^+ y Zn^{2+} está limitado por la diferencia entre sus radios iónicos. De acuerdo con los principios de Hume-Rothery [65], la sustitución reticular entre átomos solo podría ocurrir si la diferencia entre ellos es inferior al 20%. Los estudios teóricos para los iones de cobre sostienen que, para la sustitución de los iones de titanio en la estructura cristalina, la concentración máxima de cobre debe ser del 0.3 % [59]. Por estas razones podemos informar que, algunos iones de cobre y zinc se han agregado como óxidos en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 , creando una heterounión entre estos materiales semiconductores. Otros iones dopantes ocupaban posiciones intersticiales dentro de la red cristalina de la anatasa de TiO_2 .

Tabla 3 Resultados de la caracterización de los materiales de TiO_2 y TiO_2 dopado

Catalyst	Cu %p			Zn %p			Average particle size (nm)		Eg (eV)
	Sol. A ¹	EDX	ICP-OES	Sol. A ¹	EDX	ICP-OES	DRX	SEM	
T	nd.	nd	nd	nd	nd	nd	19.50	21	3.23
T-DK(0.5)	0.21 ±0.009	0.19 ±0.002	0.23 ±0.014	0.13 ±0.005	0.12 ±0.004	0.11 ±0.003	15.7	16	2.90
T-DK(1.0)	0.47 ±0.011	0.43 ±0.015	0.44 ±0.009	0.24 ±0.008	0.22 ±0.007	0.21 ±0.006	11.3	11	2.76

¹ Sol. A: Solución resultante de la digestión del precursor dopante.

De acuerdo con los resultados de la caracterización de materiales y las referencias utilizadas para su discusión, podemos resaltar que, en nuestro trabajo, la interacción entre el soporte y los iones de cobre y zinc es similar a lo reportado por otras investigaciones en las que el precursor del dopante es un reactivo químico.

6.2. Medida de la actividad fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se utilizó una solución de diclofenaco a una concentración de 10 ppm. Los valores de carbono orgánico total (COT) se resumen en la Tabla 4. Todos los materiales mostraron actividad fotocatalítica en la degradación del diclofenaco (Figura 9 (a y b)).

