



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**“OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL
MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO, WO₃ Y CeO₂”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA APLICADA

PRESENTA:

L.Q. ALMA ROSA ALEJANDRO LÓPEZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

Dr. ADIB ABIU SILAHUA PAVÓN (DACB-UJAT)

EN CODIRECCIÓN

Dr. ADRIAN CERVANTES URIBE (DACB-UJAT)

CUNDUACÁN, TABASCO A 11 DE OCTUBRE DE 2024

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Cunduacán, el día 09 del mes de octubre del año 2024, el que suscribe L.Q. Alma Rosa Alejandro López alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Química Aplicada con Orientación en Físicoquímica con número de matrícula 222A27013, adscrito a la División Académica de Ciencias Básicas (DACB), de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autora de la Tesis presentada para la obtención del grado de Maestría en ciencias y titulada **“OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO, WO₃ Y CeO₂”** dirigida por el Dr. Adib Abiu Silahua Pavón y el Dr. Adrián Cervantes Uribe.

DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente

Villahermosa, Tabasco a 09 de octubre 2024.



L.Q. Alma Rosa Alejandro López
MCQA



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

10 de octubre de 2024

LIC. ALMA ROSA ALEJANDRO LÓPEZ
EGRESADA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN
QUÍMICA APLICADA
PRESENTE

Por medio del presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO, WO₃ Y CeO₂**", en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Maestro en Ciencias en Química Aplicada.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
DIRECTORA



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPVJUP'DRA.EAMKAL

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

www.ujat.mx

Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 09 octubre de 2024.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR(A) y/o AUTORES(RAS) en la producción, creación y/o realización de la obra denominada **“OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO, WO₃ Y CeO₂”**.

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

COLABORADORES



L.Q. Alma Rosa Alejandro López



Dr. Adib Abiu Silahua Pavón
Director de Tesis
Profesor-Investigador de la División
Académica de Ciencias Básicas

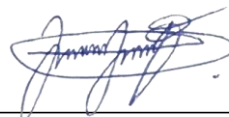


Dr. Adrián Cervantes Uribe
Codirector de Tesis Profesor-
Investigador de la
División Académica de Ciencias Básicas

TESTIGOS



L.Q. Ángel Erailio García Domínguez
Matrícula: 222A7009
MCQA



Q.F.B. Luis Ángel Magaña Gallegos
Matrícula: 232A27005
MCQA

Dedicatorias

A mis padres.

Por todo el apoyo, paciencia y amor que me han dado durante mis años de vida y que me han convertido en todo lo que soy ahora, por el esfuerzo que hicieron día a día para forjar a una mujer con buenos principios y con ganas de sobre salir.

A mis hermanos.

Por haber estado siempre a mi lado, ofreciéndome sus consejos y siendo pilares de apoyo incondicional cuando más lo he necesitado.

A mis amigos.

Dedico este trabajo a todas aquellas personas que, aunque no compartimos lazos de sangre, han estado conmigo en los buenos y malos momentos. En especial, agradezco a mi gran amiga de preparatoria, Tania Lizbeth, y a mis amigas de la universidad, quienes continúan siendo parte fundamental de mi vida.

A mi esposo

Por darme ánimo cuando todo parecía perdido y por todo el amor que me has brindado a lo largo de los años. Ese amor me impulsa a seguir adelante, especialmente en los momentos más difíciles. Por siempre tomar mi mano en momentos de estrés y tristeza. Eres un extraordinario profesional y un maravilloso esposo. TE AMO.

A mis profesores

Por el tiempo y esfuerzo que dedicaron a compartir sus conocimientos y experiencias profesionales, y por alentarme a alcanzar la primera de muchas metas en mi vida profesional. Les estoy profundamente agradecida.

A mis gatos

Por acompañarme en mis noches de desvelo, alegrar mis días de estrés y hacerme reír con sus gracias, por no permitir que la desesperanza se apodere de mí.

Agradecimientos.

Al consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de maestría No. 1232701 concedida durante la realización de este proyecto.

A la División Académica de Ciencias Básicas por facilitarme las instalaciones para lograr avanzar y finalizar el trabajo de tesis; del mismo modo a las instituciones y profesores (UG-Guanajuato y BUAP-Puebla, Puebla) que autorizaron el uso de sus instalaciones y equipos durante las estancias realizadas durante la maestría

A mi asesor, el Dr. Adib Abiu Silahua Pavón, por la confianza y el apoyo que me brindo durante estos años de desarrollo del presente trabajo. Por brindarme las herramientas necesarias para finalizar este proyecto.

A mi codirector, el Dr. Adrián Cervantes Uribe, por su dedicación, compromiso, paciencia y valiosos consejos a lo largo de todo el proceso, hasta llegar a la culminación de este trabajo. Ha sido una maravillosa combinación de asesor, profesor y amigo. Gracias por guiarme de manera tan magnífica durante estos años de esfuerzo y aprendizaje.

A todos los miembros del comité tutorial y comité revisor, que dedicaron su tiempo y conocimientos para mejorar de manera positiva algunos aspectos del presente proyecto.

Índice

1. Introducción.....	3
2. Marco teórico	4
2.1. Aguas residuales	4
2.2. 4-Nitrofenol.....	5
2.3. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)	5
2.4. Fotocatálisis heterogénea	6
2.5. Método de síntesis (Combustión en estado sólido)	7
2.6. Diseño de mezclas y superficie de respuesta.	7
2.6.1. Método de Superficie de Respuesta (MSR)	8
2.7. Difracción de Rayos X (DRX).....	8
2.8. Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)	10
2.9. Espectrofotometría UV-Vis con Reflectancia Difusa (DRS)	10
2.10. Fotoluminiscencia de Sólidos (PL)	12
2.11. Adsorción y desorción de N ₂	12
2.12. Antecedentes.....	14
3. Justificación	16
4. Pregunta de investigación	18
5. Hipótesis.....	18
6. Objetivos.....	18
6.1. Objetivo general	18
6.2. Objetivos específicos.....	18
7. Metodología	20
7.1 Optimización del material.....	20
7.2 Método de síntesis	21
7.3. Técnicas de caracterización	22
7.3.1 Difracción de rayos X	22
7.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Furier.....	23
7.3.2 Espectrofotometría UV-Vis con DRS	24
7.3.6 Fotoluminiscencia de sólidos	25

7.3.7 Adsorción y desorción de N ₂	26
7.4 Evaluación fotocatalítica.....	26
8. Resultados y discusión	28
8.1 Difracción de rayos X	28
8.2 Espectroscopía de Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FTIR)	31
8.3 Espectrofotometría UV-Vis con DRS	35
8.4 Fotoluminiscencia de sólidos (PL)	36
8.5 Adsorción y desorción de N ₂	42
8.6 Evaluación fotocatalítica para la degradación de 4-NP	46
8.5.1 Reacciones de reusó y scavengers	48
8.6 Optimización de materiales por el método de superficie de respuesta (MSR)	51
9. Conclusión y recomendaciones.....	55
9.1 Conclusiones	55
9.2 Perspectivas.....	55
10. Bibliografía.....	56
ANEXO 1.....	69
1.1 Ecuación de Scherrer	69
1.2 Cinética.....	69
ANEXO 2.....	70

Índice de Tablas

Tabla 1. Degradación de 4-NP a diferentes condiciones de reacción.....	14
Tabla 2. Proporciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores	21
Tabla 3. Peso de precursores para la obtención de los catalizadores.	21
Tabla 4. Valores de distancias interplanares (d) y tamaño de cristal (D)	28
Tabla 5. Resultados de la evaluación fotocatalítica para la degradación de 4-NP	48

Índice de figuras

Figura 1. Estructura del 4-Nitrofenol.....	3
Figura 2. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.	6
Figura 3. Diseño de mezclas simplex a) reticular (3,2), b) reticular (3,3) y c) con centroide (q=3)	8
Figura 4. Difracción de Rayos X en un cristal	9
Figura 5. Representación de los índices de Miller (h, k, l) para un cristal.....	9
Figura 6. Tipos de vibraciones en una molécula	10
Figura 7. Componentes de un espectrofotómetro de UV-Vis.....	11
Figura 8. Diferencia entre adsorbente, adsorbtivo y adsorbato	12
Figura 9. Clasificación de isoterms de fisisorción. IUPAC	14
Figura 10. Estructuras de ZnO: a) Sal de roca cúbica, b) Blenda de Zinc cúbica y C) Wurzita hexagonal.....	16
Figura 11. γ -WO ₃ con fase monoclinica.....	17
Figura 12. Diseño de mezclas simplex-centroide para el sistema Zn-W-Ce.....	20
Figura 13. Síntesis de los materiales	22
Figura 14. Equipo de DRX Bruker D2 Phaser.	23
Figura 15. FTIR PerkinElmer UATR Two™	24
Figura 16. Equipo de UV-Vis Shimadzu Modelo UV-2600.....	25
Figura 17. Espectrómetro de PL nano Log® - HORIBA JOBINYVON.....	26
Figura 18. Actividad fotocatalítica, toma y análisis de muestras.	27
Figura 19. Difractograma de óxidos puros a) Ce, b) W, c) Zn; mezclas binarias d) Zn-Ce, e) W-Ce, f) Zn-W.....	30
Figura 20. Difractograma del Zn-W-Ce	31
Figura 21. FTIR de Ce, W, Zn	32
Figura 22. FTIR de Zn-Ce, W-Ce y Zn-W	33
Figura 23. FTIR de Zn-W-Ce, 2Zn-W-Ce y 3Zn-W-Ce	34
Figura 24. Espectros de Uv-Vis y gráficos para determinar valores de band gap de a) Ce, Zn y W; b) W-Ce, Zn-Ce y Zn-W	35

Figura 25. UV-Vis con DRS del Zn-W-Ce, 2Zn-W-Ce, 3Zn-W-Ce y gráficos para determinar valores de band gap	36
Figura 26. Fotoluminiscencia de Ce, Zn-Ce, W-Ce y Zn-W-Ce con $\lambda_{ex} = 333$ nm en un rango de 350-600 nm	37
Figura 27. Fotoluminiscencia de W, W-Ce con $\lambda_{ex} = 333$ nm en un rango de 350-600 nm	38
Figura 28. Fotoluminiscencia de Zn y Zn-Ce con $\lambda_{ex} = 310$ nm en un rango de 350-800 nm	40
Figura 29. Fotoluminiscencia de Zn-W y Zn-W-Ce con $\lambda_{ex} = 320$ nm en un rango de 350-600 nm	41
Figura 30. Adsorción y desorción de N_2 , con distribución de tamaño de poro para (a) Ce, (b) Zn, (c) W, (d) Zn-Ce, (e) W-Ce y (f) Zn-W	43
Figura 31. Adsorción y desorción de N_2 con distribución de tamaño de poro de (a) Zn-W-Ce, (b) 2Zn-W-Ce y (c) 3Zn-W-Ce	45
Figura 32. Grafica de absorbancia vs tiempo en la degradación de 4-NP con Zn-W	46
Figura 33. Actividad fotocatalítica de los catalizadores para la degradación del 4-NP	47
Figura 34. Gráficos de [C] vs t en los ciclos de rehusó (a) y sus respectivos porcentajes de degradación (b)	49
Figura 35. Efecto de la adición de 2-propanol, benzoquinona, dicromato de potasio y EDTA en la degradación de 4-NP (a) y los porcentajes de degradación (b)	50
Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 4-NP	50
Figura 37. Diagramas de SDR y de contorno del E_g	51
Figura 38. Diagramas de SDR y de contorno de la velocidad de reacción inicial del 4-NP	52
Figura 39. Diagramas de SDR y de contorno del porcentaje de degradación del 4-NP	53
Figura 40. Diagramas de SDR y de contorno de la constante de velocidad del 4-NP	53
Figura 41. Diagramas de SDR y de contorno de tiempos de vida media del 4-NP	54

**” OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL
MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO,
WO₃ Y CeO₂”**

Resumen

El presente trabajo reporta la síntesis y la optimización de catalizadores de ZnO, WO₃ y CeO₂ aplicando la técnica de diseño experimental y el método de superficie de respuesta (MSR). Se realizó la síntesis de los catalizadores por el método de estado sólido utilizando como precursores nitrato de Cerio, nitrato de Zinc, metatungstato de amonio y como disolvente una mezcla de etanol:agua. Se adaptó el diseño de mezclas simplex-centroide y el método de superficie de respuesta para estudiar el efecto de los óxidos en la degradación del 4-Nitrofenol. Todas las muestras se caracterizaron por DRX, FTIR, UV-Vis, PL y fisisorción de N₂. De acuerdo a los resultados el CeO₂ inhibe la formación de otras estructuras cuando se encuentra en proporciones mayores al 15 %, sin embargo, también contribuye a la disminución de la recombinación del par e⁻/h⁺. Por su parte la disminución del band gap y la degradación del 4-NP se puede atribuir a los ZnO y WO₃ esto con base a la información obtenida en los diagramas de contorno.

Abstract

The present work reports the synthesis and optimization of ZnO, WO₃ and CeO₂ catalysts applying the experimental design technique. The synthesis of the catalysts was carried out by the solid state method using Cerium nitrate, Zinc nitrate, ammonium metatungstate as precursors and a mixture of ethanol:water as solvent. The design of simplex-centroid mixtures and the response surface method were adapted to study the effect of oxides on the degradation of 4-Nitrophenol. All samples were characterized by XRD, FTIR, UV-Vis, PL. According to the results, CeO₂ inhibits the formation of other structures when it is present in portions greater than 15%, however it also contributes to the decrease in the recombination of the e⁻/h⁺ pair. For its part, the decrease in the band gap and the degradation of 4-NP can be attributed to ZnO and WO₃, based on the information obtained in the contour diagrams.

Palabras claves

ZnO, WO₃, CeO₂, 4-Nitrofenol, Superficie de respuesta.

1. Introducción

El agua es uno de los elementos más importantes para los seres vivos y en particular es un recurso que permite el desarrollo y la sustentabilidad del ser humano. Sin embargo, en la actualidad se reporta la contaminación de cuerpos de agua como arroyos, lagos, aguas subterráneas y océanos, esto debido a los desechos tóxicos que provienen principalmente de las industrias, hogares, hidrocarburos, etc. Cabe mencionar que algunos de estos compuestos suelen causar daños a la salud y la mayoría de estos son persistentes, ya que su biodegradación es muy lenta [1], por lo que es de gran importancia encontrar nuevas alternativas para mantener fuentes de agua dulce libre de contaminantes o en su defecto realizar procesos que permitan que esta pueda ser reutilizable.

Uno de los contaminantes orgánicos más comunes en aguas residuales es el 4-Nitrofenol ($C_6H_5NO_3$, 4-NP) (ver Figura 1), el cual está presente como intermediario en la producción de insecticidas, herbicidas y síntesis de farmacéuticos tales como el acetaminofén, acetanilida, fenacetina, entre otros [2]; sin embargo, es altamente tóxico dañando; riñones, hígado y el sistema nervioso de animales y humanos [3].

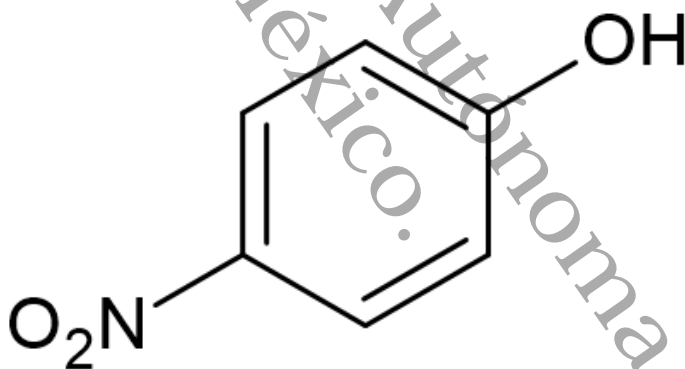


Figura 1. Estructura del 4-Nitrofenol

En los últimos años, se han desarrollado diferentes métodos para degradación o conversión del 4-NP a 4-aminofenol (4-AP); de los cuales se pueden destacar: biotecnología, oxidación avanzada, tratamiento térmico, electroquímica y fotocátalisis; esta última se define como un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz visible o UV por un sólido que normalmente es un semiconductor, dicha energía debe ser igual o superior a la energía del ancho de banda (band-gap) del material. A diferencia de los otros métodos, la fotocátalisis presenta algunas ventajas de las cuales se pueden destacar; el no generar subproductos adicionales, es amigable con el medioambiente, puede ser aplicado en sistemas acuosos y gaseosos [4], [5].

En esta investigación se reporta la degradación del contaminante (4-NP) por fotocatalisis empleando catalizadores de ZnO-WO₃-CeO₂ a diferentes relaciones molares (0:0:100, 0:100:0, 100:0:0, 50:50:0, 50:0:50, 0:50:50 y 33.3: 33.3: 33.3) sintetizados por el método de combustión en estado sólido y el efecto de las proporciones de los óxidos sobre el rendimiento, utilizando el método de superficie de respuesta (MSR).

2. Marco teórico

En esta sección se describen algunos conceptos importantes tomados en cuenta para estructurar el presente trabajo, así como antecedentes sobre trabajos de investigación para la degradación del 4-Nitrofenol.

2.1. Aguas residuales

Se denomina aguas residuales a cualquier agua cuyo contenido y calidad han sido alterados por la incorporación de diferentes compuestos provenientes de actividades domésticas, industriales, agrícolas, entre otras. Estas a su vez se clasifican según su origen, lo que facilita la identificación de su composición. Las aguas residuales urbanas e industriales son de las más contaminadas debido a la gran variedad de sustancias que transportan [6].

La contaminación del agua producida por las actividades humanas se ha convertido en uno de los problemas ambientales más graves en los últimos años. Para mitigar este impacto, las aguas residuales son dirigidas a plantas de tratamiento mediante las cuales a través de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos buscan eliminar los contaminantes presentes. sin embargo, la mayoría de las plantas no están diseñadas para eliminar los residuos de contaminantes orgánicos refractarios, es decir, aquellos resistentes a la degradación. Entre estos contaminantes se encuentran los colorantes, pesticidas, fármacos y compuestos fenólicos, que suelen presentar estructuras químicas muy estables, como anillos aromáticos, lo que les otorga persistencia en el medio ambiente durante largos periodos de tiempo[7].

Aunque la industria es esencial para el desarrollo económico, también es una de las principales fuentes de contaminación de aguas. Un ejemplo de los

compuestos liberados por la industria es el 4-Nitrofenol, una sustancia utilizada en la producción de fármacos y pesticidas. La cual presenta una alta resistencia a la degradación y representa un desafío para los sistemas convencionales[8].

2.2. 4-Nitrofenol

El 4-Nitrofenol es un compuesto orgánico perteneciente a la clase de los nitrofenoles, caracterizado por la presencia de un grupo nitro (-NO₂) unido a un anillo aromático con un grupo hidroxilo (-OH). Este compuesto es producido principalmente como subproducto en la fabricación de pesticidas, tintes, productos farmacéuticos, etc. Además, se emplea en la síntesis de inhibidores enzimáticos y como intermediario en la producción de ciertos plaguicidas[9].

Los efectos del 4-NP sobre la salud humana son motivo de preocupación. Este compuesto es tóxico para los seres humanos y puede ser absorbido a través de la piel, los pulmones o el tracto gastrointestinal. En niveles más altos puede causar daños hepáticos, renales y del sistema nervioso central, además de un potencial cancerígeno. En el medio ambiente, presenta un riesgo significativo para los sistemas acuáticos. Este compuesto es tóxico para peces, plantas y microorganismos, lo que afecta negativamente la biodiversidad y el equilibrio ecológico, pues puede interferir en los procesos fotosintéticos de plantas acuáticas, así como al crecimiento y reproducción de organismos acuáticos[10]. Por lo cual es necesario desarrollar y aplicar tecnologías avanzadas, como la fotocatalisis, para su degradación efectiva en aguas residuales y prevenir su acumulación en el entorno.

2.3. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (PAO), se definen como metodologías capaces de modificar la estructura de los contaminantes hasta convertirlos en especies más simples y fáciles de eliminar de las aguas residuales, esto se logra por medio de la generación de radicales que disueltos en agua dan como resultado la mineralización de los contaminantes transformándolos en CO₂, H₂O, NH₃, etc. Existen variedades de POA de los cuales se pueden destacar el uso de ozono, radiación UV, peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta y la fotocatalisis heterogénea, en la que se emplea un semiconductor[11].

Dentro de las ventajas de los POA destacan la capacidad para llevar a cabo una mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los contaminantes

inorgánicos, reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios y en muchos casos consumen mucha menos energía que otros métodos. Dentro de estos procesos se destaca la fotocatalisis heterogénea, esto debido a los buenos resultados que ha presentado, la facilidad de uso y su bajo costo en comparación a los métodos convencionales [12].

2.4. Fotocatálisis heterogénea

La palabra fotocatalisis proviene de la combinación de la palabra “foto” la cual se relaciona con el fotón y “catálisis” que es la sustancia que altera la velocidad de reacción del sistema. Por lo tanto, los materiales fotocatalíticos son aquellos que cambian la velocidad de una reacción al exponerse a la luz [13].

Este proceso inicia cuando se irradia energía en forma de luz igual al band gap del catalizador, este absorbe suficiente energía para que un electrón de la banda de valencia (BV) sea transferido a la banda de conducción (BC) formando así un par e^-/h^+ y de esa manera llevarse a cabo reacciones de óxido-reducción en la superficie del catalizador para así producir radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y superóxidos (O_2^-) como se muestra en la Figura 2 [14].

La fotocatalisis heterogénea consiste en la degradación de contaminantes utilizando catalizadores (Óxidos semiconductores), radiación UV y/o solar para la oxidación de dichos contaminantes. Las principales características de esta son:

- Se presentan en más de una fase
- Los productos suelen estar en fase líquida
- La reacción ocurre en la interfase del semiconductor.

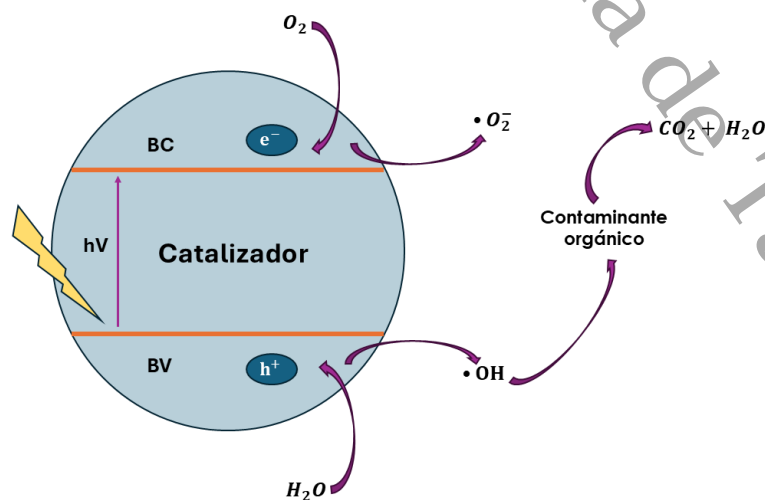


Figura 2. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea.

2.5. Método de síntesis (Combustión en estado sólido)

La síntesis por combustión en estado sólido fue desarrollada en 1967 [15], se caracteriza por ser un método sencillo, rápido y de bajo costo, dado que utiliza como precursores principalmente nitratos, a temperaturas bajas y presión estándar. Ha sido utilizado para obtener polvos cerámicos, metálicos, vidrios y cementos, de manera eficaz; otra característica atractiva de dicho método es que utiliza como fuente de energía el calor liberado por la reacción a partir de los reactivos, dando lugar a un proceso autosostenible [16], [17].

La naturaleza de los precursores de los cationes metálicos y la elección de los combustibles son factores importantes por considerar; pues se suelen utilizar nitratos hidratados porque se funden a bajas temperaturas garantizando una mezcla homogénea a una temperatura inferior a la descomposición del combustible y por su carácter oxidante que ayuda a superar la barrera de energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción [18].

2.6. Diseño de mezclas y superficie de respuesta.

Consiste en un conjunto de experimentos en los que se prueban combinaciones de (q), esto para determinar el efecto de las diferentes proporciones de cada componente en una mezcla con el menor número de experimentos realizando un mapeo del espacio experimental. El espacio experimental consiste en diferentes puntos distribuidos en un triángulo equilátero y representan las proporciones de componentes de una mezcla. Las proporciones en las que participan los componentes se denotan de la siguiente manera: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_q$ y deben satisfacer dos restricciones: $0 \leq x_i \leq 1$ para cada componente (i), esto indica que las proporciones de cada elemento debe variar entre 0 y 1, así también que la suma de todos los elementos debe ser igual a 1 es decir al 100 %, lo que significa que cada uno de los elementos elegidos no pueden ser manipulados independientemente uno de otros [19].

Los diseños de experimentos con mezclas se distribuyen en una región experimental que en la mayoría de los casos se representan con figuras geométricas de $q-1$ componentes cuando estos pueden variar entre 0 y 1. De esta forma para dos variables la región experimental es una línea recta, para tres variables un triángulo, para cuatro un tetraedro, etc [20].

Los modelos más utilizados para el diseño de mezclas son el simplex reticular y simplex con centroide. Los modelos consideran una $q=3$ y permite ajustar un modelo estadístico de orden m . Con base a lo mencionado anteriormente podemos definir cada uno del simplex reticular de la siguiente forma: en la Figura 3 a) se muestra el simplex-reticular (3, 2), Figura 3 b) simplex-reticular (3, 3) y la Figura 3 c), simplex con centroide ($q=3$), con un total de experimentos o parámetros de 6, 10 y 7 puntos dentro de la red respectivamente[21].

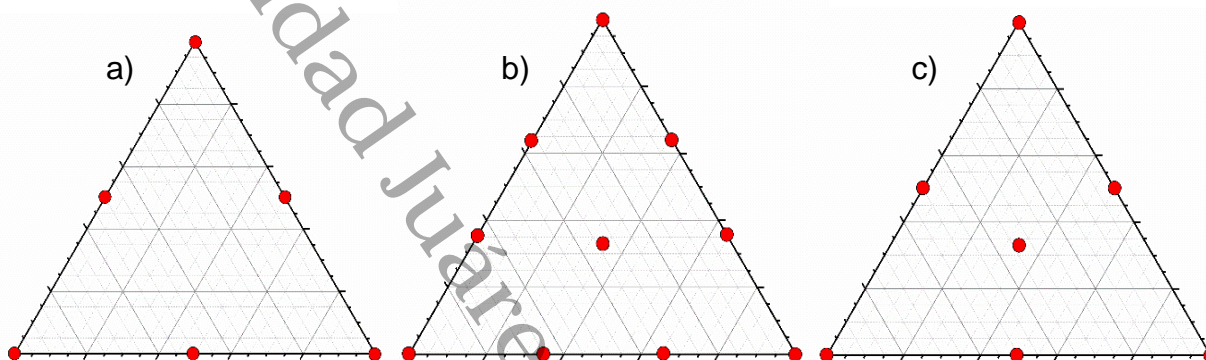


Figura 3. Diseño de mezclas simplex a) reticular (3,2), b) reticular (3,3) y c) con centroide ($q=3$)

2.6.1. Método de Superficie de Respuesta (MSR)

El método de superficie de respuesta (RSM, por sus siglas en inglés) es una colección de métodos matemáticos y estadísticos útiles para el diseño de experimentos, el desarrollo de los modelos, teniendo en cuenta las interacciones de los parámetros y la optimización de procesos. Este tiene como objetivo obtener las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema o adquirir una región que cumpla con las especificaciones de operación[22].

2.7. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta que permite conocer la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Se refiere al fenómeno de dispersión de ondas cuando pasan a través de una rendija. Cuando los rayos X viajan a través de un cristal, son difractados por las múltiples capas atómicas dentro del cristal (ver Figura 4). Los rayos difractados pueden sufrir interferencias destructivas o constructivas., esta última ocurre cuando el efecto de dos ondas se suma y se cumple la ley de Bragg (ver Ec. 1), donde θ es el ángulo de incidencia de los rayos

X en la estructura cristalina, d representa la distancia entre planos (nm) y λ es la longitud de onda de los rayos difractados (nm).