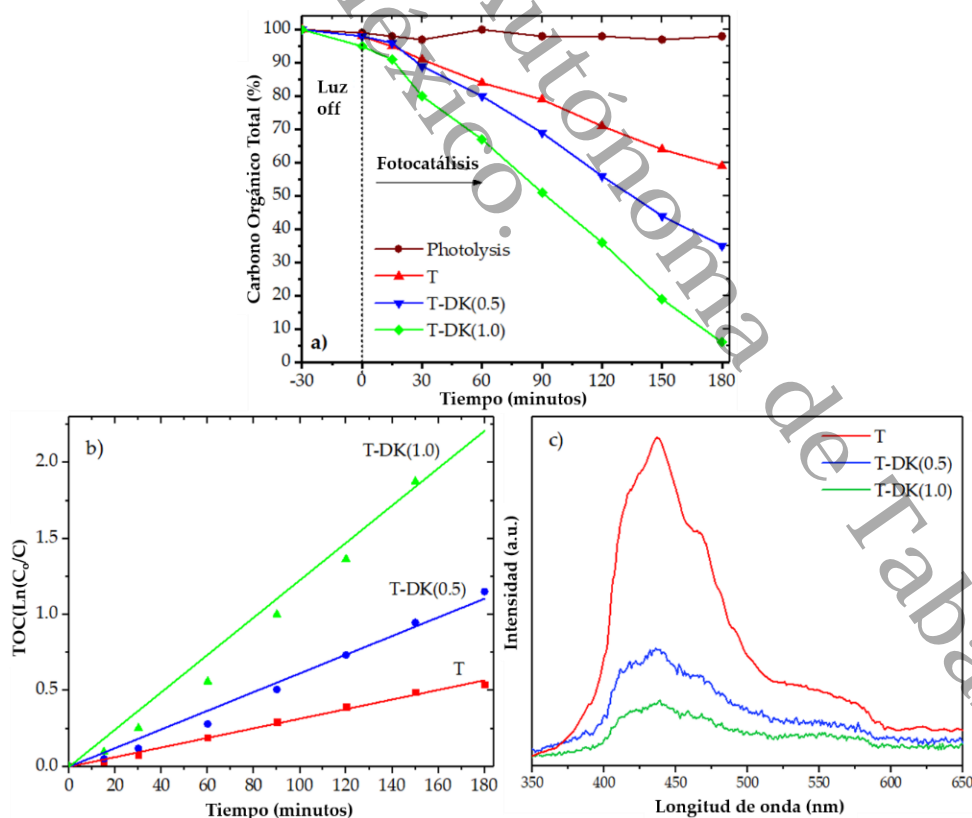


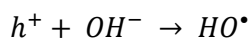
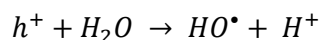
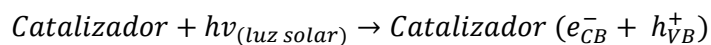
Figura 9 (a) Carbono orgánico total, (b) Constantes cinéticas, (c) Espectros PL

Sin embargo, para los materiales dopados, el mayor contenido de iones dopantes mejoró la actividad fotocatalítica del TiO_2 . La mejor actividad se logró cuando se utilizó T-DK(1.0) como fotocatalizador, obteniendo hasta un 94% de diclofenaco mineralizado.

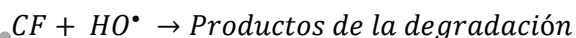
Los valores de las constantes de velocidad (Tabla 4 y Figura 9b) son consistentes con lo que se ve en la Figura (9a). Esto quiere decir que con T-DK(1.0) se consigue la máxima mineralización, pero también esta transformación se realiza en menos tiempo que con T y T-DK(0.5).

La correlación de los resultados de la caracterización de los materiales con los resultados de las pruebas fotocatalíticas sugiere que el aumento de la actividad fotocatalítica se debe a dos factores:

- i. Primero, los iones dopantes indujeron la reducción de E_g en TiO_2 (ver Tabla 3). La disminución del valor de E_g para T-DK (0.5) y T-DK (1.0) indica que estos materiales pueden activarse con radiación de luz visible. Esto significa que la absorción de luz solar es más eficiente en TiO_2 dopado que en TiO_2 puro [66]. Lo anterior aumenta la eficiencia para generar los pares electrón-hueco que inician reacciones redox que directa e indirectamente producen los radicales hidroxilos que hacen que el contaminante sea mineralizado. Debido a los múltiples mecanismos de reacción posibles durante el proceso de mineralización del diclofenaco, a continuación, se detallan los que se consideran principales en el mecanismo fotocatalítico [48].



Ataque del radical hidroxilo:



Oxidación por h^+ :



- ii. En segundo lugar, el efecto sinérgico de las especies dopantes inhibe la recombinación de los pares e^-/h^+ . Esta información se obtuvo analizando la recombinación de portadores de carga de cada material sintetizado. En los espectros de emisión de la Figura 9c, el TiO_2 puro obtuvo los espectros de emisión de mayor intensidad, lo que significa una rápida recombinación de los pares electrón-hueco. A diferencia del TiO_2 , la intensidad de los espectros de emisión fue menor cuando aumentó el porcentaje en peso de los iones dopantes, lo que sugiere una baja tasa de recombinación para los pares electrón-hueco fotogenerados en T-DK (0.5) y T-DK (1.0). Según los resultados obtenidos por XPS, en el TiO_2 dopado coexisten iones Cu^{2+} y Zn^{2+} en posiciones intersticiales, y óxidos de los iones dopantes. Entonces, la baja recombinación de portadores de carga fotogenerados en T-DK (0.5) y T-DK (1.0) puede entenderse por las posiciones de los bordes de la banda de los óxidos en la heterounión. Los potenciales de banda de conducción (CB) medidos de TiO_2 y CuO son -0.35 y $+0.12$ V (vs. SCE), respectivamente. La banda de valencia del TiO_2 es inferior a la del ZnO en unos 0.36 V (vs. NHE),

y esta es superior a la del CuO en aproximadamente 0.20 V (vs. SHE). Por lo tanto, debido a la diferencia de la posición relativa de la banda de energía de CuO y ZnO, la transferencia de carga se produce entre ellos y el TiO₂. Así, un electrón fotogenerado en TiO₂ es transferido desde la banda de conducción de este semiconductor a la banda de conducción de ZnO y CuO, actuando como trampa de electrones para inhibir su recombinación. Simultáneamente con lo anterior, la transferencia de huecos puede surgir de la banda de valencia (VB) de TiO₂ a la VB de ZnO y CuO [63,64,67,68]. De esta forma, además de la disminución de E_g, el efecto acoplado entre las bandas de energía de TiO₂, CuO y ZnO fue un factor esencial para suprimir la recombinación de los pares electrón-hueco, mejorando la actividad fotocatalítica del TiO₂ dopado.