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

Ec. 1

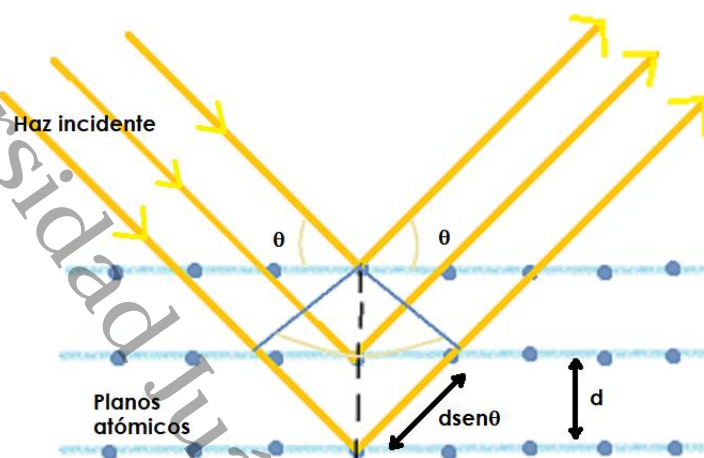


Figura 4. Difracción de Rayos X en un cristal

Para que se cumpla la ley de Bragg para un grupo de reflexión paralelo, estos deben cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante los índices de Miller representados de la siguiente forma (h, k, l) [23], en la Figura 5 se muestran algunos ejemplos de los planos cristalográficos.

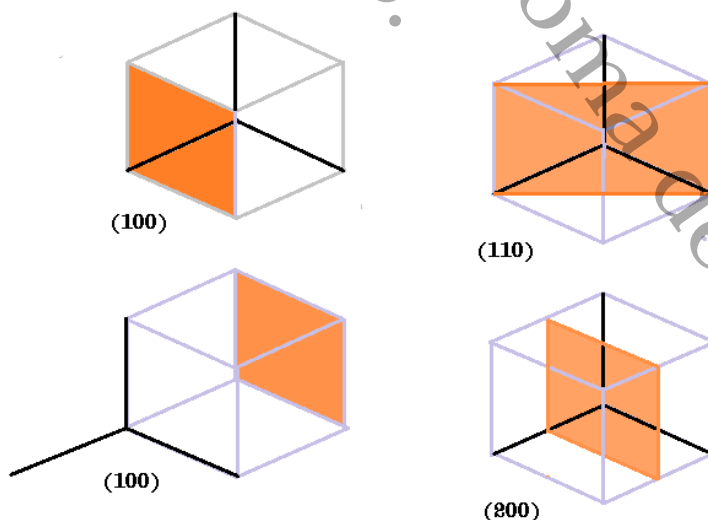


Figura 5. Representación de los índices de Miller (h, k, l) para un cristal

2.8. Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración, ya que una molécula absorberá la energía de un haz de luz IR cuando dicha energía sea suficiente para que se dé una transición vibracional de la molécula. Existen dos categorías básicas de vibraciones, tensión y flexión tal como se muestra en la Figura 6. Los espectros de IR pueden ser categorizados como una huella dactilar de las moléculas, esto debido a que cada molécula u especie química tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona de espectro electromagnético dentro del infrarrojo. Es una técnica cualitativa que ayuda a detectar que moléculas están presentes en el material [24].

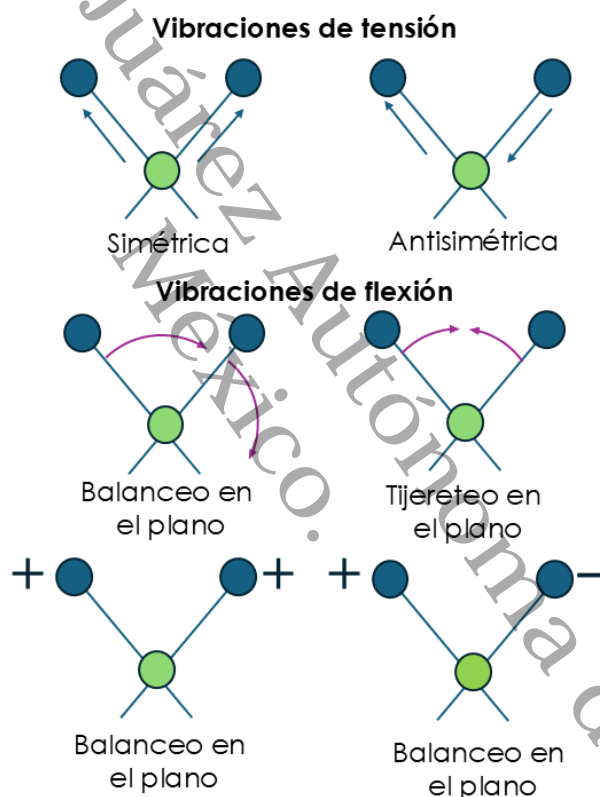


Figura 6. Tipos de vibraciones en una molécula

2.9. Espectrofotometría UV-Vis con Reflectancia Difusa (DRS)

La técnica UV-Vis ayuda a conocer a qué longitudes de onda se excitan los materiales, esto mediante la irradiación de luz polarizada desde el visible hasta el ultravioleta en un rango de 800-200 nm respectivamente en el espectro electromagnético. Esta técnica es utilizada para conocer estados de oxidación y

la separación entre bandas de conducción y valencia (banda prohibida o band gap). El valor de la banda prohibida de los materiales obtenida se relaciona con el aprovechamiento energético de algunos óxidos metálicos que poseen fotoactividad. Algunos equipos traen incorporado una esfera de integración, lo que permite analizar muestras opacas o dispersivas, como es el caso de suspensiones, polvos, vidrios o películas. Esta herramienta captura y distribuyen uniformemente la luz reflejada o transmitida por la muestra, permitiendo una medición precisa de la cantidad de radiación electromagnética absorbida o transmitida en el rango UV-Vis [25].

Las partes que conforman un equipo de UV-Vis se representan en la Figura 7 y se describen a continuación:

- Fuente de luz: Se encarga de iluminar la muestra y suelen ser lámparas de Wolframio o Xenón.
- Rendija: Se trata de una lente encargada de direccionar el haz de luz con cierta longitud de onda hacia el prisma o monocromador.
- Monocromador: Este se encarga de separar la radiación a todas las longitudes de onda posibles, posteriormente aislará las radiaciones de longitud de onda deseadas, obteniendo así una luz monocromática.
- Rendija: Funciona como rendija de salida; por la cual se hará pasar la luz con una longitud de onda determinada hacia la muestra.
- Porta muestra: Ahí estará posicionada la muestra en una celda de cuarzo para llevar a cabo la interacción de la luz con el compuesto a analizar.
- Detector: Este se encarga medir la intensidad de la luz absorbida o reflejada.

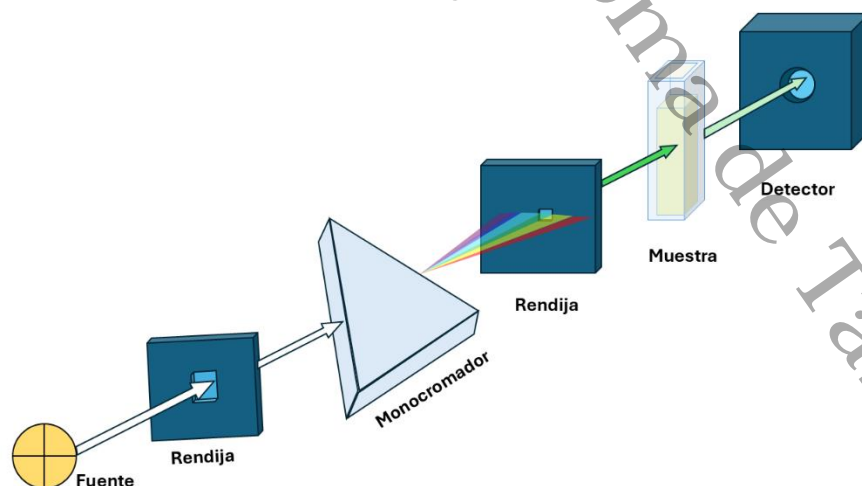


Figura 7. Componentes de un espectrofotómetro de UV-Vis

2.10. Fotoluminiscencia de Sólidos (PL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia, PL por sus siglas en inglés; es un método efectivo para identificar y corroborar la existencia de los tipos de defectos, vacancias en los materiales, también da información sobre los estados energéticos de la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) [26]. En los espectros de emisión, una baja intensidad representa una baja tasa de combinación de pares h^+/e^- .

Esta técnica consiste en hacer incidir luz en la muestra para excitar los electrones y que estos salten a un nivel de mayor energía. En el proceso de relajación los electrones regresan a sus estados de menor energía emitiendo fotones de longitudes de onda específicas dependiendo del tipo de transición que realizó.

2.11. Adsorción y desorción de N_2

El término adsorción es utilizado para connotar la condensación de gases sobre superficies libres. En el tema de adsorción de vapores, el sólido se denomina adsorbente, al gas que interactúa con la superficie para ser adsorbido se le llama adsorbtivo y al gas que ha sido adsorbido por el sólido, es llamado adsorbato (ver Figura 8). Este fenómeno se produce por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas; produciendo una fisisorción o quimisorción, en el primer caso la especie adsorbida conserva su naturaleza química, ya que se unen a la superficie del sólido por fuerzas de Van der Waals, mientras que en la quimisorción el gas sufre una ligera transformación para dar lugar a una especie química distinta, esto debido a que las moléculas del gas se unen al adsorbente mediante un enlace químico fuerte.

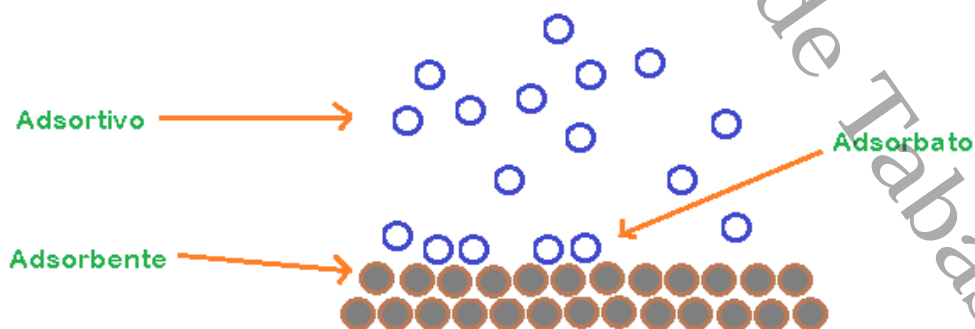


Figura 8. Diferencia entre adsorbente, adsorbtivo y adsorbato

Actualmente, se clasifican las isothermas en ocho tipos (ver Figura 9):

- **Las isothermas Tipo I**, están dadas por sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas, este tipo de isothermas es cóncava con el eje de p/p^0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Este tipo de isothermas se pueden clasificar en dos subtipos: Tipo I (a) usualmente observado en materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos de $<\sim 1$ nm; en cambio, las Tipo I (b) se encuentran en materiales con una distribución de tamaño de poro en un rango más amplio, llegando a presentar microporos más anchos e incluso mesoporos estrechos $<\sim 2.5$ nm.
- **Las isothermas Tipo II** se dan por la fisorción de la mayoría del gas en adsorbentes no porosos o macroporosos. Su forma es debido a la adsorción por monocapa y multicapas sin restricción. Si el punto de inflexión (puntos B) es pronunciado indica el final de la cobertura de la monocapa, un punto B más menos distintivo indica una cantidad significativa de superposición de la monocapa y el inicio de la adsorción multicapa, espesor que aumenta sin límite cuando $p/p^0 = 1$.
- **Las isothermas Tipo III** son convexas respecto al eje de p/p^0 , indicativo de interacciones débiles entre adsorbato-absorbente y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de sitios más favorables en la superficie del sólido no poroso o macroporoso.
- **Las isothermas Tipo IV** están dados por adsorbentes mesoporosos, tiene un comportamiento similar a las isothermas Tipo II que se describió anteriormente, seguida de una condensación de poros y una meseta de saturación final, de longitud variables. La isoterma Tipo IV (a) se diferencia por un ciclo de histéresis producido por un ancho de poro que excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y de la temperatura; caso contrario que se describe con la isoterma de Tipo IV (b) que es común en adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho.
- **Las isothermas Tipo V** tienen una similitud con las isothermas de Tipo III, indicativo de interacciones débiles entre adsorbente-adsorbato, con un lazo de histéresis relacionado con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.
- **La isoterma Tipo VI** se comporta de manera escalonada, propia de una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada escalón representa la capacidad de cada capa adsorbida y la nitidez depende del sistema y la temperatura [27].

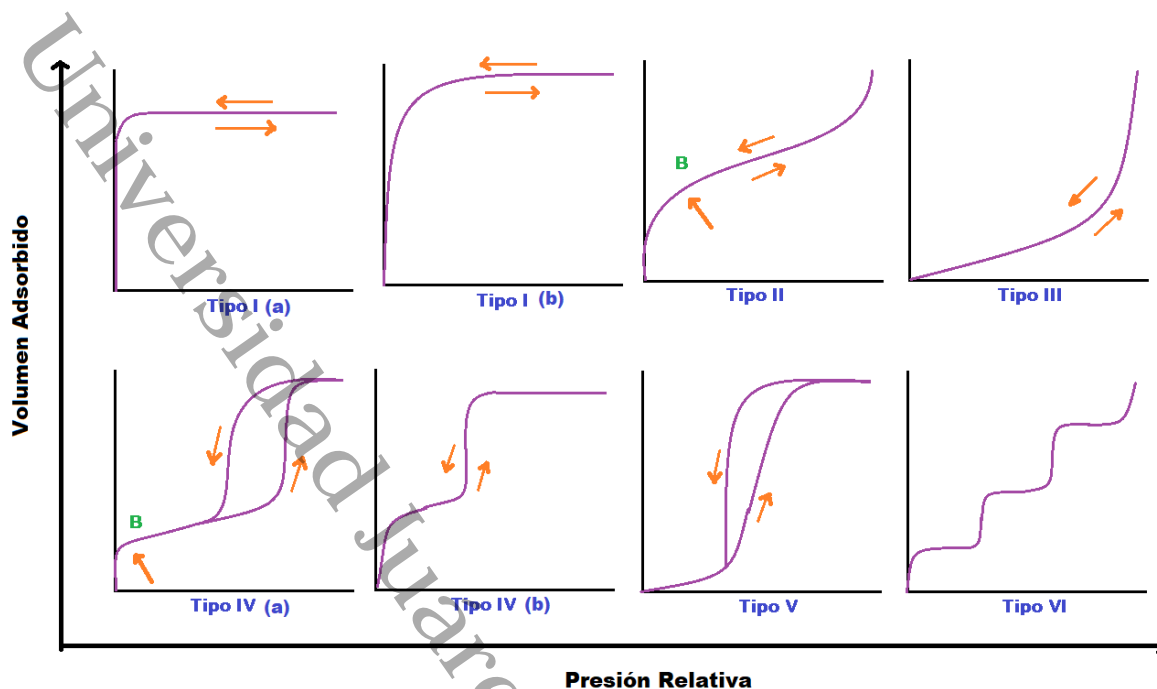


Figura 9. Clasificación de isothermas de fisiorción. IUPAC

2.12. Antecedentes

Se realizó un análisis comparativo en cual se describen y comparan algunos catalizadores, condiciones de reacción para la degradación de 4-NP, así como su porcentaje de degradación y conversión.

Tabla 1. Degradación de 4-NP a diferentes condiciones de reacción

Catalizador	Método de síntesis	Condiciones de reacción	% de degradación / conversión	k (min ⁻¹)	Bibliografía
E- ZnMn ₂ O ₄	coprecipitación	<ul style="list-style-type: none"> 50 mg de 4-NP 100 mg de catalizador 200 y 1000 W microondas 30 min 	94	0.05912	[28]
<ul style="list-style-type: none"> ZnO Z(70) /CNT(30) 	Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> 10 mg/L 4-NP Lamp. Hg 160 W 180 min 1.75 g/L 	5	0.0009	[29]
	Irradiación ultrasónica	<ul style="list-style-type: none"> 25 °C pH =4 40 mM de H₂O₂ 	43	0.0028	
GO/TiO ₂	Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> 10 mg/L de 4-NP 1g/L de catalizador 120 h Lamp. Hg 150 W 	59.5	0.0210	[30]
<ul style="list-style-type: none"> NP(W-TiO₂) W-TiO₂/SiO₂ 	Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> 25 mg/L de 4-NP pH = 8 con NH₄OH (5 mM) 	88.2	-	[31]

		<ul style="list-style-type: none"> • 1 g/L de catalizador • 4 h • Lamp. 2.16 W 	99		
ZnO	Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mg/L de 4-NP • pH = 10.5 • 500 mg/L de catalizador • Lamp. 75 W • 5 h • 5 mM de H₂O₂ 	95	-	[32]
B-doped-TiO₂	Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> • 1 mg/L 4-NP • 1 g/L • 20 °C • Lamp. Hg 125 W • 3 h 	90	0.0322	[33]
Cl-CuO/g-CN (1:2)	Ultrasonificación	<ul style="list-style-type: none"> • 20 mg/L de 4-NP • 200 mg/L de catalizador • 1 mL de H₂O₂ al 35 % wt • Lamp. Xe 35 W • Luz visible • 2 h 	92.8	-	[34]
Fe₂O₃/RGO(NC)	Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> • 10 mg/L de 4-NP • 200 mg/L de catalizador • H₂O₂ • Luz visible • 70 min 	98	-	[35]

La Tabla 1 destaca cómo diferentes métodos de síntesis y condiciones de reacción afectan la eficiencia de los catalizadores en la degradación de 4-NP. El catalizador E-ZnMn₃O₄ sintetizado por coprecipitación muestra una alta eficiencia de degradación del 94% bajo irradiación con microondas, los catalizadores basados en ZnO y Z(70)/CNT(30) obtenidos por hidrotermal e irradiación ultrasónica; demostrando una baja eficiencia en la degradación del 4-NP; aumentando cuando se agregaron nitruros de carbono a la mezcla. El GO/TiO₂, alcanza una eficiencia de 59.5 %, otros catalizadores como NP(W-TiO₂), W-TiO₂/SiO₂, ZrO₂, B-doped-TiO₂, Cl-CuO/g-CN (1:2) y Fe₂O₃/RGO(NC) lograron una degradación cercana al 100 %; sin embargo, cabe recalcar que las condiciones en las que se realizan las reacciones son abrasivas como un cambio de pH o temperaturas mayores al estándar, así como un consumo de energía mayor ya que se utilizan lámparas UV de mayor potencia.

3. Justificación

La contaminación del agua por compuestos orgánicos persistentes como (4-NP) es un problema ambiental significativo debido a su toxicidad y resistencia a la degradación biológica [36]. El 4-NP se utiliza ampliamente en la fabricación de productos como pesticidas, tintes y productos farmacéuticos, y su presencia en cuerpos de agua representa una amenaza para la salud humana y la vida acuática. Por ello, es crucial desarrollar métodos eficaces para la eliminación de 4-NP de los efluentes industriales [37].

La fotocatalisis heterogénea se ha posicionado como una tecnología prometedora para la degradación de contaminantes orgánicos debido a su capacidad para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) que descomponen los contaminantes en compuestos menos complejos [38].

El ZnO posee estructuras tipo wurtzita, cúbica de zinc blenda y cúbica tipo NaCl (Ver Figura 10). En condiciones normales de presión y temperatura, la fase termodinámicamente es la fase hexagonal tipo wurtzita. Este material suele tener un band gap de ~ 3.37 eV y es conocido por su alta actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, alta estabilidad química, su abundancia y bajo costo, además de no ser tóxico [39]. Sin embargo, su eficiencia se ve limitada por la rápida recombinación de pares electrón-hueco [40].

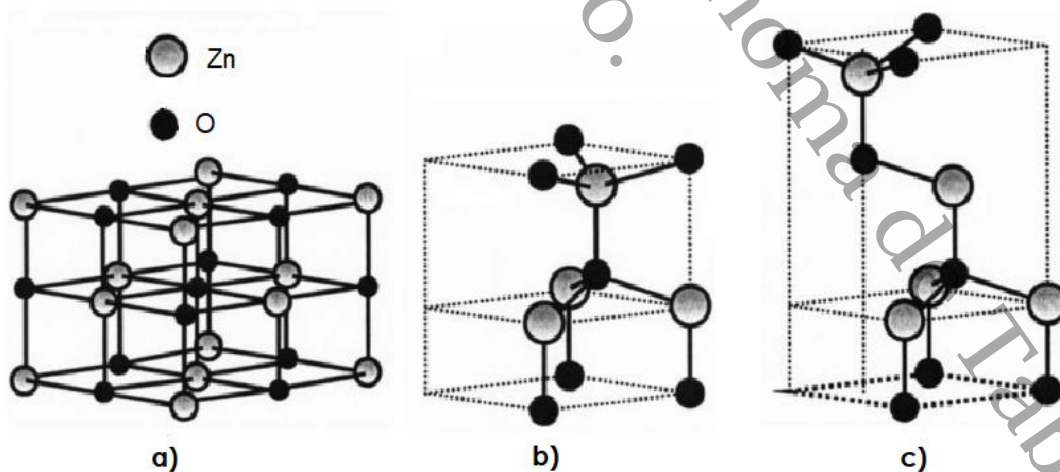


Figura 10. Estructuras de ZnO: a) Sal de roca cúbica, b) Wurtzita hexagonal y c) Blenda de Zinc cúbica

El CeO_2 , con su capacidad de almacenamiento de oxígeno y su redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, puede mejorar la separación de cargas y la generación de ROS, contribuyendo así a una mayor eficiencia fotocatalítica; tiene un band gap de 2.9 a 3.2 eV, valor que varía del tamaño y morfología de las partículas [41], [42]. Por otro lado, el WO_3 tiene una excelente estabilidad fotoquímica y puede ser activado por luz visible, lo que amplía el espectro de luz utilizable para la fotocatálisis con un band gap de 2.5 a 2.8 eV [43]. Aunado a ello este material presenta polimorfismo, adoptando diferentes fases cristalográficas a medida cambia el método de síntesis o que incrementa la temperatura; a bajas temperaturas podemos encontrar estructuras monoclinicas $\epsilon\text{-WO}_3$ ($T > -43^\circ\text{C}$), triclinica $\delta\text{-WO}_3$ (de -43 a 17°C), a temperatura ambiente monoclinica $\gamma\text{-WO}_3$ (17 A 330°C), ortorrómbica $\beta\text{-WO}_3$ (desde $310\text{-}740^\circ\text{C}$) y tetragonal $\alpha\text{-WO}_3$ (desde 740 a 1400°C), siendo la fase monoclinica la más estable a temperatura ambiente (ver Figura 11) [44].

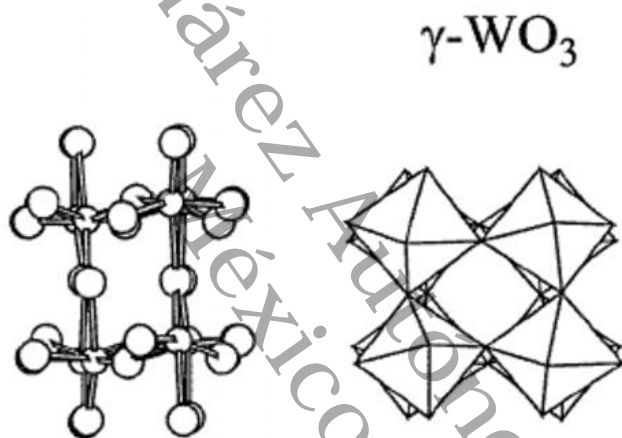


Figura 11. $\gamma\text{-WO}_3$ con fase monoclinica

Los materiales fotocatalíticos de ZnO , CeO_2 y WO_3 han mostrado propiedades individuales notables, pero la combinación de estos materiales puede ofrecer sinergias que mejoren su rendimiento fotocatalítica. Investigaciones previas han indicado que la formación de heteroestructuras entre diferentes materiales semiconductores puede facilitar la transferencia de electrones y reducir la recombinación de cargas, resultando en una mayor generación de ROS y, por tanto, en una degradación más efectiva de contaminantes [45].

Expresado todo lo anterior, la presente investigación pretende explorar el efecto de la combinación de ZnO , CeO_2 y WO_3 como un sistema fotocatalítico avanzado para la degradación de 4-NP realizando un análisis estadístico por el MSR del porcentaje de conversión y degradación del contaminante con respecto a las proporciones molares de los óxidos en cada mezcla. Los hallazgos de este estudio

podrían proporcionar una base sólida para futuras aplicaciones de fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas, contribuyendo significativamente a la protección del medio ambiente y la salud pública.

4. Pregunta de investigación

¿Cómo influye la combinación de materiales ZnO, CeO₂ y WO₃ en la fotodegradación de 4-nitrofenol?

5. Hipótesis

La combinación de ZnO, CeO₂ y WO₃ en proporciones específicas promueve interacciones sinérgicas que mejoran las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales, facilitando la generación de especies reactivas, lo que incrementa significativamente la fotodegradación de 4-nitrofenol.

6. Objetivos

6.1. Objetivo general

Evaluar la actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO, WO₃, CeO₂ para la degradación del 4-Nitrofenol.

6.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los fotocatalizadores ZnO, WO₃, CeO₂ a diferentes relaciones molares (0:0:100, 0:100:0, 100:0:0, 50:50:0, 50:0:50, 0:50:50 y 33.3:33.3:33.3, respectivamente) por el método de combustión en estado sólido.
- Caracterizar físicoquímicamente los materiales fotocatalíticos por: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de

Fourier (por sus siglas en inglés FTIR), Espectrofotometría de UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS), Fotoluminiscencia de Sólidos (PL).

- Analizar los efectos de las proporciones de los óxidos ZnO, WO₃ y CeO₂ sobre el rendimiento, utilizando un Método de Superficie de respuesta (MSR).
- Correlacionar el efecto de las propiedades texturales y electrónicas con las diferentes relaciones en masa del fotocatalizador ZnO, WO₃ y CeO₂, para la degradación de 4-NP.

7. Metodología

En el siguiente capítulo se describe la metodología utilizada para la síntesis de los catalizadores, caracterización y la actividad catalítica para generar la superficie de respuesta.

7.1 Optimización del material

Para la optimización del material se construyó una superficie de respuesta (MSR) con tres variables, empleando un software estadístico (Statistica 12.0 ©); en el cual cada variable hace referencia a las proporciones molares posibles para la síntesis del material, esto se realiza de la mano con el diseño de la mezcla; para la obtención de los catalizadores se realizó con base al modelo Simplex con centroide (Figura 12), el cual tiene un total de siete puntos, los cuales se mencionan a continuación; los óxidos puros (ZnO , WO_3 y CeO_2), catalizadores binarios (Zn-Ce , W-Ce y Zn-W) y finalmente el catalizador ternario por triplicado ($\text{ZnO-WO}_3\text{-CeO}_2$), esto último con el objetivo de calcular el error experimental y la reproducibilidad del material.

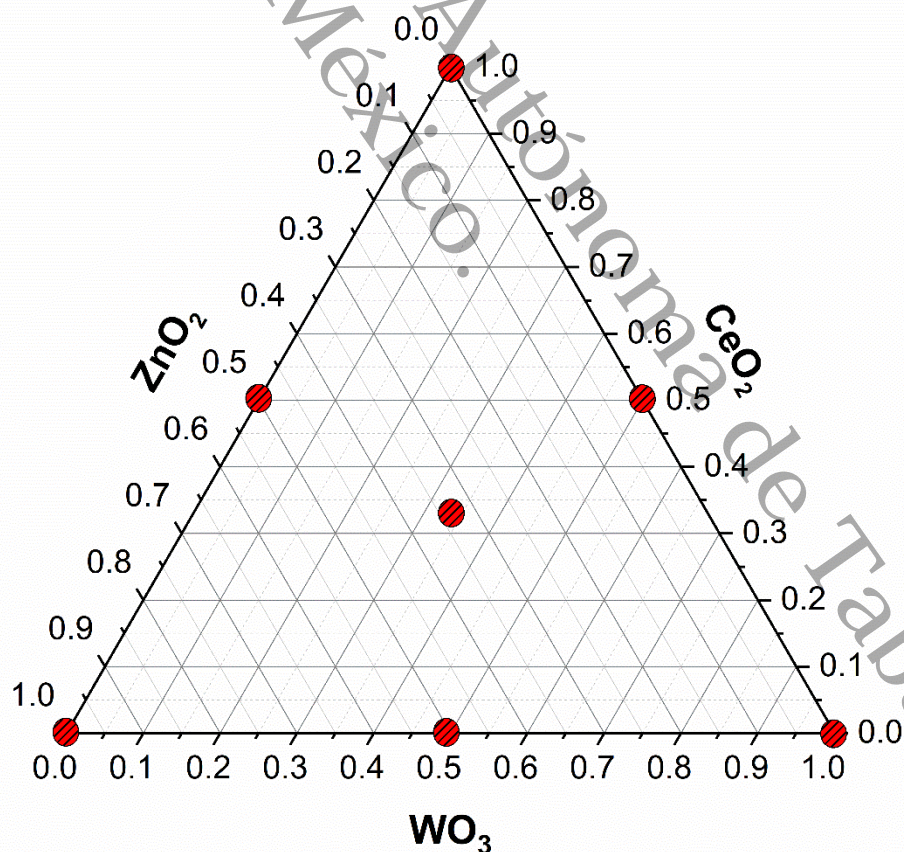


Figura 12. Diseño de mezclas simplex-centroide para el sistema Zn-W-Ce

En la Tabla 2, se muestra la simbología con la que se hará referencia a los materiales obtenidos en el presente trabajo, así como las relaciones molares utilizadas para la síntesis de los catalizadores, donde la suma de la relación de todos los componentes de la mezcla es igual a 1 o 100 %.

Tabla 2. Proporciones utilizadas para la síntesis de los catalizadores

Muestra	Catalizador	ZnO (%)	WO ₃ (%)	CeO ₂ (%)	Simbología
1	ZnO	100	-	-	Zn
2	WO ₃	-	100	-	W
3	CeO ₂	-	-	100	Ce
4	ZnO-CeO ₂	50	-	50	Zn-Ce
5	WO ₃ -CeO ₂	-	50	50	W-Ce
6	ZnO-WO ₃	50	50	-	Zn-W
7	ZnO-WO ₃ -CeO ₂	33.33	33.33	33.33	Zn-W-Ce
8	2ZnO-WO ₃ -CeO ₂	33.33	33.33	33.33	2Zn-W-Ce
9	3ZnO-WO ₃ -CeO ₂	33.33	33.33	33.33	3Zn-W-Ce

7.2 Método de síntesis

La síntesis de los materiales se llevó a cabo por el método de combustión en estado sólido, en el cual se utilizó como precursores Nitrato de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Nitrato de Cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Tungstato de Amonio ($(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [46]. Se hizo el pesado en gramos de cada uno de los reactivos según las relaciones molares ya mencionadas anteriormente tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Peso de precursores para la obtención de los catalizadores.

Muestra	Catalizadores	ZnO (g)	WO ₃ (g)	CeO ₂ (g)
1	Zn	13.95	-	-
2	W	-	9.41	-
3	Ce	-	-	4.02
4	Zn-Ce	3.65	-	2.97
5	W-Ce	-	4.43	6.40
6	Zn-W	2.28	4.07	-
7	Zn-W-Ce	2.34	1.90	3.38
8	2Zn-W-Ce	2.32	1.86	3.51
9	3Zn-W-Ce	2.32	1.83	3.49

Seguidamente, se disolvieron cada una de las mezclas de los reactivos sólidos en una disolución 1:1 de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} : \text{H}_2\text{O}$ (10:10 mL); como siguiente paso para evaporar el disolvente todas las mezclas se colocaron en una estufa de calentamiento a una temperatura no mayor a $85\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas aproximadamente, después de evaporar todo el disolvente cada una de las muestras obtenidas se molieron en un mortero de ágata y se colocaron en crisoles de porcelana para llevar a calcinación con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, posteriormente se molieron por segunda vez en un mortero de ágata y finalmente se almacenaron en viales ámbar (Figura 13).



Figura 13. Síntesis de los materiales

7.3. Técnicas de caracterización

7.3.1 Difracción de rayos X

Los valores de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro BRUKER modelo D2 PHASER, con una radiación de $\text{CuK-}\alpha$, $\lambda=1.54059\text{ \AA}$; 40 kV , 30 mA (

Figura 14) en un intervalo de 20 a 80° en escala 2θ . Cada uno de los fotocatalizadores se compactó ligeramente en una porta muestra circular de acero inoxidable de aproximadamente 2.5 cm de diámetro, posteriormente a partir de los patrones obtenidos se identificaron las fases cristalinas del material, tamaño de cristal y distancia interplanar.



Figura 14. Equipo de DRX Bruker D2 Phaser.

7.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Furier

Este análisis se obtuvo utilizando un FTIR PerkinElmer UATR Two™ (Ver Figura 15); con Reflectancia Total Atenuada (ATR), un espejo de diamante y una resolución de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; se tomó una pequeña cantidad de muestra y se colocó en un plato de Hastelloy, presionando con una punta de metal obteniendo los espectros de cada uno de los materiales.



Figura 15. FTIR PerkinElmer UATR Two TM

7.3.2 Espectrofotometría UV-Vis con DRS

Se llevaron a cabo en un espectrómetro UV-Vis marca SHIMADZU modelo UV-2600. Equipada con una lámpara de Xenón y una esfera de integración para sólidos, con un rango de 600 a 190 nm (Figura 16) utilizando como blanco sulfato de bario (BaSO_4) con una reflectancia del 100 %. Para colocar la muestra en el equipo se requirió de una compactación uniforme en celdas especiales, para posteriormente colocarlas en el porta muestras del equipo y finalmente irradiar luz a diferentes longitudes de onda, dando como resultado el espectro UV-Vis del material. Esta caracterización nos ayuda a calcular el ancho de banda y las longitudes de onda en la que los fotocatalizadores se excitan o tienen mayor actividad.

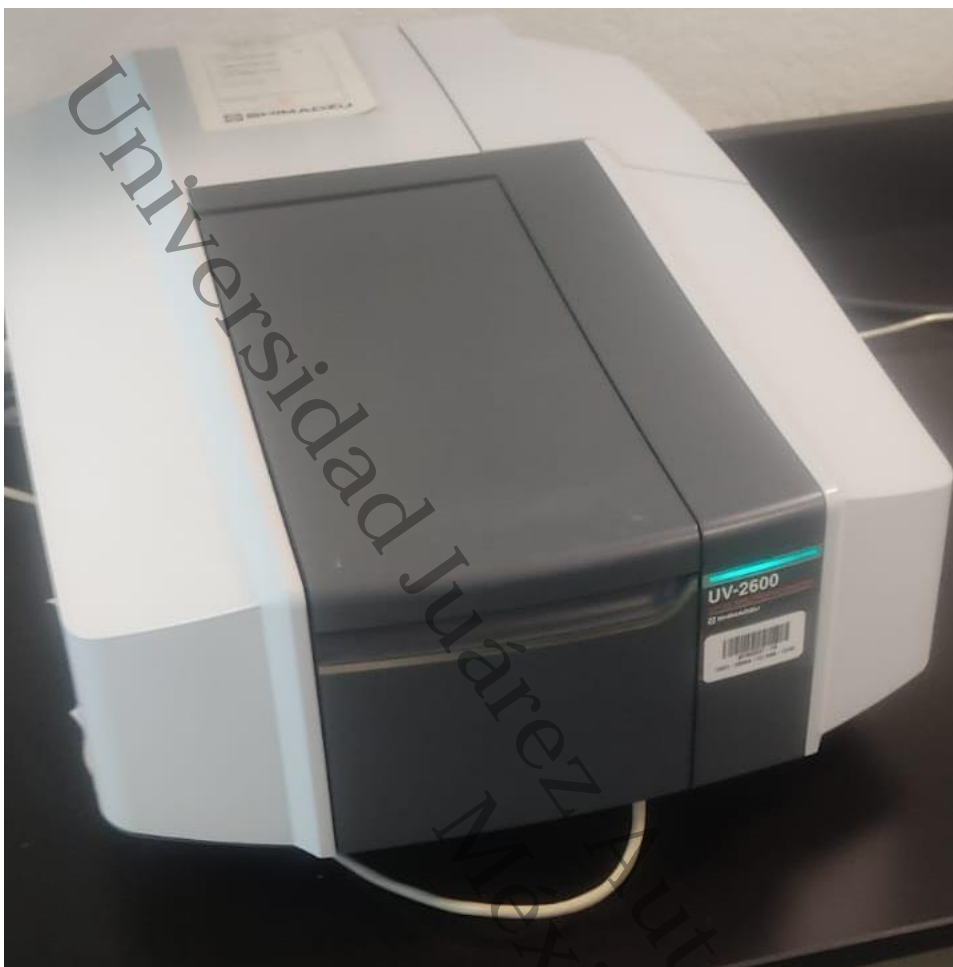


Figura 16. Equipo de UV-Vis Shimadzu Modelo UV-2600

7.3.6 Fotoluminiscencia de sólidos

Los espectros de fotoluminiscencia de sólidos fueron adquiridos utilizando un espectrómetro nano Log® - HORIBA JOBINYVON (Figura 17) con una fuente de Xe de 450 W y un monocromador de excitación 200-600 nm; con una λ_{ex} específica para cada catalizador. La preparación de la muestra se realizó a temperatura ambiente y se compactó el polvo en una celda de acero inoxidable previamente limpiada con acetona; esta se introdujo en el módulo de muestra para realizar el análisis, obteniendo así los espectros de fotoluminiscencia.



Figura 17. Espectrómetro de PL nano Log® - HORIBA JOBINYVON

7.3.7 Adsorción y desorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores, como área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro, se determinaron mediante adsorción/desorción de N₂ a 77 K en un equipo MICROMERITICS TRISTAR 3020 II at 77 K (196 °C). Para eliminar las impurezas se pesó una muestra de 0.1 g y se desgasificó durante 3 h a 300 °C.

El área superficial es un parámetro que permite conocer la superficie del material, dado que es esta misma la que entra en contacto con la molécula problema y donde se encuentran los centros activos del material. El método utilizado para determinar el área superficial del catalizador fue la teoría funcional de densidad por sus siglas en inglés DFT

7.4 Evaluación fotocatalítica

Para asegurar una completa homogeneización de la solución en agua del contaminante; se dejó bajo agitación y flujo de aire durante 24 h. La degradación del 4-NP se llevó a cabo bajo luz UV utilizando una lámpara de Xenón con irradiación a una $\lambda = 254$ nm de 25 W. Se utilizó un reactor tipo Bach de 200 mL con recirculación de agua para mantener el sistema a una temperatura de 25 °C, con una solución acuosa de 4-NP a 15 mg/L, 10 mg de catalizador, con una duración

de reacción de 6 h, flujo de aire y agitación continua. La toma de muestras se realizó en 0, .5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h. El seguimiento de la reacción fotocatalítica se llevó a cabo por espectrometría UV-Vis de líquidos PerkinElmer modelo Lambda XLS L7110189 con una lámpara de Xenón, utilizando un barrido a $\lambda = 200-600 \text{ nm}$ (Figura 18) para determinar la cinética de las reacciones mediante el análisis de los espectros de UV-Vis.

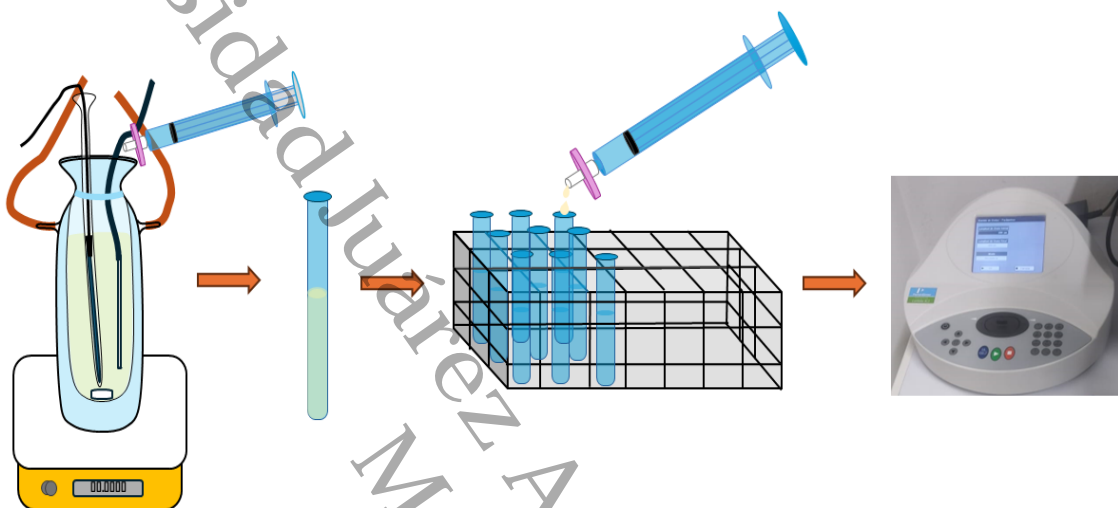


Figura 18. Actividad fotocatalítica, toma y análisis de muestras.

8. Resultados y discusión

En el siguiente capítulo se discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales tales como DRX, FTIR, UV-Vis, Fotoluminiscencia de sólidos y fisisorción de N_2 , en los que se determinaron tamaño de cristal, estructura cristalina, ancho de banda, la recombinación del material y área superficial.

8.1 Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores se efectuó mediante el software Jade 6.0®. Del mismo modo, el tamaño de cristal se determinó utilizando la ecuación de Scherrer [47], cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de distancias interplanares (d) y tamaño de cristal (D)

Muestra	CeO ₂		ZnO		WO ₃		ZnWO ₄	
	d(111) (nm)	D (nm)	d(101) (nm)	D (nm)	d(002) (nm)	D (nm)	d(111) (nm)	D (nm)
Zn	-	-	0.247	70	-	-	-	-
W	-	-	-	-	0.384	35	-	-
Ce	0.312	10	-	-	-	-	-	-
Zn-W	-	-	-	-	-	-	0.292	13
W-Ce	0.312	9	-	-	0.375	7	-	-
Zn-Ce	0.311	10	0.247	56	-	-	-	-
Zn-W-Ce	0.309	7	-	-	-	-	0.292	9
2Zn-W-Ce	0.308	7	-	-	-	-	0.292	10
3Zn-W-Ce	0.308	7	-	-	-	-	0.292	10

En la Figura 19a, se muestra el difractograma del Ce en la cual se observan señales asociadas a los planos (hkl) = (111), (200), (220), (311), (222), (400) y (331), correspondiente a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo fluorita del óxido de cerio (PDF# 43-1002) [48], [49]. Para el W, se observan señales pertenecientes a los planos (002), (020) y (200), tal como se muestra en la Figura 19b, las cuales indican que el material tiene una estructura cristalina monoclinica (PDF #15-0774) [50], con un arreglo octaédrico [51]. Para el caso del Zn (ver Figura 19c) se identificaron planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) que indica una estructura Hexagonal de tipo wurtzita (PDF# 36-1451) [52], [53].

En la Figura 19d se presentan el difractograma de la muestra Zn-Ce; en el cual se pudo identificar una mezcla de fases con señales del óxido de cerio y óxido de zinc. El tamaño de cristal del óxido de zinc se redujo considerablemente comparado con la muestra pura (Zn), la presencia del óxido de cerio que inhibió el crecimiento de la fase cristalina del óxido de zinc, como lo reporta Q. Meng, et al. [54]. Este efecto es común en estas mezclas, independientemente del método de síntesis o del precursor, mostrando así la dificultad del óxido de cerio y óxido de zinc para formar soluciones sólidas [55]. La muestra W-Ce (Figura 19e) presentó mezcla de fases favoreciendo la estructura del óxido de cerio. Cabe mencionar que el tamaño de cristal del óxido de tungsteno en la mezcla binaria se redujo en comparación con W, este efecto se debe a la presencia del Ce; en un óxido mixto el CeO_2 en concentraciones mayores al 15 % inhibe la formación de otros cristales, esto podía deberse al efecto dopante en las estructuras cristalinas, estabilización de defectos y cambios en las condiciones de sinterización [56]; además de favorecer una hetero-unión tal como lo reporta A. Bahadoran et al. [57]. Para el caso particular del Zn-W, se exhibe la formación de una aleación Tungstano de Zinc (ZnWO_4) (Ver Figura 19f) con estructura monoclinica (PDF# 43-1035), y ángulos de difracción relacionadas con los planos (011), (110), (111), (021), (200), (121), (130), (-221) y (113) [58]. En la literatura se reporta la síntesis de este material en condiciones de reacción extremas; tales como temperaturas muy altas, pH ácidos o básicos y lapsos prolongados de calentamiento; además de otros métodos de síntesis que en comparación al utilizado en el presente trabajo dificultan la obtención y elevan el costo de este; ejemplo de ello es el sol-gel, coprecipitación e hidrotermal [59].

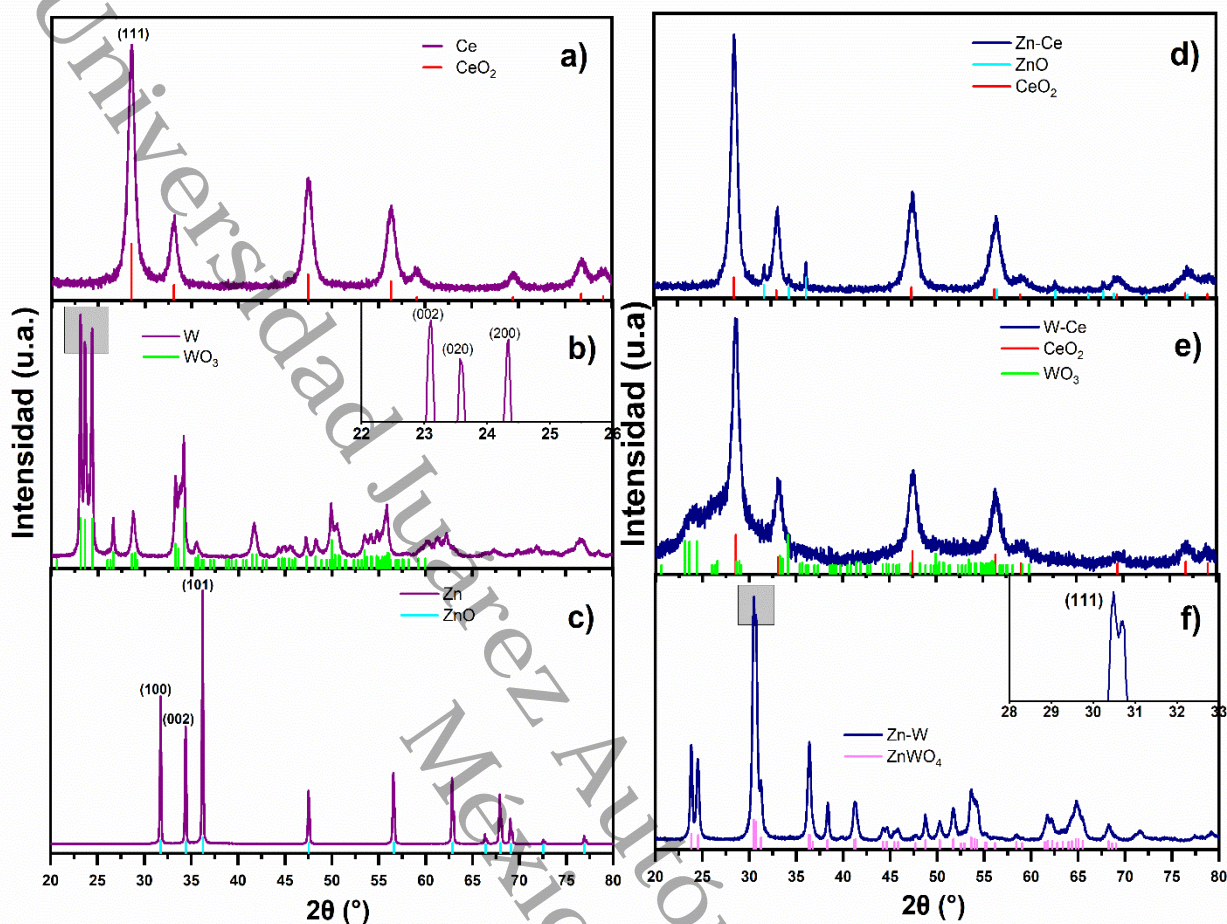


Figura 19. Difractograma de óxidos puros a) Ce, b) W, c) Zn; mezclas binarias d) Zn-Ce, e) W-Ce, f) Zn-W.

Para el óxido ternario de Zn-W-Ce, se presenta una mezcla de fases cristalinas de CeO_2 y el ZnWO_4 (PDF#15-0774), con una mayor intensidad en señales de óxido de cerio [60], [61], también se observó una reducción en el tamaño de cristal del ZnWO_4 en la mezcla ternaria con respecto a la obtenida en la muestra pura y un pequeño desplazamiento del plano (111) del CeO_2 hacia la derecha, lo cual se asigna a la presencia de la aleación formada por el Zinc y tungsteno (ver Figura 20).

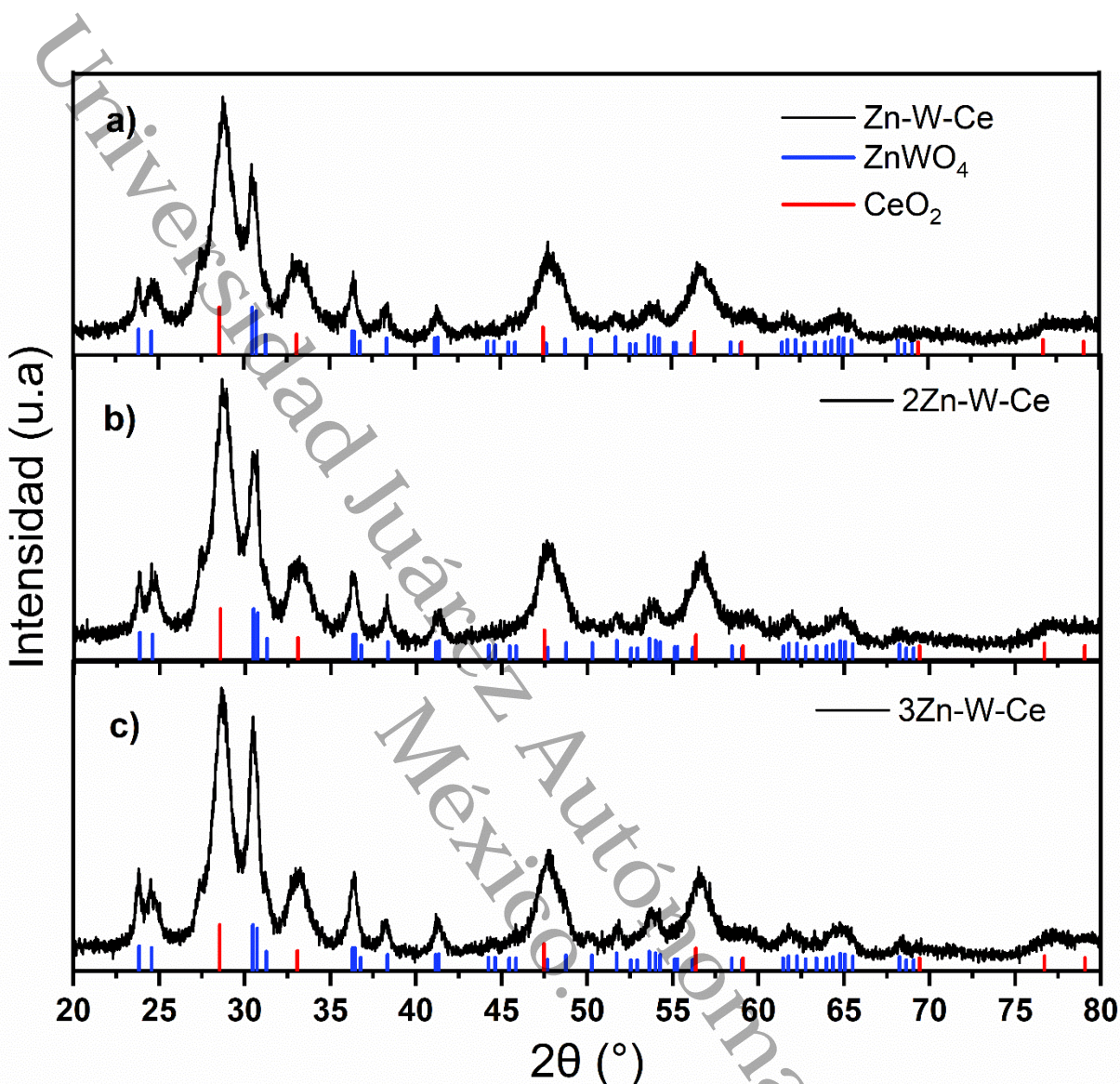


Figura 20. Difractograma del Zn-W-Ce, 2 Zn-W-Ce y 3Zn-W-Ce

8.2 Espectroscopía de Infrarrojos por Transformadas de Fourier (FTIR)

En la Figura 21 se presenta el espectro de las muestras puras, para el Ce se localizan bandas en $\sim 3502 \text{ cm}^{-1}$ asociada a la vibración de tensión del O-H de moléculas de H_2O , así mismo la banda en $\sim 1622 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la flexión en tijera del O-H, la señal en $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de la especie δ (OH), la cual se atribuye al agua residual que suele presentarse en los óxidos de cerio independientemente del método de síntesis utilizado [62], [63]; las bandas en longitudes de onda de 852 y 662 cm^{-1} , se deben a la banda de fotones del CeO_2 , las bandas en 1327 y 1050 cm^{-1} se asocian a la formación de especies

“similares a los carbonatos” en la superficie, finalmente la banda intensa en 415 cm^{-1} es debido a la vibración $\nu(\text{O-Ce-O})$ [64].