Tabla 4 Constantes de velocidad aparentes de primer orden obtenidas para la mineralización de diclofenaco.

Catalizador	TOC (%)	K _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
T	59	3.2 x 10 ⁻³	216.61	0.997
T-DK(0.5)	35	6.1 x 10 ⁻³	113.63	0.993
T-DK(1.0)	6	1.23 x 10 ⁻²	56.35	0.990

Una característica importante de los fotocatalizadores es su estabilidad química después de varios ciclos de reciclaje. Por lo tanto, se evaluó la reutilización de T-DK(1.0) durante cinco ciclos de reutilización consecutivos. Los resultados porcentuales en la Figura 10a muestran que, durante los 5 ciclos de reutilización, la

eficiencia de mineralización del diclofenaco estuvo en el rango de 92.5-95 %, con una desviación estándar de ± 1.48 . En consecuencia, no se observó ningún cambio significativo en la eficiencia de mineralización del diclofenaco. La estabilidad en la actividad fotocatalítica se debe a que la concentración de los iones dopantes (Figura 10a) y la estructura cristalina del TiO_2 -anatasa (Figura 10b) no cambian antes y después de los ciclos de reutilización. Un efecto similar ocurre cuando se observa la morfología del fotocatalizador por SEM en las Figuras 10c y 10d. Esto significa que el fotocatalizador T-DK(1.0) tiene una alta actividad y estabilidad durante los cinco ciclos de mineralización fotocatalítica de Diclofenaco.