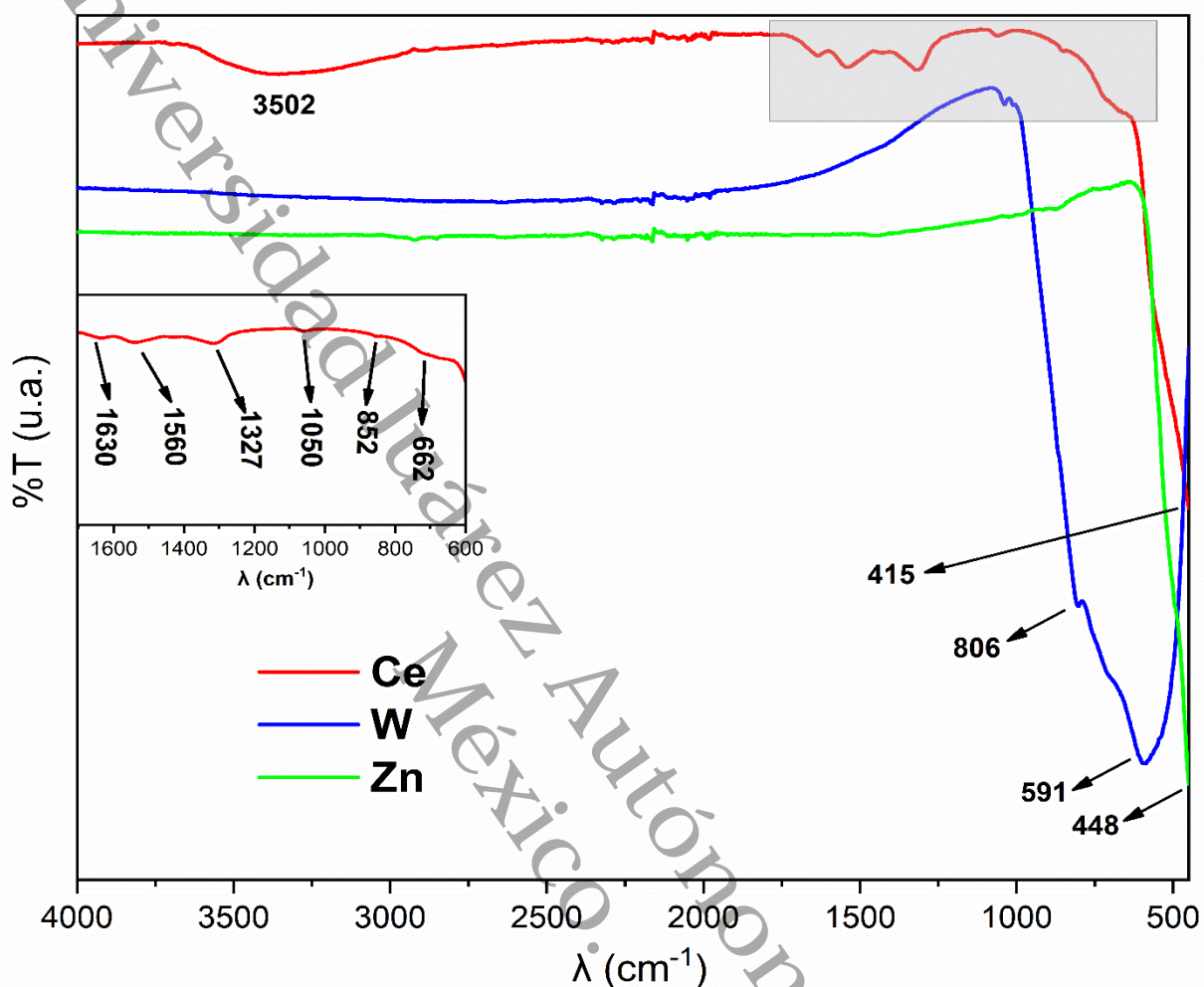


Figura 21. Gráficos de Infrarrojo por Transformadas de Fourier de Ce, W, Zn

En los espectros de FTIR del W y el Zn, se identifican señales debajo de 1000 cm^{-1} en ambos casos, dos de ellas localizadas en ~ 591 y $\sim 806\text{ cm}^{-1}$, los cuales se atribuyen a los modos de estiramiento de enlaces $\nu(\text{W-O-W})$ de la fase cristalina monoclinica [65] y en 448 cm^{-1} se asocia al modo de vibración de estiramiento de Zn-O, la nula existencia de señales después de los 1000 cm^{-1} demuestra que los materiales no presentan restos orgánicos de los precursores utilizados para la síntesis [66].

En la Figura 22, se observan los espectros de las mezclas binarias, en la cual se señalan bandas asociadas a enlaces oxígeno-metal. En el espectro del Zn-Ce se observa una banda en 450 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones del Zn-O-Ce; para la mezcla de Zn-W, se observan tres señales en 440 , 517 y 813 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de los enlaces Zn-O-Zn, W-O-W y Zn-O-W respectivamente [67]; así mismo para la mezcla de W-Ce, se pueden visualizar dos señales en 450 y 576 cm^{-1} , estas señales se asocian a las vibraciones del Ce-O y W-O.

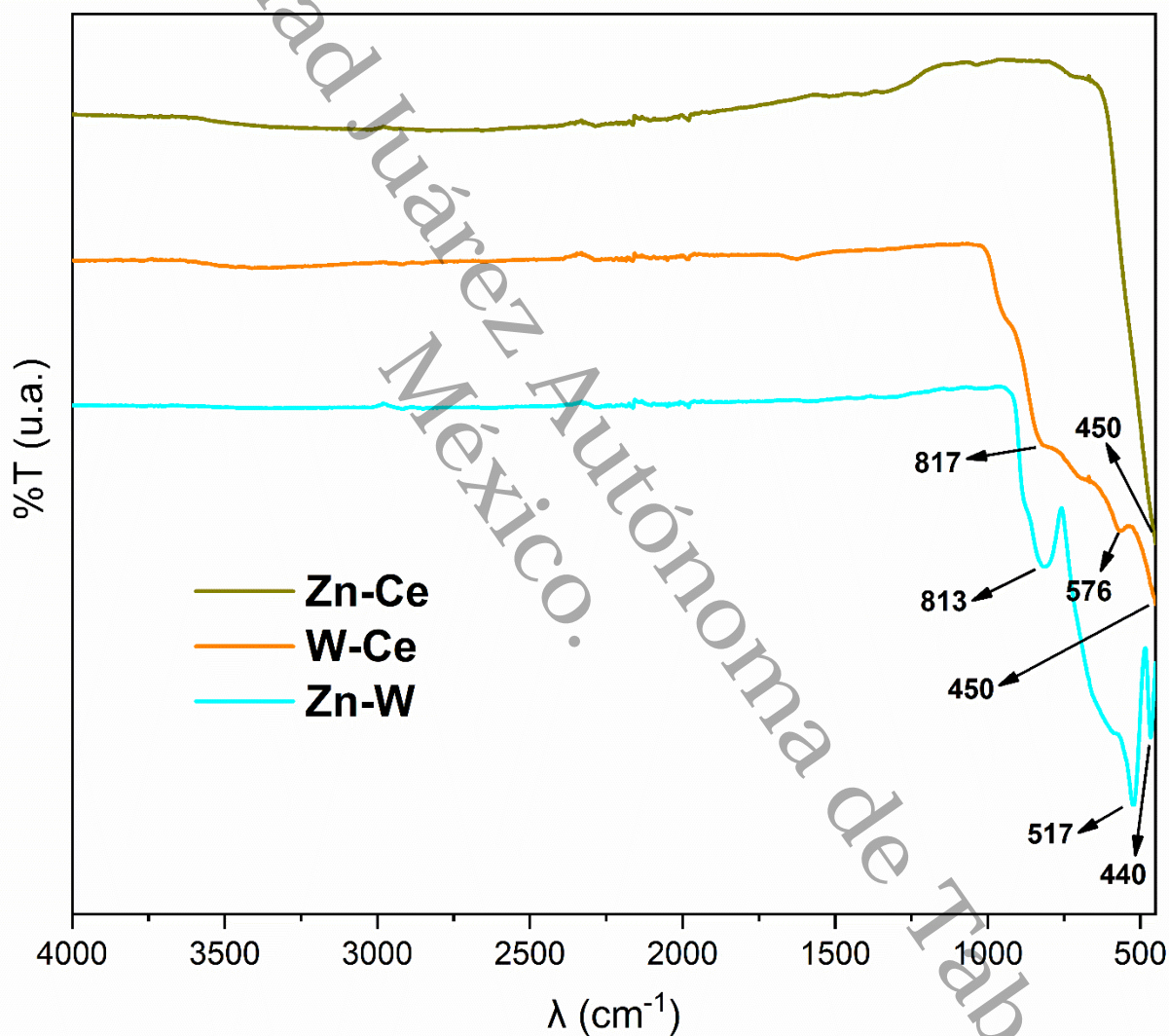


Figura 22. FTIR de Zn-Ce, W-Ce y Zn-W

Para el caso específico del catalizador ternario el cual se presenta en la Figura 23, se identificaron señales en 464, 528, 645 y 816 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a los enlaces Zn-O-Zn, W-O-W, Ce-O y Zn-O-W respectivamente dado que a partir del DRX se determinó que estructuralmente existe una mezcla de tungstato de zinc y óxido de cerio en la cual predomina estructuralmente la aleación formada durante el método de síntesis.

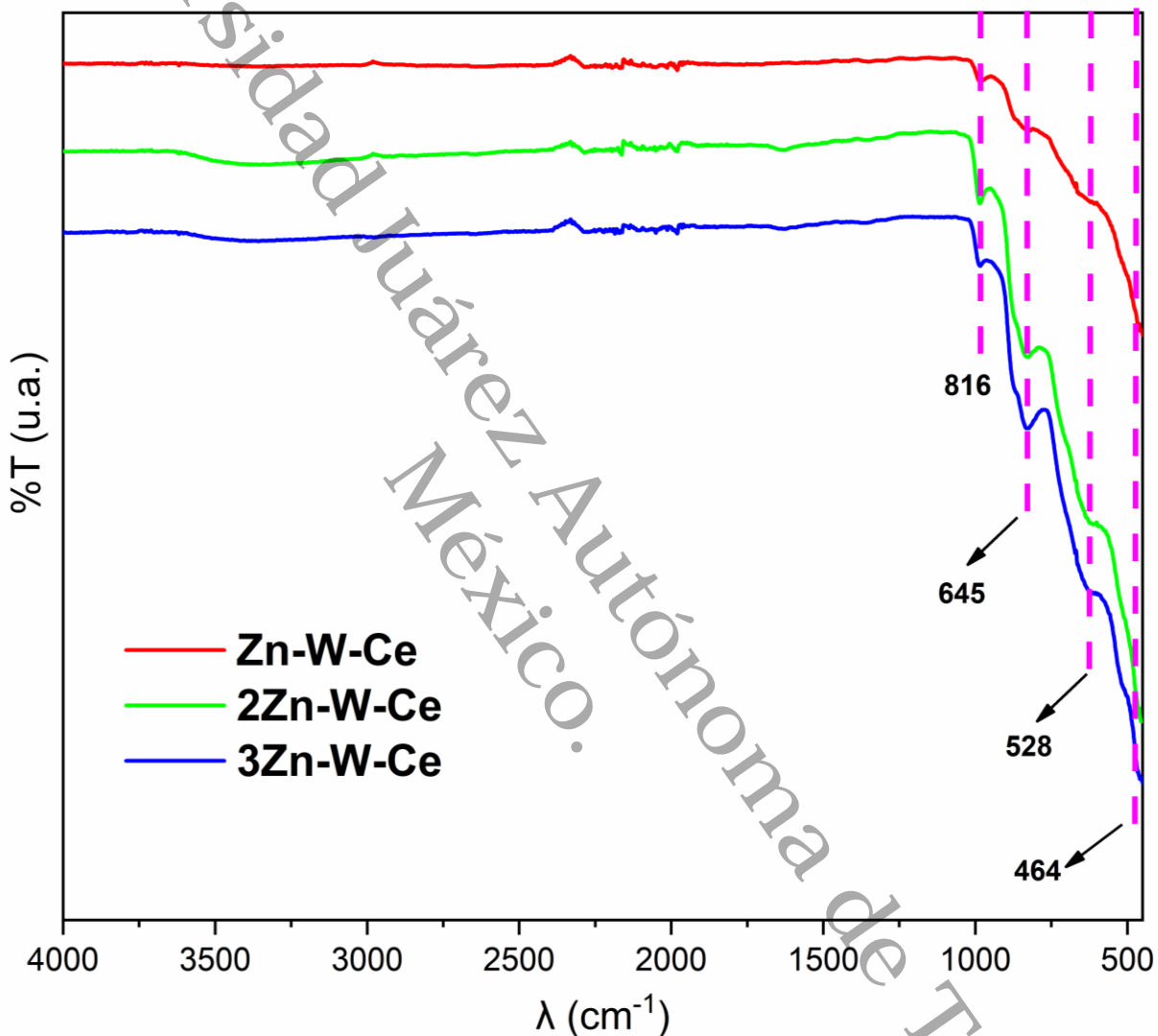


Figura 23. FTIR de Zn-W-Ce, 2Zn-W-Ce y 3Zn-W-Ce

8.3 Espectrofotometría UV-Vis con DRS

Los espectros de los óxidos puros se muestran en la Figura 24(a), con un borde de absorbancia en 480 nm para el Ce y señales en ~256 y ~342 nm que se atribuyen a las transiciones de transferencia de carga Ce^{+3} y Ce^{+4} respectivamente [68]. En lo que concierne al Zn se observó un borde de absorbancia en ~415 nm [69], [70]; ambos materiales con mayor actividad en la región ultravioleta; para el caso del W se observa un borde de absorbancia en ~515 nm y actividad máxima a partir del visible que se prolonga hasta el ultravioleta [71], [72]. En la Figura 24 a (I) – a (III) se muestran los valores de band gap para las muestras Ce, Zn, W; calculado por el método de Tauc [44]-[46], valores que son consistentes a los encontrados en la literatura. En la Figura 24(b), se muestran los espectros UV-Vis de las mezclas binarias; para el caso particular del W-Ce se puede visualizar una mayor actividad en la región del ultravioleta con un desplazamiento del espectro hacia el visible con un borde de absorbancia en ~500 nm y una disminución del band gap con respecto a sus análogos puros Figura 24 b (I) esto debido a la presencia del WO_3 en la mezcla.

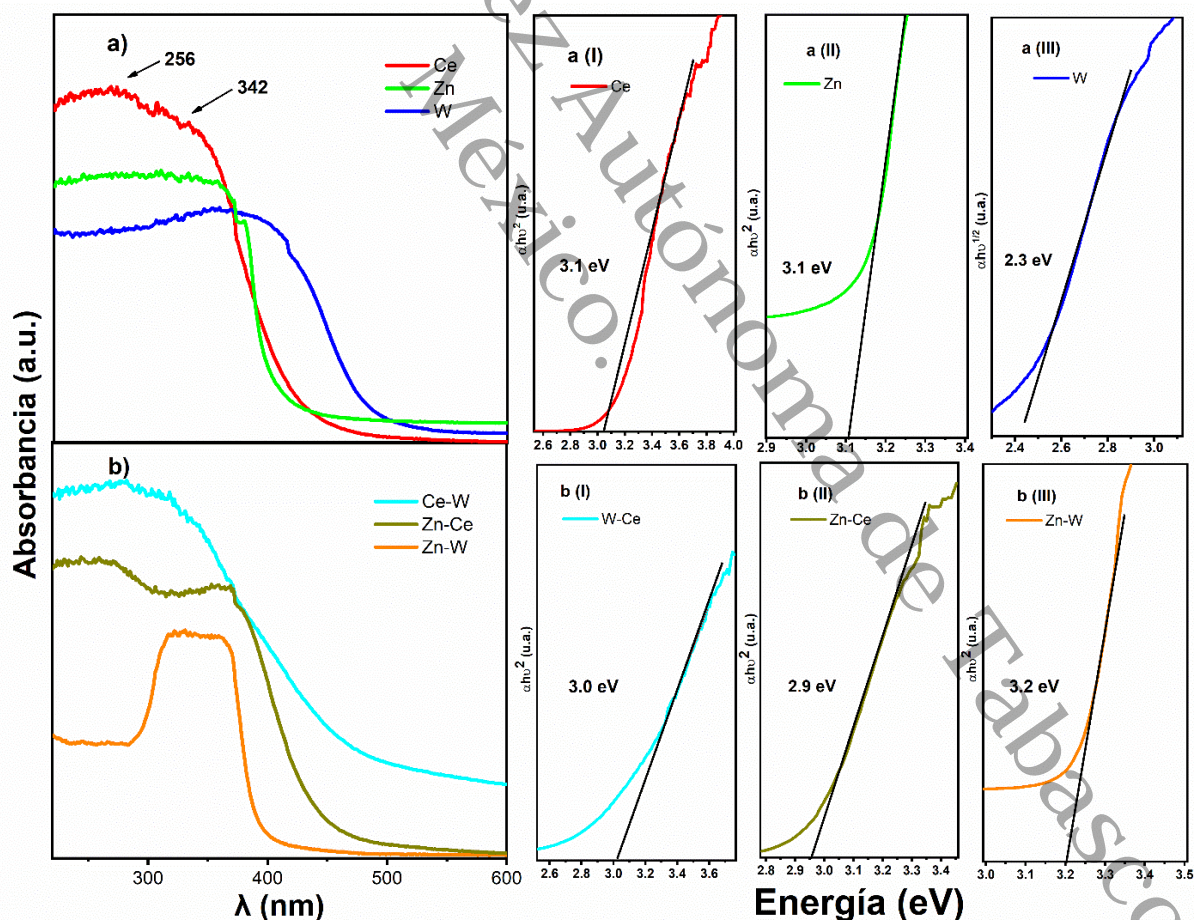


Figura 24. Espectros de Uv-Vis y gráficos para determinar valores de band gap de a) Ce, Zn y W; b) W-Ce, Zn-Ce y Zn-W

En la mezcla de Zn-Ce se puede observar bandas en ~ 256 y ~ 362 nm que se atribuye a la interacción entre del CeO_2 y ZnO [76], descartando la posibilidad de tener una solución sólida en la muestra [77] y un borde de absorbancia en ~ 500 nm, con un valor de band gap de 2.3 eV, ver Figura 24 b (II). Para el Zn-W se puede observar un rango específico de absorbancia entre ~ 313 a ~ 368 nm, con una borde absorbancia en 400 nm [78], [79], favoreciendo la actividad de los materiales en el ultravioleta; para calcular el band gap se consideró una transición indirecta permitida ($\eta = 2$), obteniendo así un valor de 3.2 eV [80]. En la Figura 25 se muestran los espectros de Zn-W-Ce y sus réplicas 2Zn-W-Ce y 3Zn-W-Ce como los valores de band gap de cada una de las muestras ternarias, los cuales disminuyeron considerablemente con respecto al ZnWO_4 y el CeO_2 ; también se observa un borde de absorbancia en ~ 500 nm y bandas en ~ 264 y ~ 328 nm que corresponden a las transiciones de transferencia de carga del Ce^{3+} y Ce^{4+} .

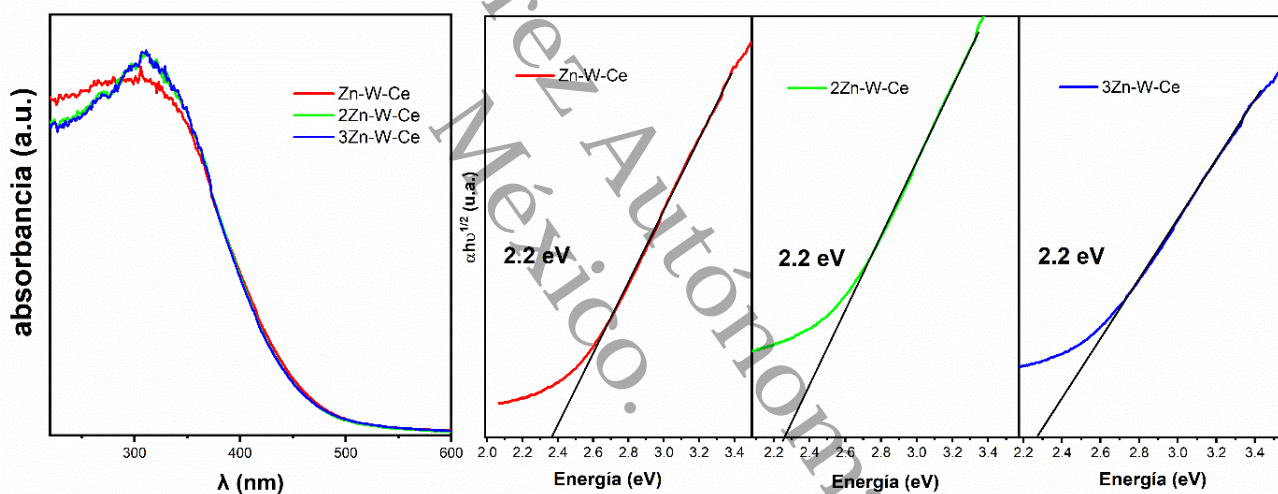


Figura 25. UV-Vis con DRS del Zn-W-Ce, 2Zn-W-Ce, 3Zn-W-Ce y gráficos para determinar valores de band gap

8.4 Fotoluminiscencia de sólidos (PL)

En la Figura 26, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de todos los materiales con CeO_2 con una $\lambda_{\text{ex}} = 333$ nm, con señales en ~ 400 , ~ 433 , ~ 460 , 559, 571, 587 y 615 nm. El pico de emisión en ~ 433 nm se produce cerca del borde de la banda de transición [81], en ~ 400 , ~ 559 , ~ 571 y ~ 587 nm se observan picos que se asocian a los defectos existentes entre el nivel energético del Ce 4f con un valor aproximado de 3 eV por encima de la banda de valencia, O 2p con un valor de 1.2 eV, transiciones comunes en materiales con alta concentración de vacancias

de oxígeno [82], [83], mientras que en ~ 460 se relaciona con la emisión de defectos de dislocación y otras imperfecciones en la estructura cristalina; en el rango de 600-650 nm se encuentran señales referentes a las transiciones electrónicas de Ce^{+3} y otros defectos intrínsecos en la red del óxido de cerio [84]. Para el caso de las mezclas W-Ce y Zn-W-Ce se observa una disminución de la intensidad de los espectros, esto debido a que al combinar el CeO_2 con otros óxidos este disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ , esto debido a que la interacción entre los defectos de los óxidos presentes en cada mezcla facilita la separación de cargas creando nuevas trampas de e^-/h^+ disminuyendo la emisión de PL [85], con el Zn-Ce sucede un fenómeno distinto, dado que la disminución de la emisión en el rango de 400-450 nm es significativa, pero no la menor; sin embargo, se observa un aumento en la región de 450-650 nm que de acuerdo con la literatura se debe a que se está facilitando la separación de cargas reduciendo la recombinación no radiativa [86].

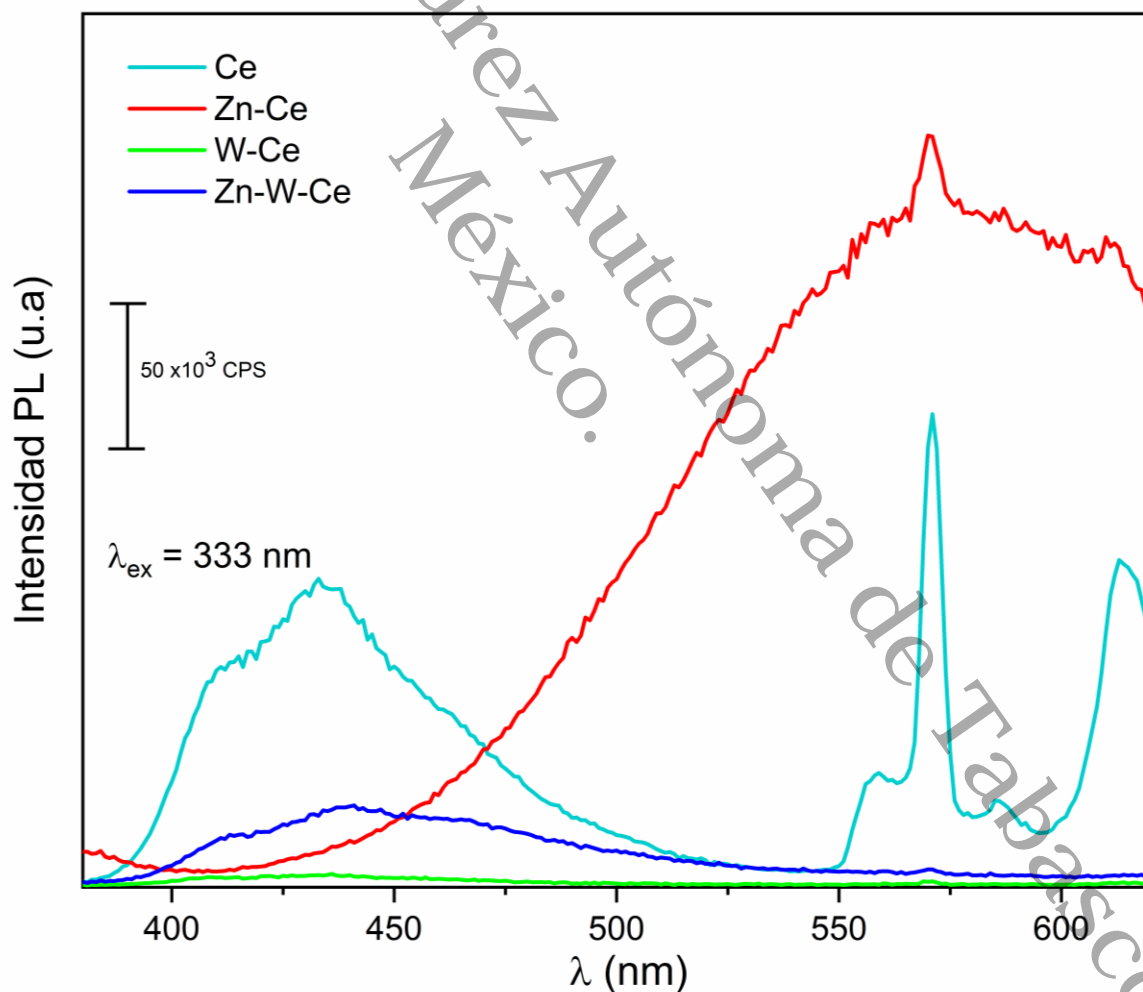
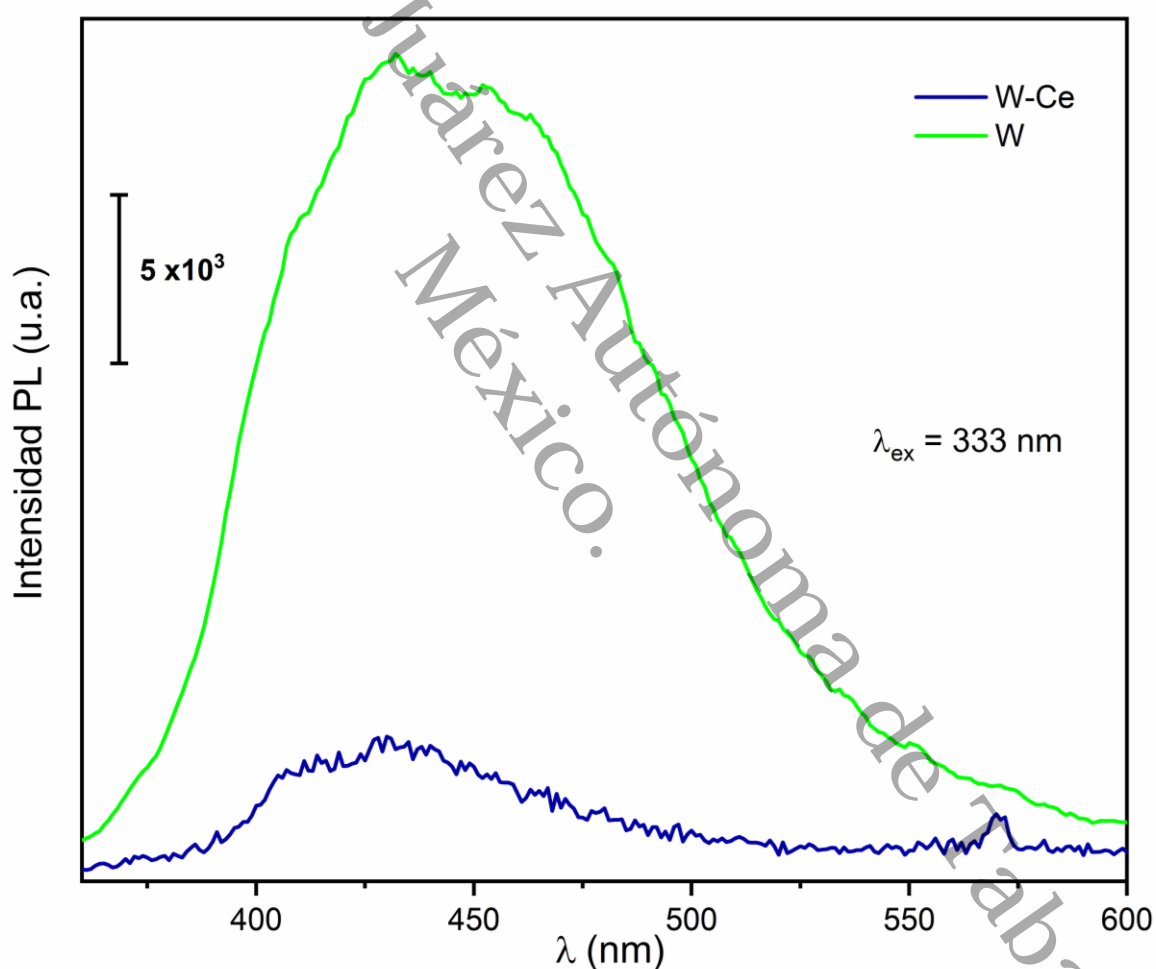


Figura 26. Fotoluminiscencia de Ce, Zn-Ce, W-Ce y Zn-W-Ce con $\lambda_{\text{ex}} = 333$ nm en un rango de 350-600 nm

En la

Figura 27 se muestran las fotoluminiscencias de los materiales que contienen WO_3 , con señales en 409, 435, 458, 479, 511, 543 nm; la primera señal es consistente con la transición cerca del borde de banda [87]; mientras que las observadas en el rango de 420-480 nm y 500-550 nm se asocian al azul y verde respectivamente son producidas por las transiciones electrónicas mediadas por los defectos de niveles energéticos o vacancias de oxígeno del material [88]; en la misma figura se puede apreciar el espectro de la mezcla W-Ce; con una intensidad de PL menor a la del óxido puro; esto como ya se mencionó anteriormente sugiere que la adición del CeO_2 disminuye la recombinación del material, sin embargo, no garantiza una mejor eficiencia fotocatalítica al momento de degradar el



contaminante [89].