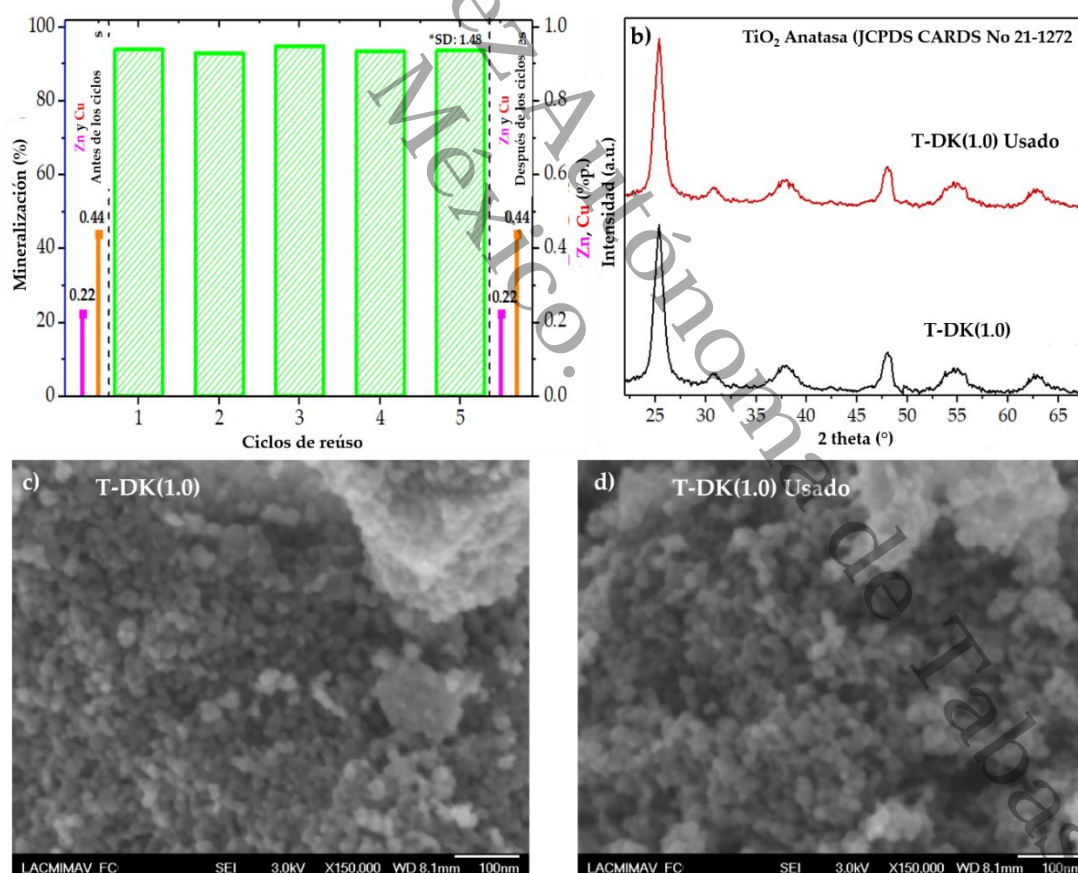


Figura 10 Ciclos de reutilización usando T-DK(1.0) y análisis elemental de Cu y Zn antes y después del ciclo de reutilización (a). Difractogramas DRX (b) y micrografías SEM de T-DK(1.0) antes y después de 5 ciclos de reutilización (c y d).

CAPITULO 7

CONCLUSIÓN

Este trabajo muestra que la incorporación de iones Cu y Zn en TiO_2 es posible cuando se utiliza una llave de puerta como precursor dopante. La caracterización del material mostró que estos iones se integraron al soporte como $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y Zn^{2+} , ocupando posiciones intersticiales o formando heterouniones de óxidos de cobre y zinc con la Titania anatasa. La modificación con ambos iones tuvo un doble efecto dependiente de la concentración de los metales dopantes. Primero, se observó una correlación inversa entre la concentración de iones dopantes y el E_g . Como resultado, se obtuvo una mayor absorción de luz dentro del rango visible. En segundo lugar, se demostró que las impurezas del TiO_2 actuaban como una trampa de electrones, por lo que la recombinación de los pares e^-/h^+ era menor para T-DK(1.0) que para el TiO_2 puro. Por tanto, la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se produjo en el siguiente orden: $T < T\text{-DK}(0.5) < T\text{-DK}(1.0)$.

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman lo ya expuesto en el estado del arte: El dopaje de TiO_2 con iones Cu y Zn u otros iones metálicos es una estrategia eficiente para mejorar la actividad fotocatalítica de la titania. Como contribución adicional, también podemos mencionar que es posible utilizar llaves de puertas desechadas como precursores de dopaje para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Finalmente, estos resultados abren las puertas a futuras investigaciones. Se pueden considerar otras variables: Método de digestión del residuo metálico, método de síntesis de materiales, pH de síntesis y temperaturas de calcinación, entre otras variables. Estas variables no fueron consideradas en este primer estudio, ya que el objetivo principal era investigar la viabilidad del uso de llaves de puerta como precursor dopante.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPÍTULO 8

REFERENCIAS

- [1] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Science of The Total Environment 466–467 (2014) 421–438.
- [2] P. Chaturvedi, P. Shukla, B.S. Giri, P. Chowdhary, R. Chandra, P. Gupta, A. Pandey, Environmental Research 194 (2021) 110664.
- [3] Y.M.I. Hani, C. Turies, O. Palluel, L. Delahaut, A. Bado-Nilles, A. Geffard, O. Dedourge-Geffard, J.M. Porcher, Ecotoxicology and Environmental Safety 174 (2019) 48–57.
- [4] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Analytical Chemistry 90 (2018) 398–428.
- [5] X. Lu, Y. Shao, N. Gao, J. Chen, Y. Zhang, H. Xiang, Y. Guo, Ecotoxicology and Environmental Safety 141 (2017) 139–147.
- [6] Y. Rao, F. Han, Q. Chen, D. Wang, D. Xue, H. Wang, S. Pu, Chemosphere 218 (2019) 299–307.
- [7] S.K. Alharbi, J. Kang, L.D. Nghiem, J.P. van de Merwe, F.D.L. Leusch, W.E. Price, Process Safety and Environmental Protection 112 (2017) 222–234.
- [8] M.R. Eskandarian, H. Choi, M. Fazli, M.H. Rasoulifard, Chemical Engineering Journal 300 (2016) 414–422.
- [9] K. Xie, H. Zhang, S. Sun, Y. Gao, Molecular Catalysis 479 (2019) 110614.
- [10] K. Sathiyar, R. Bar-Ziv, O. Mendelson, T. Zidki, Materials Research Bulletin 126 (2020) 110842.
- [11] E. Mugunthan, M.B. Saidutta, P.E. Jagadeeshbabu, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management 10 (2018) 322–330.