Figura 27. Fotoluminiscencia de W, W-Ce con $\lambda_{\text{ex}} = 333$ nm en un rango de 350-600 nm

Los espectros de PL de todas las muestras que contienen ZnO (Zn y Zn-Ce) en su composición se presentan en la Figura 28, para la muestra Zn se visualiza un pico principal ~ 600 nm se relaciona con los defectos en la estructura cristalina como vacancias de oxígeno, lo cual es común en el ZnO calcinado a altas temperaturas; cabe mencionar que la intensidad del PL ($\sim 1.5 \times 10^5$), lo que sugiere que el material tiene buena cristalinidad [90], [91], lo cual es consistente con los resultados obtenidos en los DRX; observando una alta cristalinidad (picos bien definidos) y una señal adicional en ~ 370 nm que hace referencia al borde de banda de emisión debido a transiciones relacionadas con excitones, además hace referencia a los estados superficiales más pequeños y defectuosos [92]. Para la muestra Zn-Ce se aprecia una disminución de la intensidad del espectro PL; indica la disposición para generar portadores de carga, reduciendo la recombinación [93].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

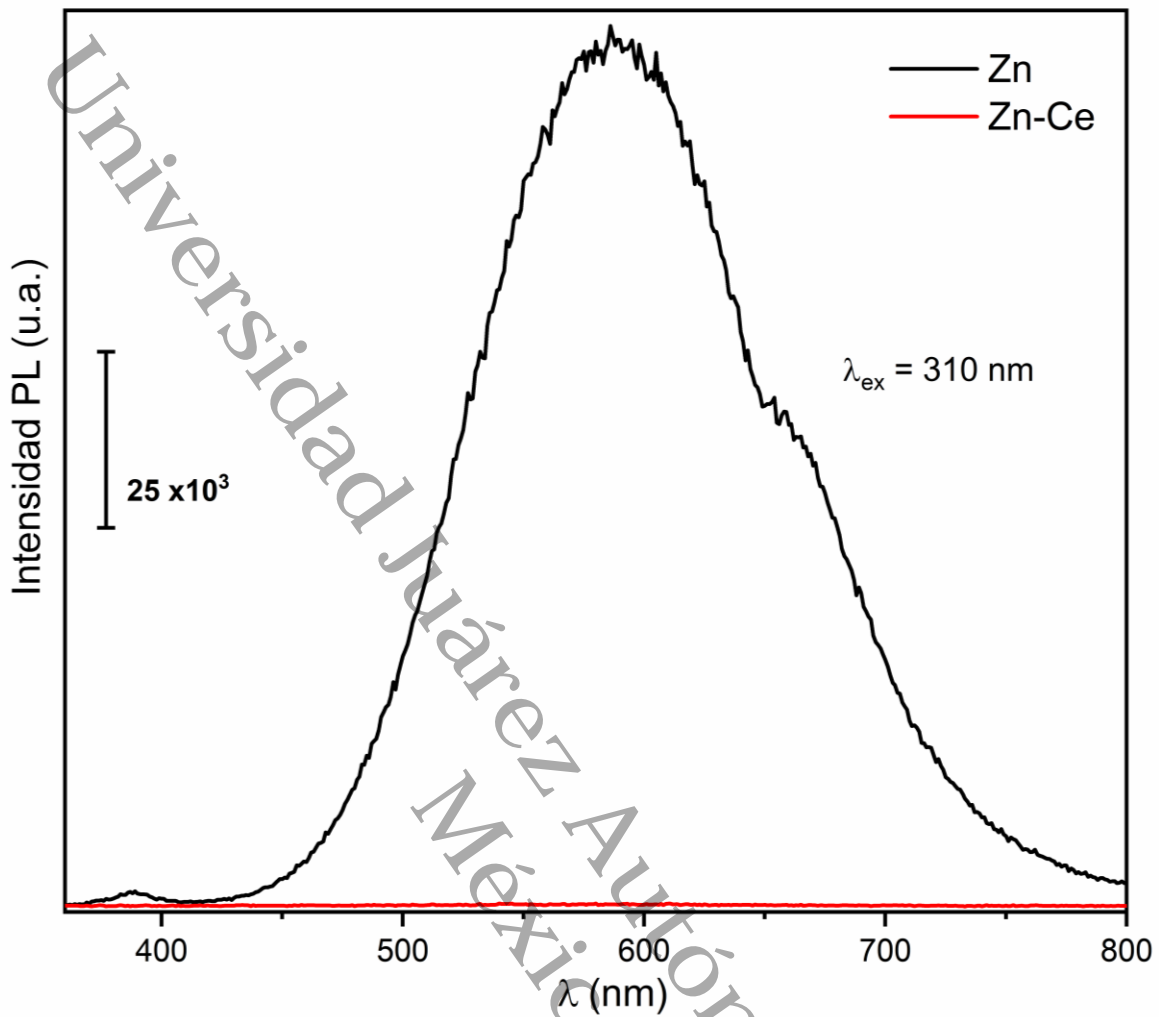


Figura 28. Fotoluminiscencia de Zn y Zn-Ce con $\lambda_{ex} = 310$ nm en un rango de 350-800 nm

Con respecto a los materiales con presencia de ZnWO_4 presentes en la Figura 29; se observa una emisión máxima en ~ 480 nm con una intensidad de 6×10^6 ; que hace referencia a las transiciones electrónicas dentro de la estructura del ZnWO_4 comportamiento típico de los materiales de tungstato (grupo WO_6^{6-}) [94], [95], [96]; para el catalizador Zn-W-Ce; se observa un espectro de PL muy bajo; lo que indica la disminución de la recombinación de los pares e^-/h^+ debido a la presencia del CeO_2 , de lo cual se ha hecho mención con anterioridad, ya que los materiales con presencia de CeO_2 han presentado un efecto similar en los espectros de PL.

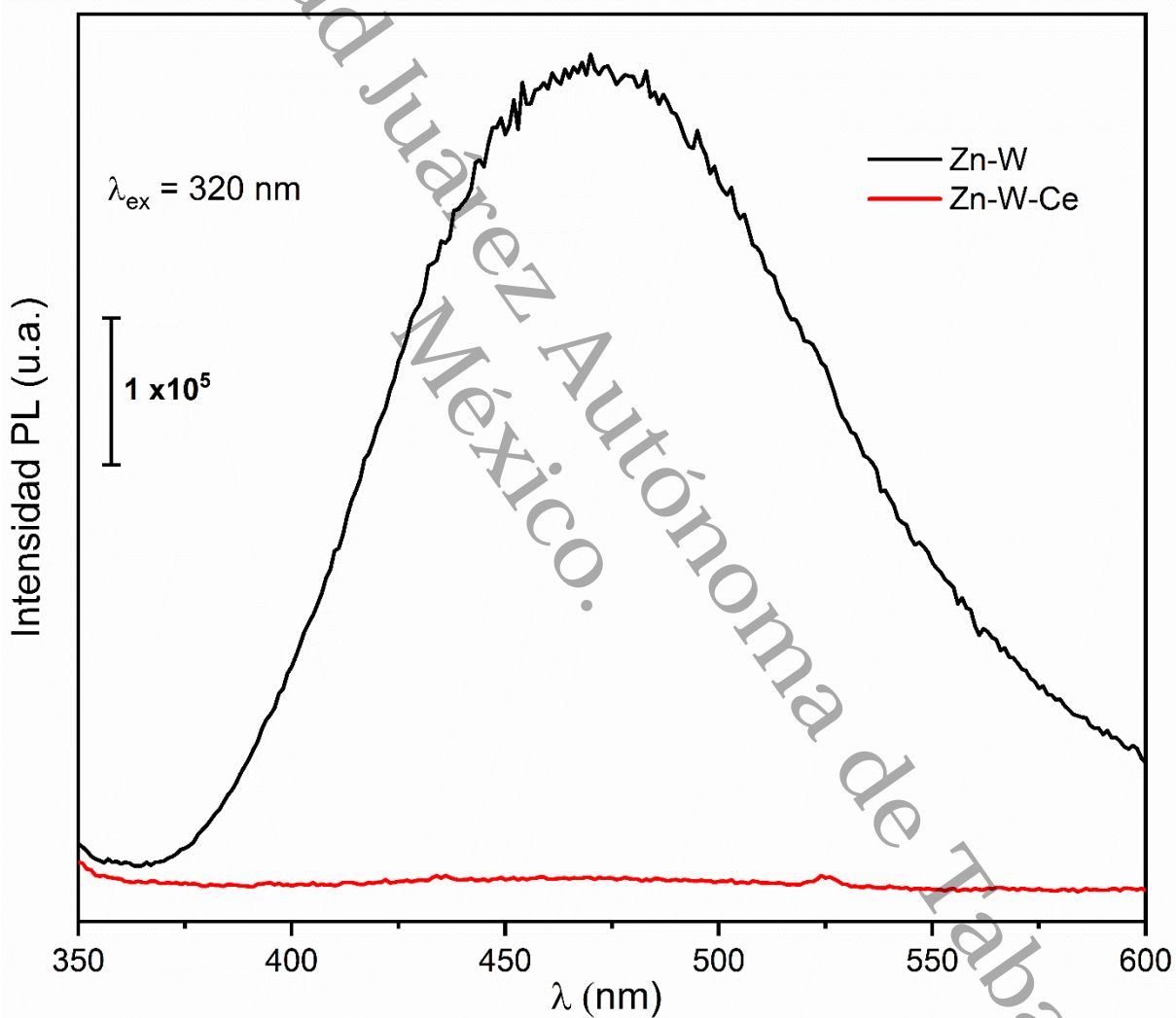


Figura 29. Fotoluminiscencia de Zn-W y Zn-W-Ce con $\lambda_{ex} = 320$ nm en un rango de 350-600 nm

8.5 Adsorción y desorción de N₂

Los resultados de adsorción/desorción de N₂ y las gráficas de distribución de tamaño de poro obtenidas por el modelo DFT (Density Functional Theory) para las muestras puras se presentan en la

Figura 30. El catalizador Ce (ver

Figura 30(a)) presenta un área superficial específica (A_{BET}) de 80 m²/g, un volumen de tamaño de poro (V_{TP}) de 283x10⁻³ cc/g, una distribución de tamaño de poro (DP_{DFT}) de 13.4 nm con un ciclo de histéresis de tipo H3 asociados típicamente a materiales con poros en forma de hendidura. Este tipo de histéresis se distinguen por 2 características: (1) la curva de adsorción es similar a la isoterma de tipo II; (2) el límite inferior de la curva de desorción generalmente se encuentra en el P/P⁰ inducida por la cavitación. La

Figura 30(b) muestra la isoterma del W con un A_{BET} de 2.3 m²/g, un V_{TP} de 8x10⁻³ cc/g, un DP_{DFT} de 17.28 nm, presenta un bucle de histéresis tipo H4; característico de sólidos que contienen poros en forma de hendidura y presencia de microporos. La

Figura 30(c) corresponde a la isoterma de la muestra de Zn obteniendo valores de 434x10⁻³ m²/g, 1x10⁻³ y 4.72 nm para A_{BET} , V_{TP} y DP_{DFT} respectivamente, con relación al bucle de histéresis parece similar al tipo H2, lo que da indica poros con cuellos estrechos o en forma de botella de tinta. El catalizador de W-Ce (

Figura 30(d)) presenta una A_{BET} de 18.8 m²/g, V_{TP} de 96x10⁻³ cc/g y una DP_{DFT} de 27.3 nm; valores significativamente mayores con respecto a los obtenidos en el W, esto debido a la presencia del Ce en la mezcla. En relación con el bucle de histéresis es similar al tipo H1, este tipo de histéresis es característico de materiales con una gama estrecha de mesoporos uniformes. La mezcla de Zn-Ce mostrados en la

Figura 30(e); con un aumento en el A_{BET} de $2.90 \text{ m}^2/\text{g}$ y V_{TP} de $4 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$ con respecto al catalizador puro de Zn; caso similar a lo ocurrido con la mezcla del W-Ce. Sin embargo, el DT_{DFT} de la mezcla disminuyó a 3.65 nm , valor relacionado con el bucle de histéresis que se asimila al tipo H2 presente en materiales con poros más complejos donde se presentan efectos de red y obstrucción de poros; esto último causado por la obstrucción de los poros del Zn por partículas de CeO_2 , situación que se ha presentado en materiales como TiO_2 [97]. El Zn-W se muestra en la

Figura 30(f) con un área superficial específica de $6.43 \text{ m}^2/\text{g}$ y V_{TP} de $29 \times 10^{-3} \text{ cc/g}$ y un DT_{DFT} de 27.4 nm con una histéresis tipo H3 lo que indica la presencia de mesoporos en el material. La histéresis sugiere una estructura de poro con cavitación.

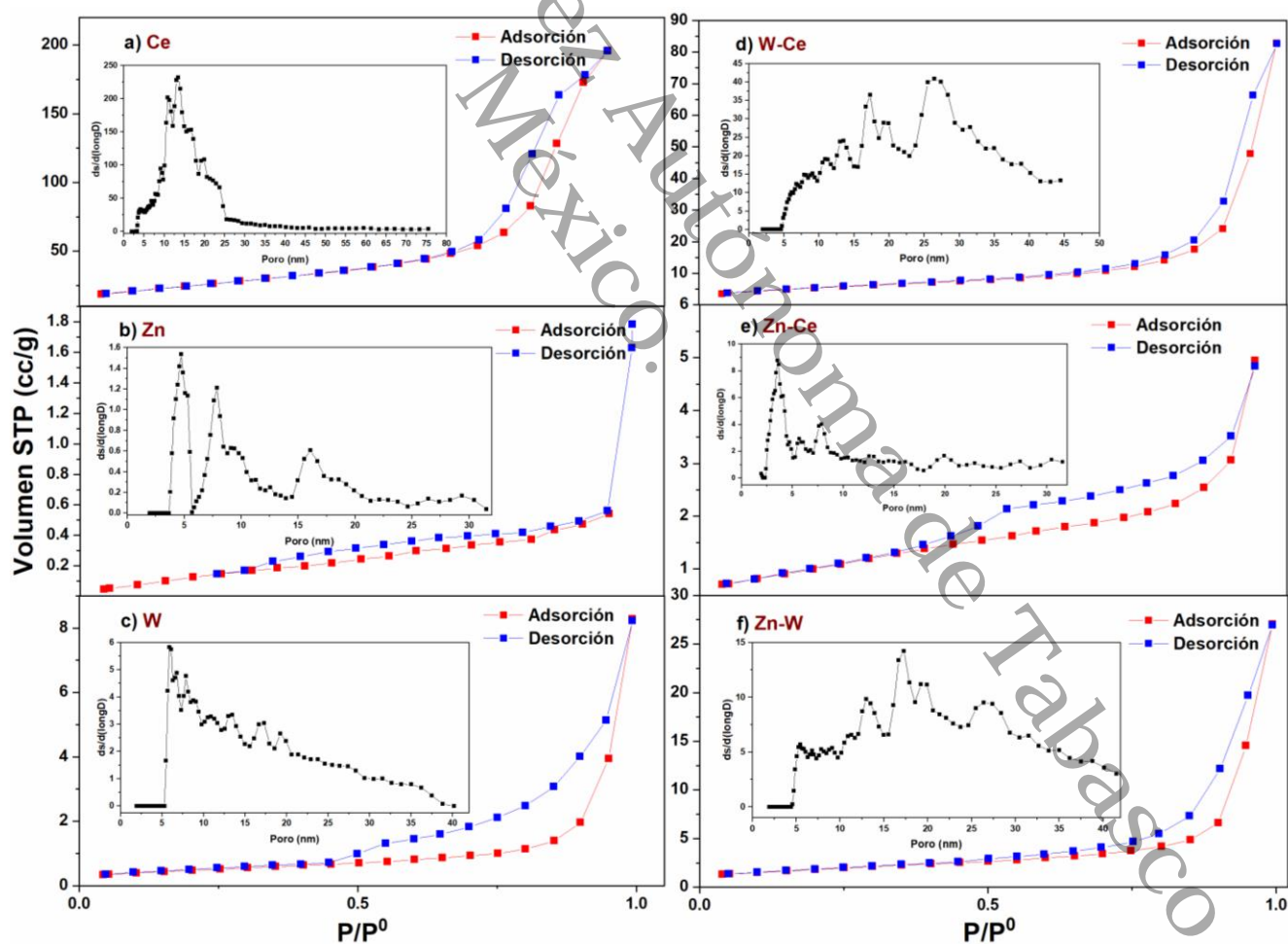


Figura 30. Adsorción y desorción de N_2 , con distribución de tamaño de poro para (a) Ce, (b) Zn, (c) W, (d) Zn-Ce, (e) W-Ce y (f) Zn-W

En la

Figura 31 se presentan las isothermas de adsorción/desorción de N_2 del Zn-W-Ce y sus réplicas. Presento un área superficial específica de 19.6 – 24.9 m^2/g y un V_{TP} de 41×10^{-3} a 94×10^{-3} cc/g y un DP_{DFT} de 30.4 nm, la forma del ciclo de histéresis sugiere una combinación del tipo H2 y H4 presentes en materiales con una distribución de tamaño de poro y morfología no muy bien definida.

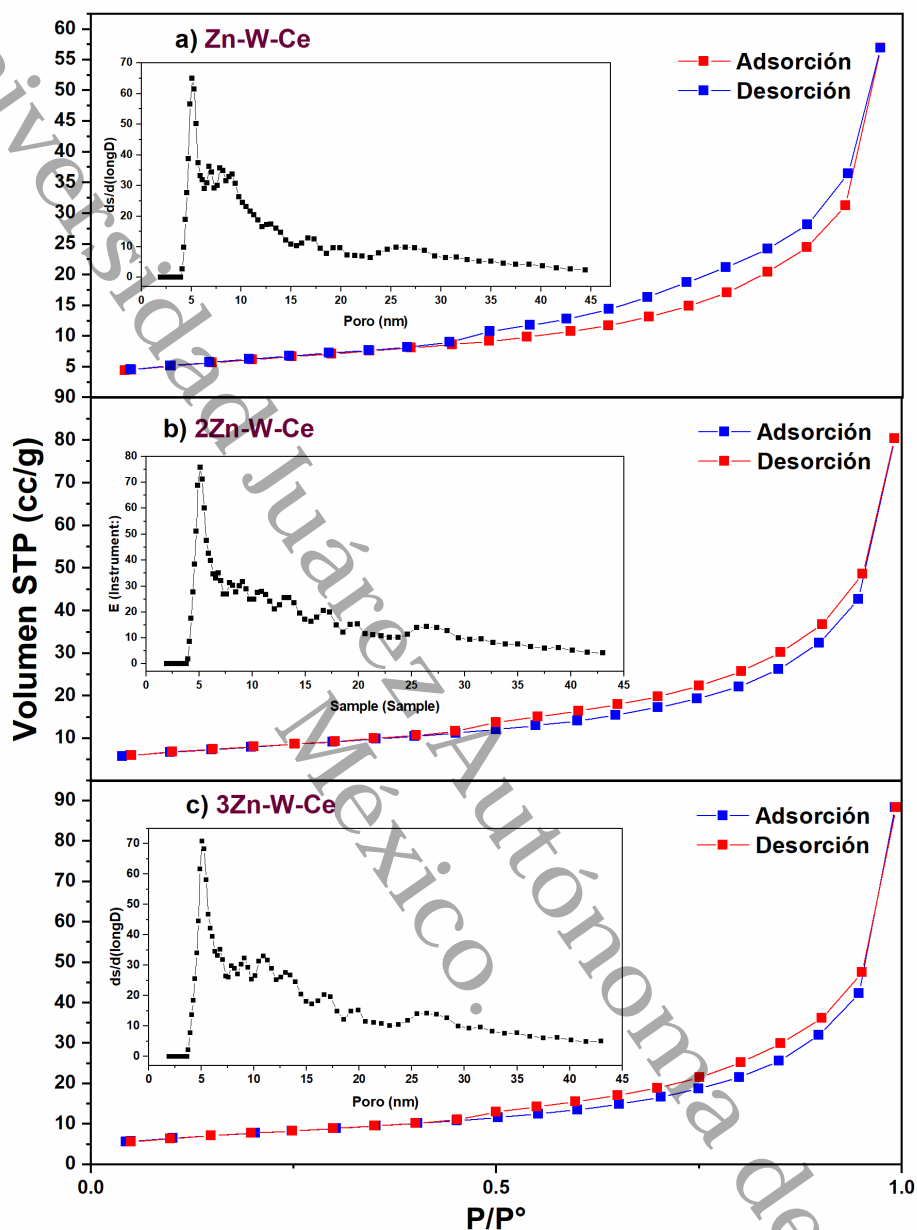


Figura 31. Adsorción y desorción de N_2 con distribución de tamaño de poro de (a) Zn-W-Ce, (b) 2Zn-W-Ce y (c) 3Zn-W-Ce

Todas las muestras presentan isothermas tipo IV, resultado de la interacción entre el adsorbente/adsorbato, una característica típica de estas isothermas es una meseta de saturación de longitud variable; esto de acuerdo con la clasificación IUPAC. Este tipo de isothermas es característico de materiales mesoporosos con tamaños de poro que oscilan en un rango de 2-50 nm [27].

8.6 Evaluación fotocatalítica para la degradación de 4-NP

En la Figura 32 se presenta la gráfica obtenida por UV-Vis para la degradación del 4-NP contra el tiempo, con una absorbancia máxima en 318 nm, misma que va disminuyendo a medida que el tiempo avanza logrando una degradación cerca del 100 %, también del mismo modo se puede ver un desplazamiento en el espectro de la solución madre (S.M.) hacia una longitud de onda mayor, esto debido al ligero cambio de pH que se presenta al instante de agregar el compuesto orgánico al agua logrando una que una pequeña fracción del 4-NP forme el ion 4-Nitrofenolato con una banda de absorbancia en ~ 400 nm.

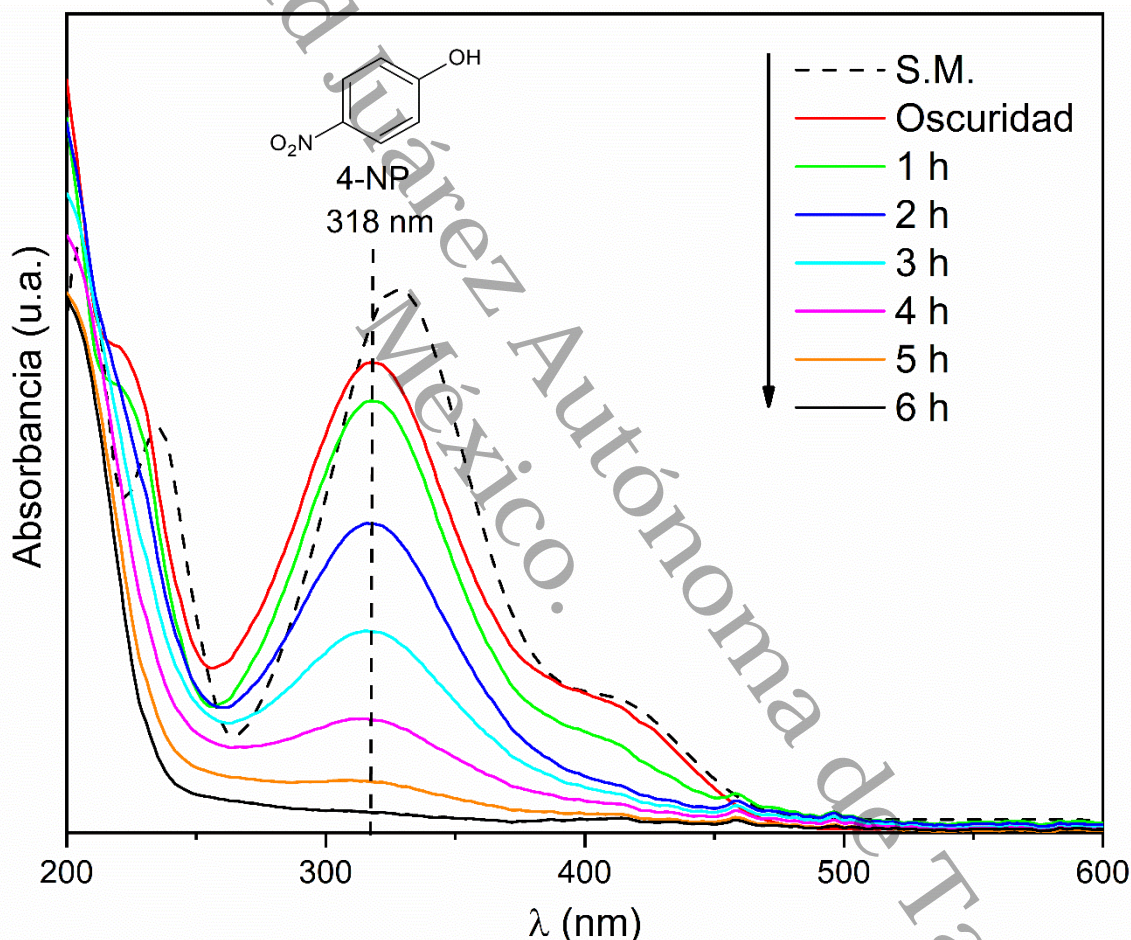


Figura 32. Gráfica de absorción vs tiempo en la degradación de 4-NP con Zn-W

En la Figura 33, se observa el gráfico de la actividad fotocatalítica, en la cual se muestra el comportamiento de cada uno de los catalizadores para la degradación del contaminante, la zona en gris de la gráfica representa los 30 min de equilibrio del catalizador con el contaminante, transcurrido ese tiempo se procedió a encender la lámpara UV para dejar pasar las 6 h de reacción, la línea

negra representa la fotólisis de la reacción en la cual se puede visualizar una leve disminución de la concentración del contaminante en comparación con las reacciones a las que se les agregó catalizador.

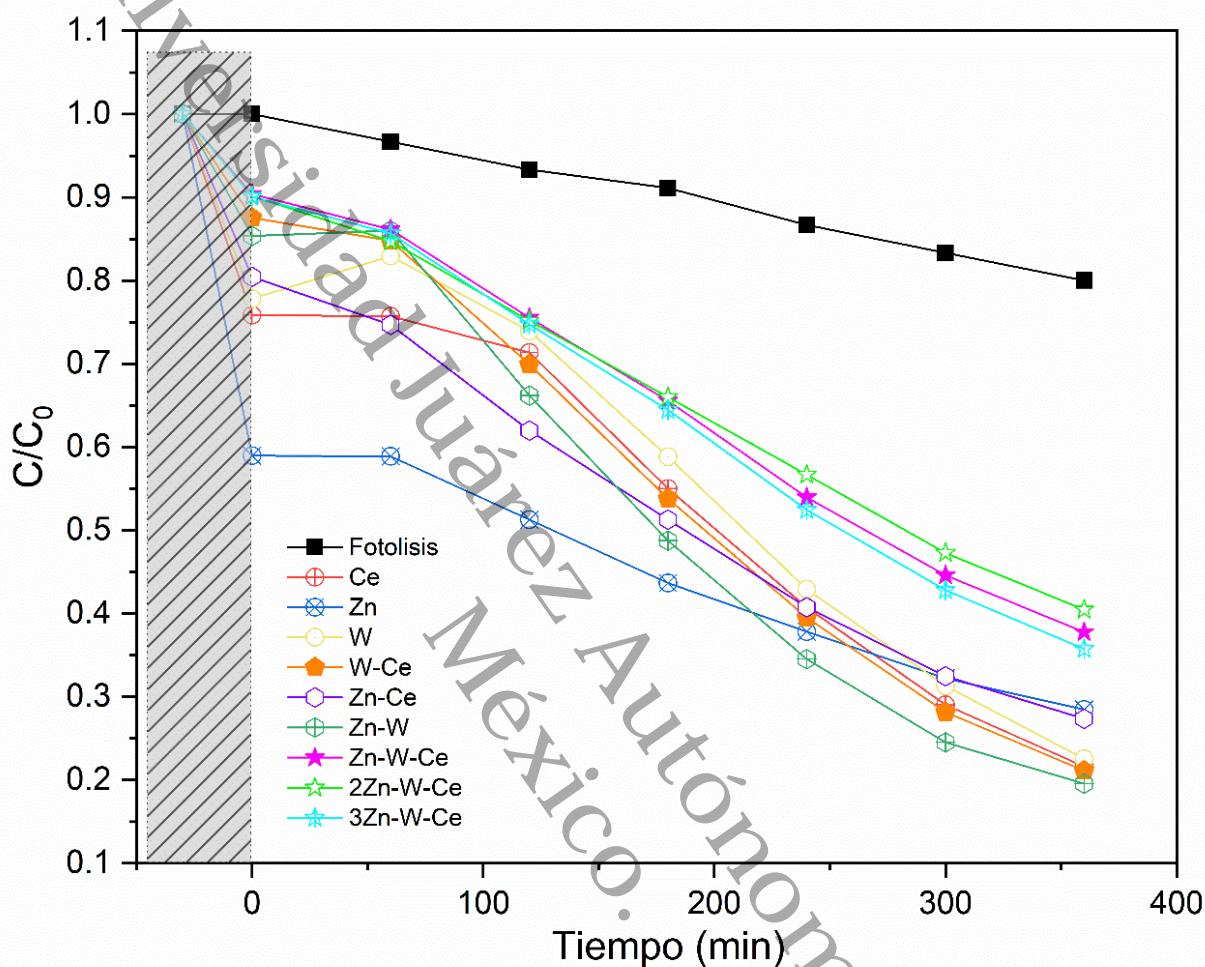


Figura 33. Actividad fotocatalítica de los catalizadores para la degradación del 4-NP

Las muestras puras de Ce, Zn, W presentaron una degradación del 80 % del 4-NP; observando un aumento en las muestras binarias, de la cual se puede destacar la mezcla de Zn-W material que presentó un mayor porcentaje de degradación, la literatura menciona que este material presenta propiedades tanto estructurales como ópticas para la degradación de contaminantes; sin embargo, la síntesis suele ser costosa y tardada en comparación con otros catalizadores [98], [99]. Cabe mencionar que la mezcla de Zn-W-Ce; disminuyó considerablemente la eliminación del 4-NP; esto se debe a la presencia del CeO_2 en la muestra, ya que en grandes proporciones o en proporciones mayores al 15 % inhibe la actividad

fotocatalítica de los materiales tal como lo mencionan algunos autores [100], [101].

Tabla 5. Resultados de la evaluación fotocatalítica para la degradación de 4-NP

Muestra	$-r_i$ ($\times 10^3$) ($\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ⁻¹	k ($\times 10^3$) (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	x (%)	R^2
Fotólisis	53.7	0.619	1,119.78	20	0.993
Zn*	118	2.46	281.70	71.54	0.999
W*	225	4.48	154.68	77.47	0.978
Ce*	202	4.41	157.14	78.38	0.979
Zn-Ce*	171	3.17	202.63	72.36	0.987
W-Ce*	253	4.76	145.58	78.9	0.993
Zn-W*	286	5.11	135.62	80.45	0.996
Zn-W-Ce	156	2.54	272.38	62.24	0.978
2Zn-W-Ce	143	2.29	302.68	59.53	0.983
3Zn-W-Ce	161	2.69	257.67	64.27	0.996

* Materiales en los que se calculó la k después de una hora de irradiación con luz UV ya que el catalizador libero parte del contaminante absorbido durante los 30 min de oscuridad.

Con base en la

Tabla 5, se demuestra que el fotocatalizador con una velocidad de reacción menor fue el Zn; en contraste la mezcla de Zn-W fue la muestra con mayor actividad fotocatalítica con un valor de k mucho mayor a los demás catalizadores, esto debido a sus propiedades como estabilidad térmica y química que son características importantes para reacciones fotocatalíticas [102], [103], sin embargo, también se puede destacar que al agregar el CeO_2 se inhibió gran parte de su actividad.

8.5.1 Reacciones de reusó y scavengers

El reusó y la estabilidad química son dos características de gran importancia para la aplicación y diseño de fotocatalizadores. Para evaluar estos aspectos, el proceso de degradación se repitió durante tres ciclos durante 4 h, siguiendo la metodología descrita en el apartado 7.4. En la Figura 34 (a) se muestran los gráficos de concentración contra el tiempo, el cual exhibe una disminución en las velocidades de reacción inicial ($-r_i \times 10^{-3}$) de 297, 198 y 143 ($\text{min}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), para el 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} ciclo de reusó respectivamente. De manera más visual, en la Figura 34 (b), se presenta una gráfica de barras con los porcentajes de degradación obtenidos en cada reacción de 64% al 30% lo cual hace evidente la disminución

de ~50% de la capacidad para degradar el contaminante bajo tres ciclos. La desactivación o envenenamiento del catalizador inhibe la posibilidad de utilizar el fotocatalizador para llevar a cabo una nueva reacción; esto se debe al bloqueo de sitios activos por intermediarios carroñeros presentes o lixiviación.

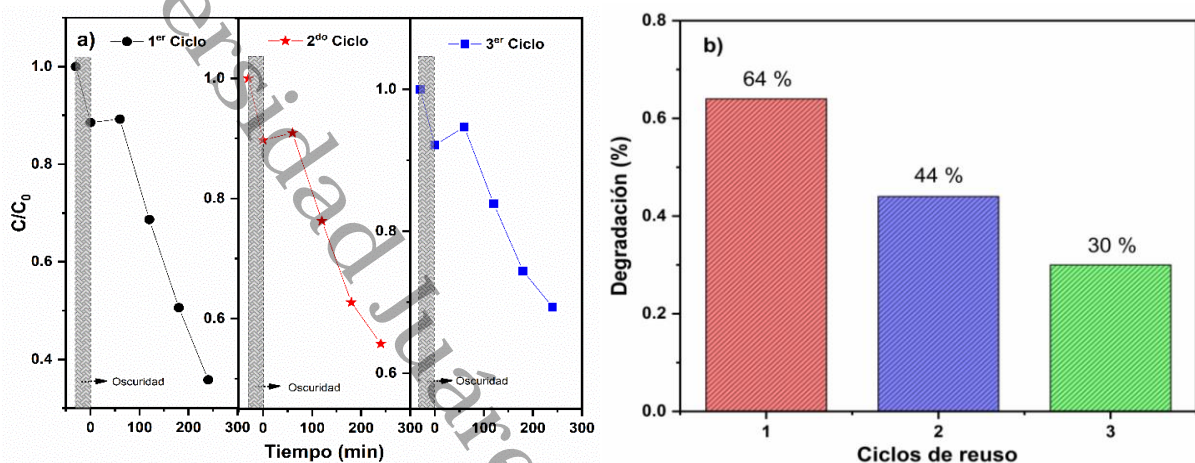


Figura 34. Gráficos de $[C]$ vs t en los ciclos de rehusó (a) y sus respectivos porcentajes de degradación (b)

Los experimentos de scavengers se realizaron con el objetivo de evaluar las especies reactivas involucradas en el proceso de fotocatalisis. Para estas reacciones utilizaron compuestos químicos con afinidad específica de especies reactivas, lo que ayuda a entender mejor el mecanismo de la reacción. Se agregó 2-propanol, BQ (Benzoquinona), Dicromato de potasio y EDTA para detectar la participación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), radicales superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), e^- y h^+ respectivamente, utilizando una relación 1:1 molar (2.15×10^{-5} mol) con respecto al contaminante. El efecto de la adición de diferentes scavengers y los porcentajes de degradación obtenidos se muestran en la Figura 35. La adición del 2-propanol tiene un efecto sobre la fotoactividad en la degradación de 4-Nitrofenol, al grado de inhibir la conversión (9%). Este compuesto químico está relacionado con los radicales hidroxilos. Por lo tanto, se confirma que la degradación bajo irradiación de luz UV se debió a la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ [104], [105], [106], [107].

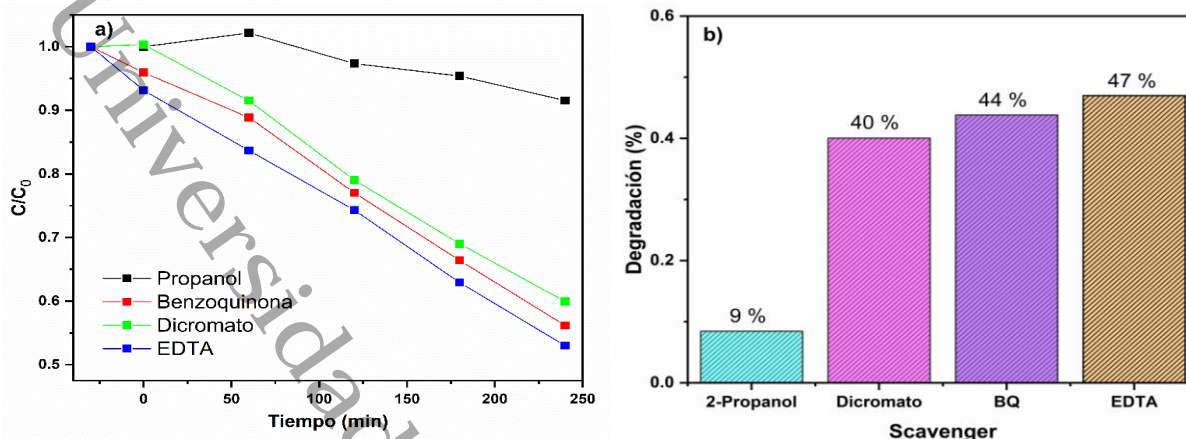


Figura 35. Efecto de la adición de 2-propanol, benzoquinona, dicromato de potasio y EDTA en la degradación de 4-NP (a) y los porcentajes de degradación (b)

En la Figura 36 se muestra el mecanismo de reacción propuesto para la degradación del 4-NP. El mecanismo se lleva a cabo de la siguiente manera:

- (1) Se irradia luz Uv a la superficie del catalizador
- (2) Los e^- en la banda de valencia (BV) son excitados propiciando un salto de la BV a la banda de conducción (BC) formando así un par e^-/h^+ en la superficie del material.
- (3) Los e^- en la BC forman super oxidos ($\cdot O_2^-$) y a su vez los h^+ forman radicales hidroxilos ($\cdot OH$), los cuales participan en la degradación del 4-NP, que a su vez se lleva a cabo en dos pasos:
 - (1) Sustitución de radicales hidroxilos.
 - (2) Apertura de anillo aromático [108].
 - (3) Mineralización del contaminante.

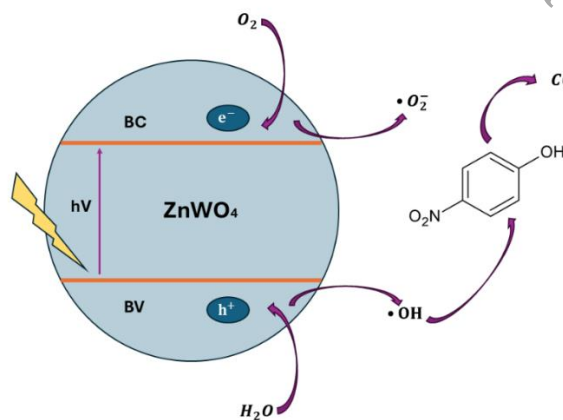


Figura 36. Mecanismo de reacción propuesto para la degradación de 4-NP con el catalizador Zn-W

8.6 Optimización de materiales por el método de superficie de respuesta (MSR)

(MSR)

La superficie de respuesta (SDR) se realizó con un diseño experimental Simplex con centroide con un número de factores de 3 y un grado polinomial de 2 [109], [110], [111]. Las variables independientes corresponden a los materiales puros (Ce, Zn y W) y la dependiente al valor de E_g , los valores altos son representados en colores rojos (3.1) y los valores bajos en verde oscuro (2.3), los puntos que enriquecen la información son los 7 materiales sintetizados tal como se explica en el apartado de la metodología; y un ajuste de matemático de 1 para el modelo cúbico especial; en la Figura 37 se presenta el diagrama en 3D de la SDR (lado izquierdo) y el gráfico de contorno (lado derecho) del E_g , que exhibe una tendencia entre el aumento de las cantidades de los componentes y el aumento del band gap donde las proporciones de Zn:W:Ce óptimas para obtener un bajo valor de este es (33.33:33.33:33.33) y conforme se aumentan las cantidades del CeO_2 [112] y ZnO el E_g aumenta, esto se puede corroborar anexando más datos a la superficie en la cual se manejen distintas proporciones de ZnO.

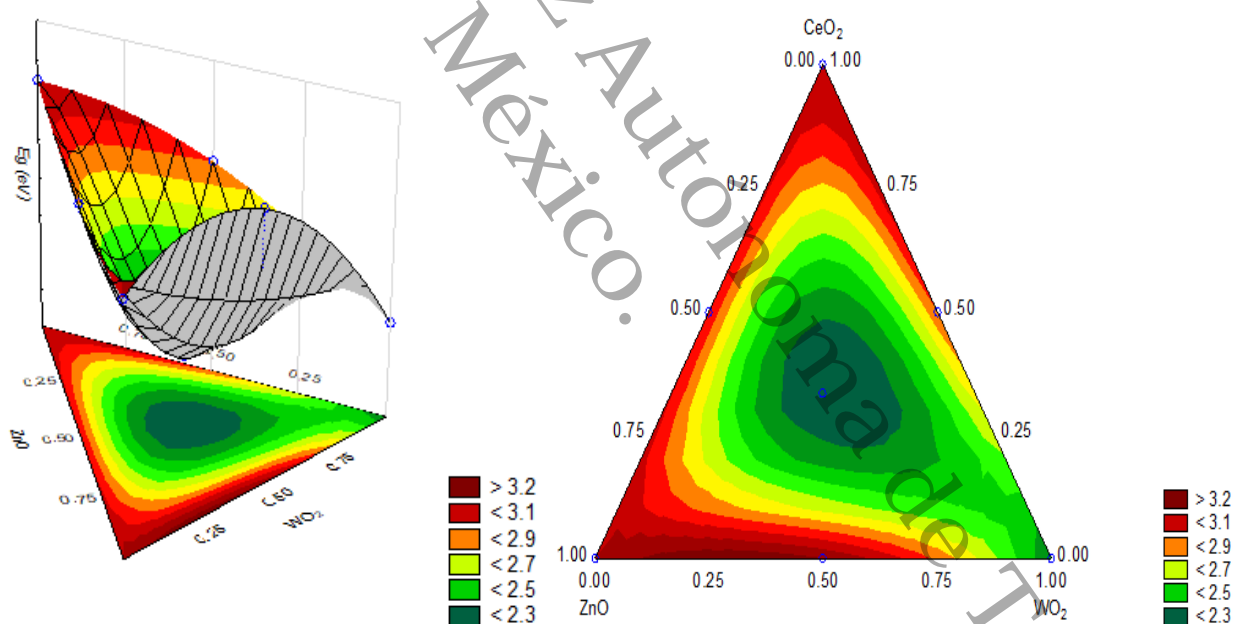


Figura 37. Diagramas de SDR y de contorno del E_g

Posteriormente, se realizó la SDR de los datos cinéticos con base a la información recaudada en las reacciones fotocatalíticas definiendo como variables independientes $-r_i$, %X, k y $t_{1/2}$. En la Figura 38 se observa una disminución de la velocidad de reacción para el catalizador ternario y mayor velocidad para las mezclas de Zn-W (50:50), el cual se puede considerar como las proporciones óptimas para mejorar la velocidad de reacción de los materiales.

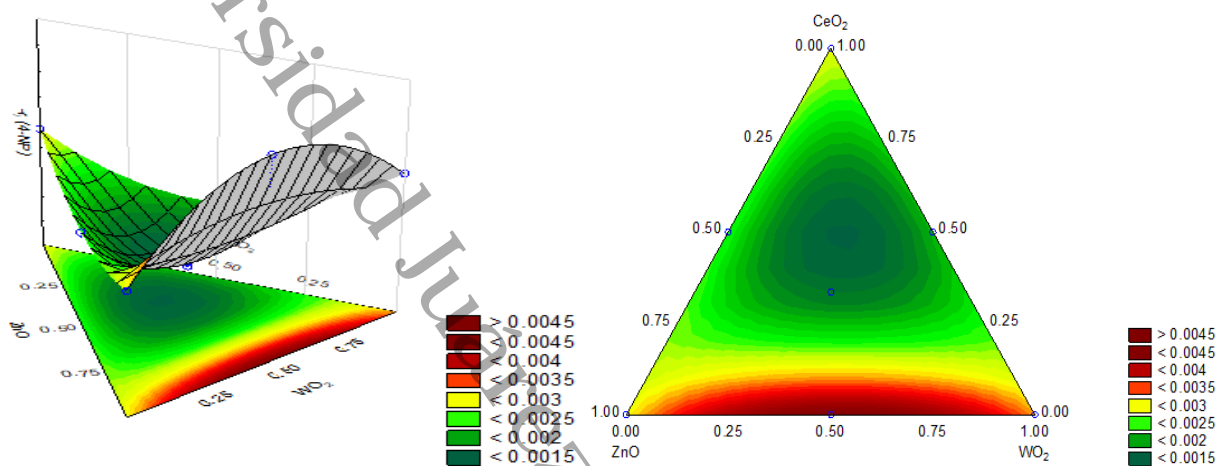


Figura 38. Diagramas de SDR y de contorno de la velocidad de reacción inicial del 4-NP

Por otra parte, la Figura 39 exhibe un comportamiento similar al gráfico de contorno de la velocidad de reacción inicial, ya que el catalizador ternario muestra una baja conversión del 4-NP; sin embargo, los valores altos de conversión se inclinan hacia las muestras binarias de W-Ce y Zn-W; dando lugar a un sesgo estadístico, esto debido a que las proporciones con mejor conversión

están situadas en las proporciones 75:25 para ambos catalizadores; observando una disminución en el % x al aumentar las proporciones de WO_3 .

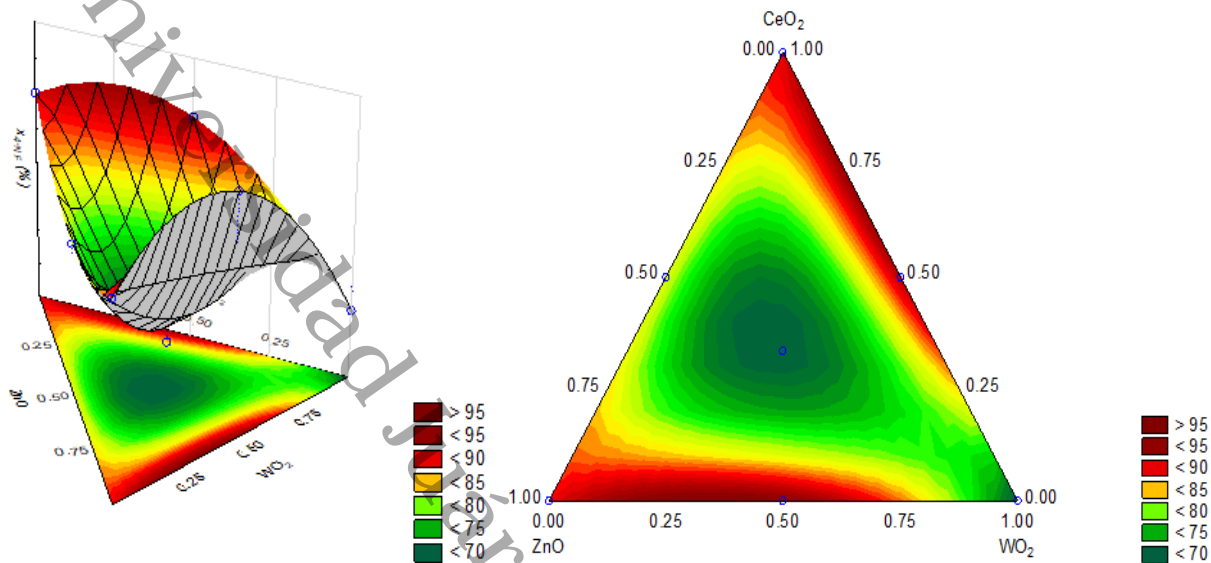


Figura 39. Diagramas de SDR y de contorno del porcentaje de degradación del 4-NP

En la Figura 40, se muestra la SDR de las constantes de velocidad; sucede un caso similar a los expuestos anteriormente, las constantes de velocidad más pequeñas se sitúan en el centro del triángulo y uno de los vértices asociados a la mezcla ternaria y el Zn (Zona verde oscura). Las proporciones con mejores resultados en este aspecto fueron los binarios de W-Ce y Zn-W, este último aumentar la k al agregar ZnO a la mezcla en relaciones de 65:35 respectivamente.

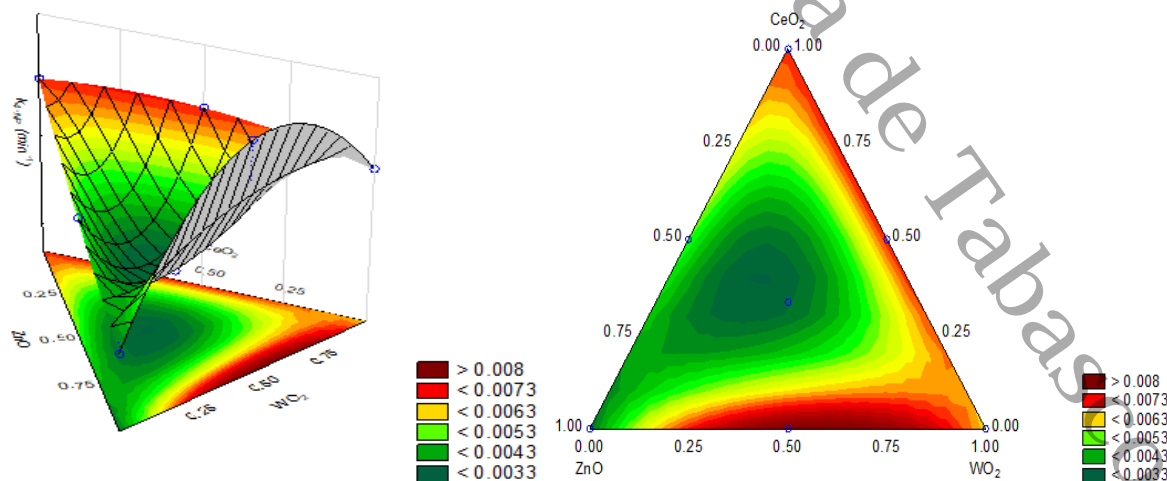


Figura 40. Diagramas de SDR y de contorno de la constante de velocidad del 4-NP

En la Figura 41 se exhibe los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) de los catalizadores, se realizó un ajuste al modelo cuadrático con un R^2 de .99; se observa un comportamiento inverso al que se mostró en la Figura 37; con tiempos de vida media elevados >196 , valor que disminuye cuando las proporciones de los componentes bajan encontrando que las cantidades adecuadas de cada óxido Zn-W = 40:60 aproximadamente; este efecto está ligado a que a pesar de que el valor de E_g del catalizador ternario, su capacidad para degradar el 4-NP no es elevada, en la literatura se menciona que los materiales con un bajo band gap puede presentar pocos sitios e^-/h^+ disponibles para la participar en reacciones de fotocatalisis, pues aunque una band gap más pequeño permite una mayor absorción de la luz visible y una mayor generación de pares e^-/h^+ , la eficiencia de estos procesos también depende de la disponibilidad de los sitios activos en el material para la separación y reacción de los pares electrón-hueco. Por lo tanto, es importante considerar tanto el tamaño del band gap como la disponibilidad de los sitios reactivos al diseñar materiales para aplicaciones fotocatalíticas. [113], esto es consistente con lo visto anteriormente en los espectros de PL de los materiales ternarios (Zn-W-Ce) y el Zn-W, pues presentan una baja emisión en comparación con la mezcla de Zn-W.

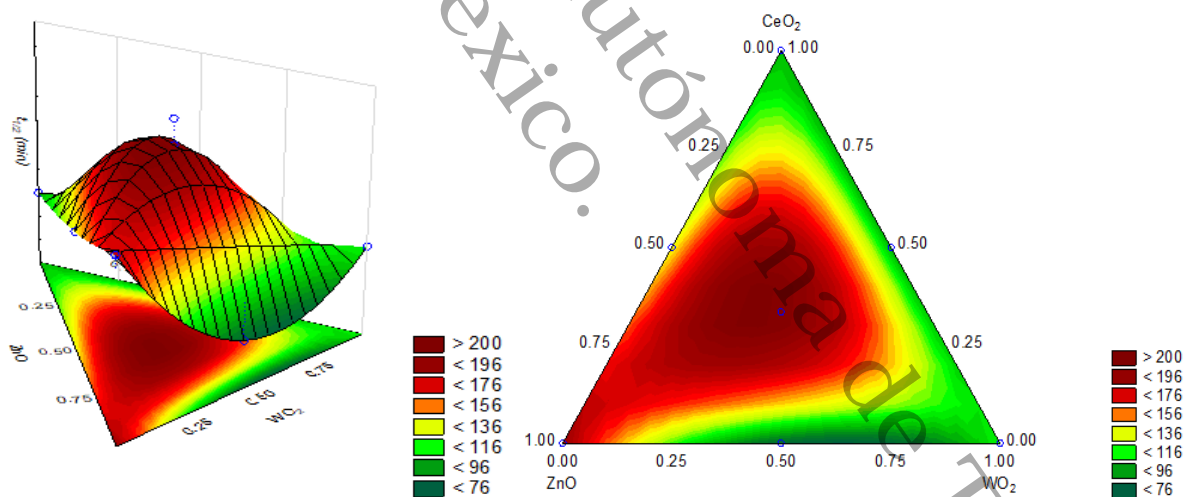


Figura 41. Diagramas de SDR y de contorno de tiempos de vida media del 4-NP

9. Conclusión y recomendaciones

9.1 Conclusiones

Tras el análisis de cada uno de los materiales se puede afirmar que el método de síntesis utilizado resulta novedoso, ya que al omitir el uso de un combustible con lo son urea o ácido cítrico no permite que en las estructuras cristalinas de los materiales haya restos de material orgánico; lo cual se pudo comprobar mediante los espectros de FTIR realizados.