- [12] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, *Journal of Cleaner Production* 268 (2020) 121725.
- [13] J. Zambrano, R. Irusta-Mata, J.J. Jiménez, S. Bolado, P.A. García-Encina, *Development in Wastewater Treatment Research and Processes* (2022) 543–572.
- [14] Y. Naciri, A. Hsini, A. Bouziani, R. Djellabi, Z. Ajmal, M. Laabd, J.A. Navío, A. Mills, C.L. Bianchi, H. Li, B. Bakiz, A. Albourine, <https://doi.org/10.1080/10643389.2021.1877977> (2021).
- [15] K. Tanji, M. Zouheir, Y. Naciri, H. Ahmoum, A. Hsini, O. Mertah, A. el Gaidoumi, J.A. Navio, M.C. Hidalgo, A. Kherbeche, *Journal of the Iranian Chemical Society* 2022 (2022) 1–16.
- [16] K. Tanji, M. Zouheir, M. Hachhach, H. Ahmoum, I. Jellal, H. el Masaoudi, Y. Naciri, T.P. Huynh, K. Nouneh, M. Benaissa, J. Naja, A. Kherbeche, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2021 134:2 134 (2021) 1017–1038.
- [17] A. Zaleska, *Recent Patents on Engineering* 2 (2008) 157–164.
- [18] A.M. Sescu, L. Favier, D. Lutic, N. Soto-Donoso, G. Ciobanu, M. Harja, *Water (Switzerland)* 13 (2021).
- [19] A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, A. Bouziani, J.A. Navío, F. Puga, R. Boukherroub, R. Lakhmiri, A. Albourine, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105885.
- [20] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, *Heliyon* 6 (2020) e04691.
- [21] M. Laabd, A. Imgharn, A. Hsini, Y. Naciri, M. Mobarak, S. Szunerits, R. Boukherroub, A. Albourine, *Journal of Hazardous Materials* 422 (2022) 126857.
- [22] T. Raguram, K.S. Rajni, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 125 (2019).
- [23] H.M. Yadav, S. v. Otari, V.B. Koli, S.S. Mali, C.K. Hong, S.H. Pawar, Delekar, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 280 (2014) 32–38.
- [24] R. Zhang, M. Shao, S. Xu, F. Ning, L. Zhou, M. Wei, *Nano Energy* 33 (2017) 21–28.

- [25] K.T. Merin, K. Athira, T. Raguram, K.S. Rajni, *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [26] R. Bashiri, N.M. Mohamed, F.K. Chong, S. Sufian, *Advanced Materials Research* 925 (2014) 248–252.
- [27] B. Liu, H.M. Chen, C. Liu, S.C. Andrews, C. Hahn, P. Yang, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 9995–9998.
- [28] M.R. Shakil, A.M. El-Sawy, H. Tasnim, A.G. Meguerdichian, J. Jin, J.P. Dubrosky, S.L. Suib, *Single-Doped and Multidoped Transition-Metal (Mn, Fe, Co, and Ni) ZnO and Their Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction Reaction*, n.d.
- [29] S. Yadav, G. Jaiswar, *Journal of the Chinese Chemical Society* 64 (2017) 103–116.
- [30] I. Tbessi, M. Benito, E. Molins, J. Llorca, A. Touati, S. Sayadi, W. Najjar, *Solid State Sciences* 88 (2019) 20–28.
- [31] P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton, *EXS* 101 (2012) 133.
- [32] C.E. Finch, *The Role of Global Air Pollution in Aging and Disease* (2018) 37–81.
- [33] M. Balali-Mood, K. Naseri, Z. Tahergorabi, M.R. Khazdair, M. Sadeghi, *Frontiers in Pharmacology* 12 (2021) 227.
- [34] L. Zhang, Z. Xu, *Journal of Cleaner Production* 202 (2018) 1001–1025.
- [35] H. Piao, N. Kamiya, J. Watanabe, H. Yokoyama, A. Hirata, T. Fujii, I. Shimizu, S. Ito, M. Goto, *Int J Pharm* 313 (2006) 159–162.
- [36] Y. Zhang, S.U. Geißen, C. Gal, *Chemosphere* 73 (2008) 1151–1161.
- [37] E.S. Rigobello, A.D.B. Dantas, L. di Bernardo, E.M. Vieira, *Chemosphere* 92 (2013) 184–191.
- [38] C. Zwiener, F.H. Frimmel, *Anal Bioanal Chem* 378 (2004) 862–874.
- [39] R. Andreozzi, R. Marotta, N. Paxéus, *Chemosphere* 50 (2003) 1319–1330.
- [40] K. Kodom, F. Attiogbe, F.A. Kuranchie, *Heliyon* 7 (2021) e08385.
- [41] S. Encinas, F. Bosca, M.A. Miranda, *Chem Res Toxicol* 11 (1998) 946–952.