El material ternario de Zn-W-Ce a pesar de presentar un bajo band gap no posee una buena capacidad para degradar el 4-NP; esto debido a que se compromete la disponibilidad de pares e^-/h^+ , así mismo es importante mencionar que a pesar de que el CeO_2 disminuye en gran medida la recombinación en los materiales también parece tener un efecto negativo en altas cantidades; de manera que se puede ver reflejado en las estructuras cristalinas, pues presenta una facilidad de formar cristales de CeO_2 .

Cabe mencionar que por el método de síntesis utilizado se obtuvo una aleación de ZnO y WO_3 ($ZnWO_4$); el cual mostro una mejor actividad para degradar el contaminante; sin embargo, con base a los resultados obtenidos mediante el MSR; se puede determinar que el material óptimo para una mejor degradación del 4-NP se encuentra en el área de los óxidos binarios, específicamente de ZnO y WO_3 con proporciones de 25:75 respectivamente.

9.2 Perspectivas

- Dado que el diseño de mezclas simplex-centroide genera una exploración general, se sugiere agregar más puntos para obtener información más precisa.
- Por el MSR se observaron algunos sesgos estadísticos; por lo que sería adecuado generar información para determinar si el catalizador de ZnO- WO_3 (25:75) tendrá mejores características que el Zn-W (50:50).
- Ampliar el número de datos experimentales y sintetizar más variables que enriquezcan los resultados.

10. Bibliografía

- [1] A. de las M. Grijalva Endara, M. E. Jiménez Heinert, and H. X. Ponce Solórzano, "Contaminación del agua y aire por agentes químicos," *Recimundo*, vol. 4, no. 4, pp. 79–93, Oct. 2020, doi: 10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.79-93.
- [2] A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS," *Appl Catal B*, vol. 144, pp. 507–513, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.030.
- [3] Y. Xue, Q. Chang, X. Hu, J. Cai, and H. Yang, "A simple strategy for selective photocatalysis degradation of organic dyes through selective adsorption enrichment by using a complex film of CdS and carboxymethyl starch," *J Environ Manage*, vol. 274, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111184.
- [4] A. M. Mostafa and A. A. Menazea, "Polyvinyl Alcohol/Silver nanoparticles film prepared via pulsed laser ablation: An eco-friendly nano-catalyst for 4-nitrophenol degradation," *J Mol Struct*, vol. 1212, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128125.
- [5] S. Chen, Y. Hu, S. Meng, and X. Fu, "Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃," *Appl Catal B*, vol. 150–151, pp. 564–573, May 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.053.
- [6] UN-Water, "Water Quality and Wastewater." Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: <https://www.unwater.org/water-facts/quality-and-wastewater>
- [7] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, "Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 14, no. 26, pp. 1–23, Oct. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646.
- [8] B. K. Shukla, M. K. Gautam, S. Rawat, H. Bhandari, J. Singh, and S. Garg, "A sustainable approach for the removal of toxic 4-nitrophenol in the presence of H₂O₂ using visible light active Bi₂MoO₆ nanomaterial synthesized via continuous flow method," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 136, no. 3, pp. 1737–1755, Apr. 2023, doi: 10.1007/s11144-023-02402-2.

- [9] T. K. Das and N. Ch. Das, "Advances on catalytic reduction of 4-nitrophenol by nanostructured materials as benchmark reaction," *Int Nano Lett*, vol. 12, no. 3, pp. 223–242, Sep. 2022, doi: 10.1007/s40089-021-00362-w.
- [10] K. Lakshmi, R. Jayashri, and K. Kadirvelu, "Photoreduction of 4-nitrophenol catalysed by carbon quantum dots embedded cerium oxide nanocomposite," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 32, p. 2140, Nov. 2023, doi: 10.1007/s10854-023-11568-3.
- [11] M. Kamali, T. M. Aminabhavi, M. E. V. Costa, S. Ul Islam, L. Appels, and R. Dewil, "Heterogeneous Advanced Oxidation Processes (HE-AOPs) for the Removal of Pharmaceutically Active Compounds—Pros and Cons," in *Green Energy and Technology*, Springer, Cham, 2023, pp. 211–239. doi: 10.1007/978-3-031-20806-5_11.
- [12] G. Lama, J. Meijide, A. Sanromán, and M. Pazos, "Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Current Approaches for Wastewater Treatment," *Catalysts*, vol. 12, no. 3, p. 344, Mar. 2022, doi: 10.3390/catal12030344.
- [13] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [14] P. S. Basavarajappa, S. B. Patil, N. Ganganagappa, K. R. Reddy, A. V. Raghu, and C. V. Reddy, "Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7764–7778, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
- [15] D. M. Sandoval, S. Gaona, and A. Caneiro, "Síntesis y caracterización de hexaferrita de bario por el método de combustión," Argentina, Mar. 2008. [Online]. Available: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html
- [16] R. K. Tamrakar, D. P. Bisen, K. Upadhyay, and N. Bramhe, "Down-conversion luminescence property of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped Gd₂O₃ crystals prepared by combustion synthesis and solid state reaction method," *Superlattices Microstruct*, vol. 81, pp. 34–48, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.01.010.
- [17] N. J. Solarte, A. E. Ramírez, C. F. Villaquirán, L. Tirado-Mejía, and S. Gaona, "Síntesis de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio por los métodos pechini y combustión synthesis of strontium hexaferrite powders by pechini

- and combustion techniques," *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, vol. 35, no. 2, pp. 276–284, 2015, [Online]. Available: www.rlmm.org
- [18] E. Andrés, C. Miranda, O. Jaime, and R. Baena, "Manufacture of Inorganic Pigments for Ceramic Industry using the Alternative Solution Combustion Synthesis," *Scientia et Technica*, vol. 20, no. 3, pp. 234–239, 2015, doi: doi.org/10.22517/23447214.10021.
- [19] Á. E. García-Domínguez et al., "Urea assisted synthesis of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composites for photocatalytic acetaminophen degradation via simplex-centroid mixture design," *Results in Engineering*, vol. 14, Jun. 2022, doi: [10.1016/j.rineng.2022.100443](https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100443).
- [20] X. Y. Hu, K. Zhou, B. Y. Chen, and C. T. Chang, "Graphene/ TiO_2 /ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: Mechanism and biotoxicity," *Appl Surf Sci*, vol. 362, pp. 329–334, Jan. 2016, doi: [10.1016/j.apsusc.2015.10.192](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.192).
- [21] J. A. Cornell, *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. Wiley, 2002.
- [22] S. Karimifard and M. R. Alavi Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review," Nov. 01, 2018, Elsevier B.V. doi: [10.1016/j.scitotenv.2018.05.355](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.355).
- [23] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Reverte, S.A., vol. 3^{era}. España: 2012, 2012.
- [24] N. Abidi, *FTIR Microspectroscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: [10.1007/978-3-030-84426-4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-84426-4).
- [25] S. Görög, *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis*, CRC Press. 1995, 2018.
- [26] R. M. Penner, "Hybrid electrochemical/chemical synthesis of quantum dots," *Acc Chem Res*, vol. 33, no. 2, pp. 78–86, 2000, doi: [10.1021/ar9702839](https://doi.org/10.1021/ar9702839).
- [27] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).

- [28] J. Zia, E. S. Aazam, and U. Riaz, "Facile synthesis of MnO_2 nanorods and ZnMn_2O_4 nanohexagons: A comparison of microwave-assisted catalytic activity against 4-nitrophenol degradation," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 9709–9719, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.048.
- [29] M. Khairy, E. M. Naguib, and M. M. Mohamed, "Enhancement of Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of 4-nitrophenol by $\text{ZnO}/\text{Graphene Oxide}$ and $\text{ZnO}/\text{Carbon Nanotube}$ Nanocomposites," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 396, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112507.
- [30] X. Liu, L. Zhao, H. Lai, S. Li, and Z. Yi, "Efficient photocatalytic degradation of 4-nitrophenol over graphene modified TiO_2 ," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 9, pp. 2417–2424, Sep. 2017, doi: 10.1002/jctb.5251.
- [31] U. A. Sánchez et al., "One-Pot Synthesis of $\text{W-TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalysts for the photodegradation of p -nitrophenol," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/5748586.
- [32] S. Pandey et al., "Photocatalytic degradation of noxious p-nitrophenol using hydrothermally synthesized stannous and zinc oxide catalysts," *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 133, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.pce.2023.103512.
- [33] V. Yadav, P. Verma, H. Sharma, S. Tripathy, and V. K. Saini, "Photodegradation of 4-nitrophenol over B-doped TiO_2 nanostructure: effect of dopant concentration, kinetics, and mechanism," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 10, pp. 10966–10980, Apr. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-06674-x.
- [34] A. Verma, D. P. Jaihindh, and Y. P. Fu, "Photocatalytic 4-nitrophenol degradation and oxygen evolution reaction in $\text{CuO}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites prepared by deep eutectic solvent-assisted chlorine doping," *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 24, pp. 8594–8610, 2019, doi: 10.1039/c9dt01046g.
- [35] B. S. Mohan, K. Ravi, R. B. Anjaneyulu, G. S. Sree, and K. Basavaiah, " $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{RGO}$ nanocomposite photocatalyst: Effective degradation of 4-Nitrophenol," *Physica B Condens Matter*, vol. 553, pp. 190–194, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2018.10.033.

- [36] J.-M. Hwang, J.-W. Bae, W.-J. Lee, and W.-S. Kwon, "Effect of 4-nonylphenol (4-NP) on sperm function: Insights into the PI3K/PDK1/AKT signaling pathway during capacitation," *Reproductive Toxicology*, vol. 124, p. 108545, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.reprotox.2024.108545.
- [37] S.-H. Jeong, J.-H. Jang, H.-Y. Cho, and Y.-B. Lee, "Human risk assessment of 4-n-nonylphenol (4-n-NP) using physiologically based pharmacokinetic (PBPK) modeling: analysis of gender exposure differences and application to exposure analysis related to large exposure variability in population," *Arch Toxicol*, vol. 96, no. 10, pp. 2687–2715, Oct. 2022, doi: 10.1007/s00204-022-03328-9.
- [38] K. M. Anaya Castillejos, "Actividad fotocatalítica de una heteroestructura de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ en una solución de azul de metileno," Tesis, Universidad tecnológica de mixteca, Oaxaca, 2012. doi: 10.1016/j.reprotox.2024.108545.
- [39] M. A. Borysiewicz, "ZnO as a functional material, a review," *Crystals (Basel)*, vol. 9, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [40] K. Singh, Nancy, H. Kaur, P. K. Sharma, G. Singh, and J. Singh, "ZnO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis and antimicrobial applications," *Chemosphere*, vol. 313, p. 137322, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137322.
- [41] Y. Lara López, "Síntesis y evaluación de un composito carbón- TiO_2 - CeO_2 para la fotodegradación de fenol," Instituto tecnológico de Toluca, Estado de México, 2016.
- [42] Y. Ji et al., "CeO₂ Nanocrystal Decorated TiO₂ Nanobelt with Enhanced Photocatalytic Performance," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 21, no. 4, pp. 2647–2652, Apr. 2021, doi: 10.1166/jnn.2021.19103.
- [43] D. Vishal et al., "An overview on WO₃ based photocatalyst for environmental remediation," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 1, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.105018.
- [44] S. Dursun, S. N. Koyuncu, İ. C. Kaya, G. G. Kaya, V. Kalem, and H. Akyildiz, "Production of CuO–WO₃ hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101390.

- [45] S. Yadav, N. Rani, and K. Saini, "Coupling ZnO with CuO for efficient organic pollutant removal," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 28, pp. 71984–72008, Nov. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-24139-6.
- [46] A. S. Mukasyan, P. Epstein, and P. Dinka, "Solution combustion synthesis of nanomaterials," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31 II, pp. 1789–1795, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.052.
- [47] C. J. Shih, Y. J. Chen, and M. H. Hon, "Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by co-precipitation process," *Mater Chem Phys*, vol. 121, no. 1–2, pp. 99–102, May 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.001.
- [48] S. Jin, G. Bang, L. Liu, and C. H. Lee, "Synthesis of mesoporous MgO–CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 288, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109587.
- [49] C. Peng, H. C. Liu, M. Wu, L. Han, and Z. Wang, "A sensitive electrochemical sensor for detection of methyltestosterone as a doping agent in sports by CeO₂/CNTs nanocomposite," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 2, pp. 25–30, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.01.014.
- [50] J. C. Salazar, M. A. Llano, and J. D. Urresta, "Síntesis y caracterización de los sistemas ácidos WO₃/ZrO₂ y WO₃/TiO₂ aplicados en la hidratación de etileno a etanol," *Revista ION*, vol. 30, no. 2, pp. 43–54, May 2018, doi: 10.18273/revion.v30n2-2017004.
- [51] S. Karthikeyan, M. Selvapandiyan, P. Sasikumar, M. Parthibavaraman, S. Nithiyanantham, and V. T. Srisuvetha, "Investigation on the properties of vanadium doping WO₃ nanostructures by hydrothermal method," *Mater Sci Energy Technol*, vol. 5, pp. 411–415, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mset.2022.10.002.
- [52] T. K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H. C. Swart, C. W. Swart, and R. E. Kroon, "Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 261, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114780.
- [53] Y. Xu and T. Chen, "Development of nanostructured based ZnO@WO₃ photocatalyst and its photocatalytic and electrochemical properties: Degradation of Rhodamine B," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 4, p. 100055, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100055.

- [54] Q. Meng et al., "Solvothermal synthesis of dual-porous CeO₂-ZnO composite and its enhanced acetone sensing performance," *Ceram Int*, vol. 45, no. 3, pp. 4103–4107, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.239.
- [55] B. G. Mishra and G. R. Rao, "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts," *J Mol Catal A Chem*, vol. 243, no. 2, pp. 204–213, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.048.
- [56] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, and Y. Su, "Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous CeO₂-TiO₂ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 223, no. 2–3, pp. 157–164, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.06.014.
- [57] A. Bahadoran et al., "Novel S-scheme WO₃/CeO₂ heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of sulfamerazine under visible light irradiation," *Appl Surf Sci*, vol. 568, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150957.
- [58] P. Kumar, S. Verma, N. Č. Korošič, B. Žener, and U. L. Štangar, "Increasing the photocatalytic efficiency of ZnWO₄ by synthesizing a Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite photocatalyst," *Catal Today*, vol. 397–399, pp. 278–285, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.09.012.
- [59] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. F. Glein, G. Mü, and F. Jermann, "Conversion of Colloidal ZnO-WO₃ Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing ZnWO₄ Xerogels and Films," 1998.
- [60] X. Wu, S. Liu, D. Weng, and F. Lin, "Textural-structural properties and soot oxidation activity of MnO_x-CeO₂ mixed oxides," *Catal Commun*, vol. 12, no. 5, pp. 345–348, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2010.10.019.
- [61] Y. She, L. Li, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts," *Journal of Rare Earths*, vol. 27, no. 3, pp. 411–417, 2009, doi: 10.1016/S1002-0721(08)60262-8.
- [62] C. Castañeda, I. Alvarado, J. J. Martínez, M. H. Brijaldo, F. B. Passos, and H. Rojas, "Enhanced photocatalytic reduction of 4-nitrophenol over Ir/CeO₂ photocatalysts under UV irradiation," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 94, no. 8, pp. 2630–2639, Aug. 2019, doi: 10.1002/jctb.6072.

- [63] G. Wang, Q. Mu, T. Chen, and Y. Wang, "Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature," *J Alloys Compd*, vol. 493, no. 1–2, pp. 202–207, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.053.
- [64] G. Jayakumar, A. A. Irudayaraj, and A. D. Raj, "Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC–CeO₂) nanocomposite," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 125, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3044-4.
- [65] Z. A. M. Alaizeri, H. A. Alhadlaq, S. Aldawood, M. J. Akhtar, and M. Ahamed, "Bi₂O₃-Doped WO₃ nanoparticles decorated on rGO sheets: simple synthesis, characterization, photocatalytic performance, and selective cytotoxicity toward human cancer cells," *ACS Omega*, vol. 8, no. 28, pp. 25020–25033, Jul. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c01644.
- [66] R. Zamiri et al., "Far-infrared optical constants of ZnO and ZnO/Ag nanostructures," *RSC Adv*, vol. 4, no. 40, pp. 20902–20908, 2014, doi: 10.1039/c4ra01563k.
- [67] X. Zhao, W. Yao, Y. Wu, S. Zhang, H. Yang, and Y. Zhu, "Fabrication and photoelectrochemical properties of porous ZnWO₄ film," *J Solid State Chem*, vol. 179, no. 8, pp. 2562–2570, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.05.004.
- [68] A. Aboukais et al., "A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs)," *Mater Chem Phys*, vol. 177, pp. 570–576, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.072.
- [69] X. Zhang, L. Zhou, X. Tu, and F. Hu, "Hydrothermal synthesis of ZnO Crystals: Diverse morphologies and characterization of the photocatalytic properties," *Polyhedron*, vol. 246, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.poly.2023.116668.
- [70] Z. Wu, X. Chen, X. Liu, X. Yang, and Y. Yang, "A Ternary Magnetic Recyclable ZnO/Fe₃O₄/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst for Efficient Photodegradation of Monoazo Dye," *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2974-2.
- [71] I. M. Szilágyi et al., "WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition," *J Catal*, vol. 294, pp. 119–127, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.07.013.

- [72] Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin, and H. M. Cheng, "Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO_3 for solar energy conversion," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 14, pp. 6746–6751, Apr. 2012, doi: 10.1039/c2jm16178h.
- [73] S. Adhikari, K. Sarath Chandra, D. H. Kim, G. Madras, and D. Sarkar, "Understanding the morphological effects of WO_3 photocatalysts for the degradation of organic pollutants," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1591–1600, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.apt.2018.03.024.
- [74] X. Zeng, J. Yang, L. Shi, L. Li, and M. Gao, "Synthesis of multi-shelled ZnO hollow microspheres and their improved photocatalytic activity," *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, no. 1, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-468.
- [75] D. B. Bankar et al., "Facile synthesis of nanostructured Ni-Co/ZnO material: An efficient and inexpensive catalyst for Heck reactions under ligand-free conditions," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 9005–9018, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.10.023.
- [76] C. F. Tseng and W. Y. Hsu, "Sol-gel derived ZnO-CeO₂ thin films on glass substrate," in *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., Oct. 2013, pp. 44–47. doi: 10.1016/j.tsf.2013.05.008.
- [77] B. G. Mishra and G. R. Rao, "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts," *J Mol Catal A Chem*, vol. 243, no. 2, pp. 204–213, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.048.
- [78] D. He, L. Wang, D. Xu, J. Zhai, D. Wang, and T. Xie, "Investigation of photocatalytic activities over Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite under UV light and its photoinduced charge transfer properties," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3167–3171, Aug. 2011, doi: 10.1021/am200664y.
- [79] Z. Liu, J. Xu, Q. Liang, Y. Li, and H. Yu, "CoS/ZnWO₄ composite with band gap matching: simple impregnation synthesis, efficient dye sensitization system for hydrogen production," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 5, May 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04857-z.
- [80] G. Jayamani and M. Shanthy, "An efficient nanocomposite CdS-ZnWO₄ for the degradation of Naphthol Green B dye under UV-A light illumination," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 22, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100452.

- [81] F. Meng, L. Wang, and J. Cui, "Controllable synthesis and optical properties of nano-CeO₂ via a facile hydrothermal route," *J Alloys Compd*, vol. 556, pp. 102–108, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.12.096.
- [82] Y. Jin et al., "Photoluminescence spectra of point defects in semiconductors: Validation of first-principles calculations," *Phys Rev Mater*, vol. 5, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.084603.
- [83] K. K. Babitha, K. P. Priyanka, A. Sreedevi, S. Ganesh, and T. Varghese, "Effect of 8 MeV electron beam irradiation on the structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles," *Mater Charact*, vol. 98, pp. 222–227, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.004.
- [84] M. E. Khan, M. M. Khan, and M. H. Cho, "Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06139-6.
- [85] M. Petruleviciene et al., "Tuning the photo-luminescence properties of WO₃ layers by the adjustment of layer formation conditions," *Materials*, vol. 13, no. 12, pp. 1–14, Jun. 2020, doi: 10.3390/ma13122814.
- [86] X. Ai, S. Yan, C. Lin, K. Lu, Y. Chen, and L. Ma, "Facile Fabrication of Highly Active CeO₂@ZnO Nanoheterojunction Photocatalysts," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 8, Apr. 2023, doi: 10.3390/nano13081371.
- [87] Z. Jiang, W. Chen, L. Jin, F. Cui, Z. Song, and C. Zhu, "High performance acetylene sensor with heterostructure based on WO₃ nanolamellae/reduced graphene oxide (rGO) nanosheets operating at low temperature," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, Nov. 2018, doi: 10.3390/nano8110909.
- [88] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, "Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, Jun. 2011, doi: 10.1002/adfm.201002477.
- [89] A. Krishnan and M. Chandran, "Fabrication and evaluation of CeO₂-Fe₂O₃ mixed oxide for hydrogen evolution by photo water splitting reaction under visible light irradiation," 2019. [Online]. Available: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853

- [90] K. Charipar, H. Kim, A. Piqué, and N. Charipar, "ZnO nanoparticle/graphene hybrid photodetectors via laser fragmentation in liquid," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–12, Sep. 2020, doi: 10.3390/nano10091648.
- [91] H. Kaffelen, K. Ocaoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, "EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 86, no. 1, Jul. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.014113.
- [92] H. M. Hussein, "Photosensitive analysis of spin coated Cu doped ZnO thin film synthesized by hydrothermal method," *Results in Optics*, vol. 13, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rio.2023.100543.
- [93] E. D. Sherly, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, "Effect of CeO₂ coupling on the structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticle," *J Mol Struct*, vol. 1099, pp. 114–125, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.05.057.
- [94] X. Jiang et al., "Synthesis of ZnWO₄ nano-particles by a molten salt method," *Mater Lett*, vol. 61, no. 23–24, pp. 4595–4598, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.02.058.
- [95] M. Itoh, T. Katagiri, T. Aoki, and M. Fujita, "Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in ZnWO₄," *Radiat Meas*, vol. 42, no. 4–5, pp. 545–548, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.radmeas.2007.01.049.
- [96] R. P. Jia, G. X. Zhang, Q. S. Wu, and Y. P. Ding, "ZnWO₄-TiO₂ composite nanofilms: Preparation, morphology, structure and photoluminescent enhancement," *Mater Lett*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1793–1797, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.134.
- [97] Á. E. García-Domínguez et al., "Urea assisted synthesis of TiO₂-CeO₂ composites for photocatalytic acetaminophen degradation via simplex-centroid mixture design," *Results in Engineering*, vol. 14, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100443.
- [98] Z. Sheng, D. Ma, Q. He, K. Wu, and L. Yang, "Mechanism of photocatalytic toluene oxidation with ZnWO₄: A combined experimental and theoretical investigation," *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 20, pp. 5692–5697, 2019, doi: 10.1039/c9cy01388a.
- [99] G. Huang, C. Zhang, and Y. Zhu, "ZnWO₄ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants," *J Alloys Compd*, vol. 432, no. 1–2, pp. 269–276, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.109.

- [100] T. V. Sagar, D. Padmakar, N. Lingaiah, and P. S. Sai Prasad, "Influence of Solid Solution Formation on the Activity of CeO₂ Supported Ni–Cu Mixed Oxide Catalysts in Dry Reforming of Methane," *Catal Letters*, vol. 149, no. 9, pp. 2597–2606, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02801-y.
- [101] R. Mueen, A. Morlando, H. Qutaish, M. Lerch, Z. Cheng, and K. Konstantinov, "ZnO/CeO₂ nanocomposite with low photocatalytic activity as efficient UV filters," *J Mater Sci*, vol. 55, no. 16, pp. 6834–6847, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04493-x.
- [102] H. J. Lunk and H. Hartl, "Discovery, properties and applications of tungsten and its inorganic compounds," *ChemTexts*, vol. 5, no. 3, Sep. 2019, doi: 10.1007/s40828-019-0088-1.
- [103] S. M. M Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H. N. M. E. Mahmud, and M. N. Daud, "Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method," *Chem Cent J*, vol. 7, no. 1, May 2013, doi: 10.1186/1752-153X-7-80.
- [104] D. Nugroho, A. Thinthasit, K. Wannakan, R. Surya, S. Nanan, and R. Benchawattananon, "Well-synthesized carbon dots from flower of *Cassia fistula* and its hydrothermally grown heterojunction photocatalyst with zinc oxide (CDs@ZnO-H400) for photocatalytic degradation of ciprofloxacin and paracetamol," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 9, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.arabjc.2024.105931.
- [105] X. Tao, L. Shao, R. Wang, H. Xiang, and B. Li, "Synthesis of BiVO₄ nanoflakes decorated with AuPd nanoparticles as selective oxidation photocatalysts," *J Colloid Interface Sci*, vol. 541, pp. 300–311, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.108.
- [106] Y. Dai et al., "High photocatalytic degradation efficiency of oxytetracycline hydrochloride over Ag/AgCl/BiVO₄ plasmonic photocatalyst," *Solid State Sci*, vol. 96, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105946.
- [107] N. Kang, D. Xu, and W. Shi, "Synthesis plasmonic Bi/BiVO₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline (TC)," *Chin J Chem Eng*, vol. 27, no. 12, pp. 3053–3059, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2019.05.008.

- [108] R. Fatima et al., "Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems," Sep. 10, 2019, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.292.
- [109] R. Huisman, H. V Van Kamp, J. W. Weyland, D. A. Doornbos, G. K. Bolhuis, and C. F. Lerk, "Development and optimization of pharmaceutical formulations using a simplex lattice design."
- [110] M. C. Gohel, R. K. Parikh, P. Y. Aghara, S. A. Nagori, R. R. Delvadia, and M. R. Dabhi, "Application of Simplex Lattice Design and Desirability Function for the Formulation Development of Mouth Dissolving Film of Salbutamol Sulphate," 2009.
- [111] D. P. Lambrakist, "Experiments with Mixtures: A Generalization of the Simplex-lattice Design."
- [112] J. C. Cano-Franco and M. Álvarez-Láinez, "Effect of CeO₂ content in morphology and optoelectronic properties of TiO₂-CeO₂ nanoparticles in visible light organic degradation," Mater Sci Semicond Process, vol. 90, pp. 190–197, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.10.017.
- [113] R. B. P. Marcelino and C. C. Amorim, "Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption a review," Feb. 20, 2019, Springer Verlag. doi: 10.1007/s11356-018-3117-5.

ANEXO 1.

1.1 Ecuación de Scherrer

Cuando una red cristalina está libre de deformaciones y existe una estructura cristalina predominante se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer descrita de la siguiente forma:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta}$$

donde:

β ; es el tamaño promedio de cristal

k ; es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ ; es la longitud de onda de la radiación utilizada

θ ; posición del pico de difracción

$FWHM(S)$; es el ancho a la altura media del pico de difracción.