- [42] D.N. Nguyen, H.M. Bui, H.Q. Nguyen, in: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, 2020, pp. 161–183.
- [43] N. Mao, M. Du, in: *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, Elsevier Inc., 2018, pp. 233–265.
- [44] U.G. Akpan, B.H. Hameed, (n.d.).
- [45] S. Jafari, M. Sillanpää, in: *Advanced Water Treatment*, Elsevier, 2020, pp. 85–160.
- [46] M.L. Free, in: *Extractive Metallurgy of Titanium*, Elsevier, 2020, pp. 13–18.
- [47] T. Aguilar, J. Navas, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, J.J. Gallardo, G. Blanco, J. Martín-Calleja, *Chemical Physics Letters* 571 (2013) 49–53.
- [48] S.I. Mogal, M. Mishra, V.G. Gandhi, R.J. Tayade, *Materials Science Forum* 734 (2013) 364–378.
- [49] B. Hampel, Z. Pap, A. Sapi, A. Szamosvolgyi, L. Baia, K. Hernadi, *Catalysts* 10 (2020).
- [50] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 20382–20386.
- [51] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, *Nature Mater.* 12 (2013) 798–801.
- [52] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Scientific Reports* 2014 4:1 4 (2014) 1–8.
- [53] B. Niu, X. Wang, K. Wu, X. He, R. Zhang, *Materials* 11 (2018).
- [54] H. Abdelouahab Reddam, R. Elmail, S.C. Lloria, G. Monrós Tomás, Z.A. Reddam, F. Coloma-Pascual, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 59 (2020) 138–148.
- [55] A.P. Mishra, N. Sharma, R.K. Jain, *Microwave Synthesis, Spectral, Thermal and Antimicrobial Studies of Some Ni(II) and Cu(II) Schiff Base Complexes*, 2012.

- [56] J.C. Arévalo-Pérez, D. de la Cruz-Romero, A. Cordero-García, C.E. Lobato-García, A. Aguilar-Elguezabal, J.G. Torres-Torres, *Chemosphere* 249 (2020) 126497.
- [57] A. Cordero-García, G. Turnes Palomino, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, L. Maya-Teviño, A. Hernández-Ramírez, *Environmental Science and Pollution Research* 2016 24:5 24 (2016) 4613–4624.
- [58] A. Cordero-García, J.L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, E. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, *Ceramics International* 42 (2016) 9796–9803.
- [59] S. Mathew, P. Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S.J. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, S.C. Pillai, *Applied Sciences (Switzerland)* 8 (2018).
- [60] H. Abdelouahab Reddam, R. Elmail, S.C. Lloria, G. Monrós Tomás, Z.A. Reddam, F. Coloma-Pascual, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 59 (2020) 138–148.
- [61] D. Xu, D. Fan, W. Shen, *Nanoscale Research Letters* 8 (2013) 1–9.
- [62] M. Wang, L. Jiang, E.J. Kim, S.H. Hahn, *RSC Advances* 5 (2015) 87496–87503.
- [63] B. Thirupathi, P.G. Smirniotis, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 195–206.
- [64] D.M. Tobaldi, C. Piccirillo, N. Rozman, R.C. Pullar, M.P. Seabra, A.S. Škapin, P.M.L. Castro, J.A. Labrincha, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 330 (2016) 44–54.
- [65] U. Mizutani, *MRS Bulletin* 37 (2012) 169–169.
- [66] S.I. Mogal, M. Mishra, V.G. Gandhi, R.J. Tayade, *Materials Science Forum* 734 (2013) 364–378.
- [67] A.G. Rana, W. Ahmad, A. Al-Matar, R. Shawabkeh, Z. Aslam, *Environ Technol* 38 (2017) 1085–1092.
- [68] P.N. Paulino, V.M.M. Salim, N.S. Resende, *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 362–370.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.