1.2 Cinética

Asumiendo una reacción es de pseudo primer orden y con base a las Ecuaciones 2-5 se calcularon los valores de k , ajustando estos parámetros a la ecuación de la recta obteniendo así el valor de la pendiente el cual corresponde al valor de k (Ecuación 7).

$$-\frac{d[C]}{dt} = k * [C] \quad 2$$

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{d[C]}{[C]} = -k \int_0^t dt \quad 3$$

$$\ln[C_t] - \ln[C_0] = -k * t \quad 4$$

Reordenando obtenemos:

$$\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = -k * t \quad 5$$

$$-\ln \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = k * t \quad 6$$

de forma

$$y = mx \quad 7$$

donde $m = k$

Para calcular el $t_{1/2}$ se utilizó la siguiente Ecuación

$$t_{1/2} = \ln(2)/k \quad 8$$

ANEXO 2

2.1. Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional	
Título de Tesis:	"OPTIMIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE 4-NITROFENOL MEDIANTE EL DISEÑO DE MEZCLAS DE ZnO, WO ₃ Y CeO ₂ "
Autora de la Tesis:	Alma Rosa Alejandro López
ORCID:	https://orcid.org/0009-0006-1412-4380
Resumen de la Tesis:	El presente trabajo reporta la síntesis y la optimización de catalizadores de ZnO, WO ₃ y CeO ₂ aplicando la técnica de diseño experimental. Se realizó la síntesis de los catalizadores por el método de estado sólido empleando como precursores nitrato de Cerio, nitrato de Zinc, metatungstano de amonio y como disolvente una mezcla de etanol: agua. Se adaptó el diseño de mezclas simplex-centroide y el método de superficie de respuesta para estudiar el efecto los óxidos en la degradación del 4-Nitrofenol. Todas las muestras se caracterizaron por DRX, FTIR, UV-Vis, PL. De acuerdo con los resultados el CeO ₂ inhibe la formación de otras estructuras cuando se encuentra en proporciones mayores al 15 %, sin embargo, también contribuye a la disminución de la recombinación del par e ⁻ /h ⁺ . Por su parte la disminución del band gap y la degradación del 4-NP se puede atribuir a los ZnO y WO ₃ esto con base a la información obtenida en los diagramas de contorno.

Palabras claves de la Tesis:	ZnO, WO ₃ , CeO ₂ , 4-Nitrofenol, Superficie de respuesta.
Referencias citadas:	<p>[1] A. de las M. Grijalva Endara, M. E. Jiménez Heinert, and H. X. Ponce Solórzano, "Contaminación del agua y aire por agentes químicos," <i>Recimundo</i>, vol. 4, no. 4, pp. 79–93, Oct. 2020, doi: 10.26820/recimundo/4. (4).octubre.2020.79-93.</p> <p>[2] A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS," <i>Appl Catal B</i>, vol. 144, pp. 507–513, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.030.</p> <p>[3] Y. Xue, Q. Chang, X. Hu, J. Cai, and H. Yang, "A simple strategy for selective photocatalysis degradation of organic dyes through selective adsorption enrichment by using a complex film of CdS and carboxymethyl starch," <i>J Environ Manage</i>, vol. 274, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111184.</p> <p>[4] A. M. Mostafa and A. A. Menazea, "Polyvinyl Alcohol/Silver nanoparticles film prepared via pulsed laser ablation: An eco-friendly nano-catalyst for 4-nitrophenol degradation," <i>J Mol Struct</i>, vol. 1212, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128125.</p> <p>[5] S. Chen, Y. Hu, S. Meng, and X. Fu, "Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃," <i>Appl Catal B</i>, vol. 150–151, pp. 564–573, May 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.12.053.</p> <p>[6] UN-Water, "Water Quality and Wastewater." Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: https://www.unwater.org/water-facts/quality-and-wastewater</p> <p>[7] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, "Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO₂ en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa," <i>Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología</i>, vol. 14, no. 26, pp. 1–23, Oct. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646.</p> <p>[8] B. K. Shukla, M. K. Gautam, S. Rawat, H. Bhandari, J. Singh, and S. Garg, "A sustainable approach for the removal of toxic 4-nitrophenol in the presence of H₂O₂ using visible light active Bi₂MoO₆ nanomaterial synthesized via continuous flow method," <i>Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis</i>, vol. 136, no. 3, pp. 1737–1755, Apr. 2023, doi: 10.1007/s11144-023-02402-2.</p> <p>[9] T. K. Das and N. Ch. Das, "Advances on catalytic reduction of 4-nitrophenol by nanostructured materials as benchmark reaction," <i>Int Nano Lett</i>, vol. 12, no. 3, pp. 223–242, Sep. 2022, doi: 10.1007/s40089-021-00362-w.</p>

- [10] K. Lakshmi, R. Jayashri, and K. Kadirvelu, "Photoreduction of 4-nitrophenol catalysed by carbon quantum dots embedded cerium oxide nanocomposite," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 32, p. 2140, Nov. 2023, doi: 10.1007/s10854-023-11568-3.
- [11] M. Kamali, T. M. Aminabhavi, M. E. V. Costa, S. Ul Islam, L. Appels, and R. Dewil, "Heterogeneous Advanced Oxidation Processes (HE-AOPs) for the Removal of Pharmaceutically Active Compounds—Pros and Cons," in *Green Energy and Technology*, Springer, Cham, 2023, pp. 211–239. doi: 10.1007/978-3-031-20806-5_11.
- [12] G. Lama, J. Meijide, A. Sanromán, and M. Pazos, "Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Current Approaches for Wastewater Treatment," *Catalysts*, vol. 12, no. 3, p. 344, Mar. 2022, doi: 10.3390/catal12030344.
- [13] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [14] P. S. Basavarajappa, S. B. Patil, N. Ganganagappa, K. R. Reddy, A. V. Raghunath, and C. V. Reddy, "Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7764–7778, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.241.
- [15] D. M. Sandoval, S. Gaona, and A. Caneiro, "Síntesis y caracterización de hexaferrita de bario por el método de combustión," Argentina, Mar. 2008. [Online]. Available: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html
- [16] R. K. Tamrakar, D. P. Bisen, K. Upadhyay, and N. Bramhe, "Down-conversion luminescence property of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped Gd₂O₃ crystals prepared by combustion synthesis and solid state reaction method," *Superlattices Microstruct*, vol. 81, pp. 34–48, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.01.010.
- [17] N. J. Solarte, A. E. Ramírez, C. F. Villaquirán, L. Tirado-Mejía, and S. Gaona, "Síntesis de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio por los métodos pechini y combustión synthesis of strontium hexaferrite powders by pechini and combustion techniques," *Rev. LatinAm. Metal. Mat*, vol. 35, no. 2, pp. 276–284, 2015, [Online]. Available: www.rlmm.org
- [18] E. Andrés, C. Miranda, O. Jaime, and R. Baena, "Manufacture of Inorganic Pigments for Ceramic Industry using the Alternative Solution Combustion Synthesis," *Scientia et Technica*, vol. 20, no. 3, pp. 234–239, 2015, doi: doi.org/10.22517/23447214.10021.

- [19] Á. E. García-Domínguez et al., "Urea assisted synthesis of TiO_2 - CeO_2 composites for photocatalytic acetaminophen degradation via simplex-centroid mixture design," *Results in Engineering*, vol. 14, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100443.
- [20] X. Y. Hu, K. Zhou, B. Y. Chen, and C. T. Chang, "Graphene/ TiO_2 /ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: Mechanism and biotoxicity," *Appl Surf Sci*, vol. 362, pp. 329–334, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.192.
- [21] J. A. Cornell, *Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data*. Wiley, 2002.
- [22] S. Karimifard and M. R. Alavi Moghaddam, "Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review," Nov. 01, 2018, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.355.
- [23] C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, Reverte, S.A., vol. 3^{era}. España: 2012, 2012.
- [24] N. Abidi, *FTIR Microspectroscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-84426-4.
- [25] S. Görög, *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis*, CRC Press. 1995, 2018.
- [26] R. M. Penner, "Hybrid electrochemical/chemical synthesis of quantum dots," *Acc Chem Res*, vol. 33, no. 2, pp. 78–86, 2000, doi: 10.1021/ar9702839.
- [27] M. Thommes et al., "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [28] J. Zia, E. S. Aazam, and U. Riaz, "Facile synthesis of MnO_2 nanorods and ZnMn_2O_4 nanohexagons: A comparison of microwave-assisted catalytic activity against 4-nitrophenol degradation," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 9709–9719, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.048.
- [29] M. Khairy, E. M. Naguib, and M. M. Mohamed, "Enhancement of Photocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of 4-nitrophenol by ZnO /Graphene Oxide and ZnO /Carbon Nanotube Nanocomposites," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 396, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112507.
- [30] X. Liu, L. Zhao, H. Lai, S. Li, and Z. Yi, "Efficient photocatalytic degradation of 4-nitrophenol over graphene modified TiO_2 ," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 9, pp. 2417–2424, Sep. 2017, doi: 10.1002/jctb.5251.

- [31] U. A. Sánchez et al., "One-Pot Synthesis of W-TiO₂/SiO₂ catalysts for the photodegradation of p -nitrophenol," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/5748586.
- [32] S. Pandey et al., "Photocatalytic degradation of noxious p-nitrophenol using hydrothermally synthesized stannous and zinc oxide catalysts," *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 133, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.pce.2023.103512.
- [33] V. Yadav, P. Verma, H. Sharma, S. Tripathy, and V. K. Saini, "Photodegradation of 4-nitrophenol over B-doped TiO₂ nanostructure: effect of dopant concentration, kinetics, and mechanism," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 10, pp. 10966–10980, Apr. 2020, doi: 10.1007/s11356-019-06674-x.
- [34] A. Verma, D. P. Jaihindh, and Y. P. Fu, "Photocatalytic 4-nitrophenol degradation and oxygen evolution reaction in CuO/g-C₃N₄ composites prepared by deep eutectic solvent-assisted chlorine doping," *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 24, pp. 8594–8610, 2019, doi: 10.1039/c9dt01046g.
- [35] B. S. Mohan, K. Ravi, R. B. Anjaneyulu, G. S. Sree, and K. Basavaiah, "Fe₂O₃/RGO nanocomposite photocatalyst: Effective degradation of 4-Nitrophenol," *Physica B Condens Matter*, vol. 553, pp. 190–194, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.physb.2018.10.033.
- [36] J.-M. Hwang, J.-W. Bae, W.-J. Lee, and W.-S. Kwon, "Effect of 4-nonylphenol (4-NP) on sperm function: Insights into the PI3K/PDK1/AKT signaling pathway during capacitation," *Reproductive Toxicology*, vol. 124, p. 108545, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.reprotox.2024.108545.
- [37] S.-H. Jeong, J.-H. Jang, H.-Y. Cho, and Y.-B. Lee, "Human risk assessment of 4-n-nonylphenol (4-n-NP) using physiologically based pharmacokinetic (PBPK) modeling: analysis of gender exposure differences and application to exposure analysis related to large exposure variability in population," *Arch Toxicol*, vol. 96, no. 10, pp. 2687–2715, Oct. 2022, doi: 10.1007/s00204-022-03328-9.
- [38] K. M. Anaya Castillejos, "Actividad fotocatalítica de una heteroestructura de tio₂/sno₂:f/sustrato en una solución de azul de metileno," Tesis, Universidad tecnológica de mixteca, Oaxaca, 2012. doi: 10.1016/j.reprotox.2024.108545.
- [39] M. A. Borysiewicz, "ZnO as a functional material, a review," *Crystals (Basel)*, vol. 9, no. 10, Oct. 2019, doi: 10.3390/cryst9100505.
- [40] K. Singh, Nancy, H. Kaur, P. K. Sharma, G. Singh, and J. Singh, "ZnO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis

- and antimicrobial applications," *Chemosphere*, vol. 313, p. 137322, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137322.
- [41] Y. Lara López, "Síntesis y evaluación de un composito carbón-TiO₂-CeO₂ para la fotodegradación de fenol," Instituto tecnológico de Toluca, Estado de México, 2016.
- [42] Y. Ji et al., "CeO₂ Nanocrystal Decorated TiO₂ Nanobelt with Enhanced Photocatalytic Performance," *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 21, no. 4, pp. 2647–2652, Apr. 2021, doi: 10.1166/jnn.2021.19103.
- [43] D. Vishal et al., "An overview on WO₃ based photocatalyst for environmental remediation," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 1, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.105018.
- [44] S. Dursun, S. N. Koyuncu, İ. C. Kaya, G. G. Kaya, V. Kalem, and H. Akyildiz, "Production of CuO–WO₃ hybrids and their dye removal capacity/performance from wastewater by adsorption/photocatalysis," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101390.
- [45] S. Yadav, N. Rani, and K. Saini, "Coupling ZnO with CuO for efficient organic pollutant removal," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, no. 28, pp. 71984–72008, Nov. 2022, doi: 10.1007/s11356-022-24139-6.
- [46] A. S. Mukasyan, P. Epstein, and P. Dinka, "Solution combustion synthesis of nanomaterials," *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, II, pp. 1789–1795, 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.052.
- [47] C. J. Shih, Y. J. Chen, and M. H. Hon, "Synthesis and crystal kinetics of cerium oxide nanocrystallites prepared by coprecipitation process," *Mater Chem Phys*, vol. 121, no. 1–2, pp. 99–102, May 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.01.001.
- [48] S. Jin, G. Bang, L. Liu, and C. H. Lee, "Synthesis of mesoporous MgO–CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 288, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109587.
- [49] C. Peng, H. C. Liu, M. Wu, L. Han, and Z. Wang, "A sensitive electrochemical sensor for detection of methyltestosterone as a doping agent in sports by CeO₂/CNTs nanocomposite," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 2, pp. 25–30, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.01.014.
- [50] J. C. Salazar, M. A. Llano, and J. D. Urresta, "Síntesis y caracterización de los sistemas ácidos WO₃/ZrO₂ y WO₃/TiO₂ aplicados en la hidratación de etileno a etanol," *Revista ION*, vol. 30, no. 2, pp. 43–54, May 2018, doi: 10.18273/revion.v30n2-2017004.

- [51] S. Karthikeyan, M. Selvapandiyan, P. Sasikumar, M. Parthibavaraman, S. Nithiyanantham, and V. T. Srisuvetha, "Investigation on the properties of vanadium doping WO_3 nanostructures by hydrothermal method," *Mater Sci Energy Technol*, vol. 5, pp. 411–415, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.mset.2022.10.002.
- [52] T. K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H. C. Swart, C. W. Swart, and R. E. Kroon, "Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 261, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.mseb.2020.114780.
- [53] Y. Xu and T. Chen, "Development of nanostructured based ZnO@WO_3 photocatalyst and its photocatalytic and electrochemical properties: Degradation of Rhodamine B," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 4, p. 100055, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ijoes.2023.100055.
- [54] Q. Meng et al., "Solvothermal synthesis of dual-porous $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ composite and its enhanced acetone sensing performance," *Ceram Int*, vol. 45, no. 3, pp. 4103–4107, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.239.
- [55] B. G. Mishra and G. R. Rao, "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of $\text{CeO}_2\text{-ZnO}$ composite oxide catalysts," *J Mol Catal A Chem*, vol. 243, no. 2, pp. 204–213, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.048.
- [56] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, and Y. Su, "Ionic liquid-templated synthesis of mesoporous $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ nanoparticles and their enhanced photocatalytic activities under UV or visible light," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 223, no. 2–3, pp. 157–164, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jphotochem.2011.06.014.
- [57] A. Bahadoran et al., "Novel S-scheme WO_3/CeO_2 heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of sulfamerazine under visible light irradiation," *Appl Surf Sci*, vol. 568, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150957.
- [58] P. Kumar, S. Verma, N. Č. Korošin, B. Žener, and U. L. Štangar, "Increasing the photocatalytic efficiency of ZnWO_4 by synthesizing a $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZnWO}_4$ composite photocatalyst," *Catal Today*, vol. 397–399, pp. 278–285, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.09.012.
- [59] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. F. Glein, G. Mü, and F. Jermann, "Conversion of Colloidal ZnO-WO_3 Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing ZnWO_4 Xerogels and Films," 1998.
- [60] X. Wu, S. Liu, D. Weng, and F. Lin, "Textural-structural properties and soot oxidation activity of $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ mixed oxides," *Catal*

Commun, vol. 12, no. 5, pp. 345–348, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2010.10.019.

[61] Y. She, L. Li, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, and K. Wei, "Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts," *Journal of Rare Earths*, vol. 27, no. 3, pp. 411–417, 2009, doi: 10.1016/S1002-0721(08)60262-8.

[62] C. Castañeda, I. Alvarado, J. J. Martínez, M. H. Brijaldo, F. B. Passos, and H. Rojas, "Enhanced photocatalytic reduction of 4-nitrophenol over Ir/CeO₂ photocatalysts under UV irradiation," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 94, no. 8, pp. 2630–2639, Aug. 2019, doi: 10.1002/jctb.6072.

[63] G. Wang, Q. Mu, T. Chen, and Y. Wang, "Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature," *J Alloys Compd*, vol. 493, no. 1–2, pp. 202–207, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.12.053.

[64] G. Jayakumar, A. A. Irudayaraj, and A. D. Raj, "Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC–CeO₂) nanocomposite," *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 125, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-3044-4.

[65] Z. A. M. Alaizeri, H. A. Alhadlaq, S. Aldawood, M. J. Akhtar, and M. Ahamed, "Bi₂O₃-Doped WO₃ nanoparticles decorated on rGO sheets: simple synthesis, characterization, photocatalytic performance, and selective cytotoxicity toward human cancer cells," *ACS Omega*, vol. 8, no. 28, pp. 25020–25033, Jul. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c01644.

[66] R. Zamiri et al., "Far-infrared optical constants of ZnO and ZnO/Ag nanostructures," *RSC Adv*, vol. 4, no. 40, pp. 20902–20908, 2014, doi: 10.1039/c4ra01563k.

[67] X. Zhao, W. Yao, Y. Wu, S. Zhang, H. Yang, and Y. Zhu, "Fabrication and photoelectrochemical properties of porous ZnWO₄ film," *J Solid State Chem*, vol. 179, no. 8, pp. 2562–2570, Aug. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.05.004.

[68] A. Aboukais et al., "A comparative study of Cu, Ag and Au doped CeO₂ in the total oxidation of volatile organic compounds (VOCs)," *Mater Chem Phys*, vol. 177, pp. 570–576, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.072.

[69] X. Zhang, L. Zhou, X. Tu, and F. Hu, "Hydrothermal synthesis of ZnO Crystals: Diverse morphologies and characterization of the photocatalytic properties," *Polyhedron*, vol. 246, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.poly.2023.116668.

[70] Z. Wu, X. Chen, X. Liu, X. Yang, and Y. Yang, "A Ternary Magnetic Recyclable ZnO/Fe₃O₄/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst for Efficient Photodegradation of Monoazo Dye,"

- Nanoscale Res Lett, vol. 14, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2974-2.
- [71] I. M. Szilágyi et al., "WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition," *J Catal*, vol. 294, pp. 119–127, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.jcat.2012.07.013.
- [72] Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin, and H. M. Cheng, "Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 14, pp. 6746–6751, Apr. 2012, doi: 10.1039/c2jm16178h.
- [73] S. Adhikari, K. Sarath Chandra, D. H. Kim, G. Madras, and D. Sarkar, "Understanding the morphological effects of WO₃ photocatalysts for the degradation of organic pollutants," *Advanced Powder Technology*, vol. 29, no. 7, pp. 1591–1600, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.03.024.
- [74] X. Zeng, J. Yang, L. Shi, L. Li, and M. Gao, "Synthesis of multi-shelled ZnO hollow microspheres and their improved photocatalytic activity," *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, no. 1, Dec. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-468.
- [75] D. B. Bankar et al., "Facile synthesis of nanostructured Ni-Co/ZnO material: An efficient and inexpensive catalyst for Heck reactions under ligand-free conditions," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 9005–9018, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.10.023.
- [76] C. F. Tseng and W. Y. Hsu, "Sol-gel derived ZnO-CeO₂ thin films on glass substrate," in *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., Oct. 2013, pp. 44–47. doi: 10.1016/j.tsf.2013.05.008.
- [77] B. G. Mishra and G. R. Rao, "Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO₂-ZnO composite oxide catalysts," *J Mol Catal A Chem*, vol. 243, no. 2, pp. 204–213, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.048.
- [78] D. He, L. Wang, D. Xu, J. Zhai, D. Wang, and T. Xie, "Investigation of photocatalytic activities over Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite under UV light and its photoinduced charge transfer properties," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3167–3171, Aug. 2011, doi: 10.1021/am200664y.
- [79] Z. Liu, J. Xu, Q. Liang, Y. Li, and H. Yu, "CoS/ZnWO₄ composite with band gap matching: simple impregnation synthesis, efficient dye sensitization system for hydrogen production," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 22, no. 5, May 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04857-z.
- [80] G. Jayamani and M. Shanthi, "An efficient nanocomposite CdS-ZnWO₄ for the degradation of Naphthol Green B dye under UV-A light illumination," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 22, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100452.

- [81] F. Meng, L. Wang, and J. Cui, "Controllable synthesis and optical properties of nano-CeO₂ via a facile hydrothermal route," *J Alloys Compd*, vol. 556, pp. 102–108, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.12.096.
- [82] Y. Jin et al., "Photoluminescence spectra of point defects in semiconductors: Validation of first-principles calculations," *Phys Rev Mater*, vol. 5, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.5.084603.
- [83] K. K. Babitha, K. P. Priyanka, A. Sreedevi, S. Ganesh, and T. Varghese, "Effect of 8 MeV electron beam irradiation on the structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles," *Mater Charact*, vol. 98, pp. 222–227, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.004.
- [84] M. E. Khan, M. M. Khan, and M. H. Cho, "Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures," *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-06139-6.
- [85] M. Petruleviciene et al., "Tuning the photo-luminescence properties of WO₃ layers by the adjustment of layer formation conditions," *Materials*, vol. 13, no. 12, pp. 1–14, Jun. 2020, doi: 10.3390/ma13122814.
- [86] X. Ai, S. Yan, C. Lin, K. Lu, Y. Chen, and L. Ma, "Facile Fabrication of Highly Active CeO₂@ZnO Nanoheterojunction Photocatalysts," *Nanomaterials*, vol. 13, no. 8, Apr. 2023, doi: 10.3390/nano13081371.
- [87] Z. Jiang, W. Chen, L. Jin, F. Cui, Z. Song, and C. Zhu, "High performance acetylene sensor with heterostructure based on WO₃ nanolamellae/reduced graphene oxide (rGO) nanosheets operating at low temperature," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, Nov. 2018, doi: 10.3390/nano8110909.
- [88] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, "Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications," *Adv Funct Mater*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, Jun. 2011, doi: 10.1002/adfm.201002477.
- [89] A. Krishnan and M. Chandran, "Fabrication and evaluation of CeO₂-Fe₂O₃ mixed oxide for hydrogen evolution by photo water splitting reaction under visible light irradiation," 2019. [Online]. Available: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings2214-7853
- [90] K. Charipar, H. Kim, A. Piqué, and N. Charipar, "ZnO nanoparticle/graphene hybrid photodetectors via laser fragmentation in liquid," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–12, Sep. 2020, doi: 10.3390/nano10091648.

- [91] H. Kaffelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, "EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 86, no. 1, Jul. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.014113.
- [92] H. M. Hussein, "Photosensitive analysis of spin coated Cu doped ZnO thin film synthesized by hydrothermal method," *Results in Optics*, vol. 13, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.rio.2023.100543.
- [93] E. D. Sherly, J. J. Vijaya, and L. J. Kennedy, "Effect of CeO₂ coupling on the structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticle," *J Mol Struct*, vol. 1099, pp. 114–125, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.05.057.
- [94] X. Jiang et al., "Synthesis of ZnWO₄ nano-particles by a molten salt method," *Mater Lett*, vol. 61, no. 23–24, pp. 4595–4598, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2007.02.058.
- [95] M. Itoh, T. Katagiri, T. Aoki, and M. Fujita, "Photo-stimulated luminescence and photo-induced infrared absorption in ZnWO₄," *Radiat Meas*, vol. 42, no. 4–5, pp. 545–548, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.radmeas.2007.01.049.
- [96] R. P. Jia, G. X. Zhang, Q. S. Wu, and Y. P. Ding, "ZnWO₄-TiO₂ composite nanofilms: Preparation, morphology, structure and photoluminescent enhancement," *Mater Lett*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1793–1797, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.134.
- [97] Á. E. García-Domínguez et al., "Urea assisted synthesis of TiO₂-CeO₂ composites for photocatalytic acetaminophen degradation via simplex-centroid mixture design," *Results in Engineering*, vol. 14, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100443.
- [98] Z. Sheng, D. Ma, Q. He, K. Wu, and L. Yang, "Mechanism of photocatalytic toluene oxidation with ZnWO₄: A combined experimental and theoretical investigation," *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 20, pp. 5692–5697, 2019, doi: 10.1039/c9cy01388a.
- [99] G. Huang, C. Zhang, and Y. Zhu, "ZnWO₄ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants," *J Alloys Compd*, vol. 432, no. 1–2, pp. 269–276, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.109.
- [100] T. V. Sagar, D. Padmakar, N. Lingaiah, and P. S. Sai Prasad, "Influence of Solid Solution Formation on the Activity of CeO₂ Supported Ni-Cu Mixed Oxide Catalysts in Dry Reforming of Methane," *Catal Letters*, vol. 149, no. 9, pp. 2597–2606, Sep. 2019, doi: 10.1007/s10562-019-02801-y.
- [101] R. Mueen, A. Morlando, H. Qutaish, M. Lerch, Z. Cheng, and K. Konstantinov, "ZnO/CeO₂ nanocomposite with low photocatalytic activity as efficient UV filters," *J Mater Sci*, vol.

- 55, no. 16, pp. 6834–6847, Jun. 2020, doi: 10.1007/s10853-020-04493-x.
- [102] H. J. Lunk and H. Hartl, "Discovery, properties and applications of tungsten and its inorganic compounds," *ChemTexts*, vol. 5, no. 3, Sep. 2019, doi: 10.1007/s40828-019-0088-1.
- [103] S. M. M Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H. N. M. E. Mahmud, and M. N. Daud, "Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method," *Chem Cent J*, vol. 7, no. 1, May 2013, doi: 10.1186/1752-153X-7-80.
- [104] D. Nugroho, A. Thinthasit, K. Wannakan, R. Surya, S. Nanan, and R. Benchawattananon, "Well-synthesized carbon dots from flower of *Cassia fistula* and its hydrothermally grown heterojunction photocatalyst with zinc oxide (CDs@ZnO-H400) for photocatalytic degradation of ciprofloxacin and paracetamol," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 17, no. 9, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.arabjc.2024.105931.
- [105] X. Tao, L. Shao, R. Wang, H. Xiang, and B. Li, "Synthesis of BiVO₄ nanoflakes decorated with AuPd nanoparticles as selective oxidation photocatalysts," *J Colloid Interface Sci*, vol. 541, pp. 300–311, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.01.108.
- [106] Y. Dai et al., "High photocatalytic degradation efficiency of oxytetracycline hydrochloride over Ag/AgCl/BiVO₄ plasmonic photocatalyst," *Solid State Sci*, vol. 96, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105946.
- [107] N. Kang, D. Xu, and W. Shi, "Synthesis plasmonic Bi/BiVO₄ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline (TC)," *Chin J Chem Eng*, vol. 27, no. 12, pp. 3053–3059, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cjche.2019.05.008.
- [108] R. Fatima et al., "Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems," Sep. 10, 2019, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.292.
- [109] R. Huisman, H. V Van Kamp, J. W. Weyland, D. A. Doornbos, G. K. Bolhuis, and C. F. Lerk, "Development and optimization of pharmaceutical formulations using a simplex lattice design."
- [110] M. C. Gohel, R. K. Parikh, P. Y. Aghara, S. A. Nagori, R. R. Delvadia, and M. R. Dabhi, "Application of Simplex Lattice Design and Desirability Function for the Formulation Development of Mouth Dissolving Film of Salbutamol Sulphate," 2009.
- [111] D. P. Lambrakist, "Experiments with Mixtures: A Generalization of the Simplex-lattice Design."
- [112] J. C. Cano-Franco and M. Álvarez-Láinez, "Effect of CeO₂ content in morphology and optoelectronic properties of TiO₂-

	<p>CeO₂ nanoparticles in visible light organic degradation," Mater Sci Semicond Process, vol. 90, pp. 190–197, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.10.017.</p> <p>[113] R. B. P. Marcelino and C. C. Amorim, "Towards visible-light photocatalysis for environmental applications: band-gap engineering versus photons absorption a review," Feb. 20, 2019, Springer Verlag. doi: 10.1007/s11356-018-3117-5.</p>
--	---

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.