



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS



**SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS
PROPORCIONES MÁSCAS DEL SISTEMA
TERNARIO $\text{TiO}_2 \backslash \text{CeO}_2 \backslash \text{C-N}$ PARA LA
FOTODEGRADACIÓN DE PARACETAMOL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA

ÁNGEL EMILIO GARCÍA DOMÍNGUEZ

DIRECTOR

DR. ADRIÁN CERVANTES URIBE

Cunduacán, Tab.

Octubre 2021



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

Cunduacán, Tabasco; a 06 de octubre de 2021.

**C. ÁNGEL EMILIO GARCÍA DOMÍNGUEZ
PASANTE DE LA LIC. EN QUÍMICA
P R E S E N T E**

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPORCIONES MÁSCAS DEL SISTEMA TERNARIO $\text{TiO}_2\backslash\text{CeO}_2\backslash\text{C-N}$ PARA LA FOTODEGRADACIÓN DEL PARACETAMOL"** bajo la modalidad de titulación por **TESIS**, en virtud de que reúne los requisitos para el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente.

Sin otro particular, reciba usted un cordial saludo.

ATENTAMENTE

**DR. GERARDO DELGADILLO PIÑÓN
DIRECTOR**



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p. Pasante.
C.c.p. Archivo.

Miembro CUMEX desde 2008

**Consortio de
Universidades
Mexicanas**

CONSEJO DE COORDINACIÓN DE LAS UNIVERSIDADES MEXICANAS

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

UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **"SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPORCIONES MÁNICAS DEL SISTEMA TERNARIO $\text{TiO}_2 \backslash \text{CeO}_2 \backslash \text{C-N}$ PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE PARACETAMOL"**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

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

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

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 17 días del mes de octubre del año 2021.

AUTORIZÓ



ÁNGEL EMILIO GARCÍA DOMÍNGUEZ
152A14011

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el Dr. Adrián Cervantes Uribe. Por la dedicación, compromiso, paciencia y consejos durante todo el proceso hasta llegar a la culminación del presente trabajo y por ser una maravillosa mezcla entre asesor, profesor y amigo. Una persona que no solo repercutió en el desarrollo académico, también en el personal y profesional.

Al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez. Por las enseñanzas, apoyo y amistad brindadas en la elaboración del presente trabajo. Si bien fue durante un breve periodo de tiempo su apoyo tuvo un peso significativo en el proyecto.

Todos los recursos fueron solventados por el proyecto PRODEP con clave UJAT-PTC-287.

DEDICATORIA

A mis padres. Por todo el sacrificio, esfuerzo, amor y conocimiento que me han brindado a lo largo de mi vida, lo que me ha convertido en lo que soy ahora. Un simple gracias no basta para pagarles lo que han hecho por mí.

A mis hermanas. Por brindarme un gran apoyo emocional en tiempos difíciles y siempre estar ahí para mí.

A mis amigos. Con quienes pese a no compartir lazos de sangre me han acompañado en las buenas y en las malas, compartiendo conocimientos, emociones e ideas que nos han hecho crecer como personas.

A mi novia. Una maravillosa persona que siempre ha estado a mi lado, brindándome un apoyo invaluable, con la cual he vivido historias inolvidables y me ha impulsado a ser una mejor persona.

A mis profesores. Por el tiempo y los conocimientos brindados, que me ayudaron a alcanzar mis objetivos durante mi educación superior.

A mis abuelos. Quienes siempre tuvieron grandes esperanzas de mí y me impulsaron a alcanzar mis metas.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
I: INTRODUCCIÓN.....	1
II: MARCO TEÓRICO.....	4
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 MOLECULA EN ESTUDIO (PARACETAMOL) Y SUS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.....	4
1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA.....	5
1.3 DEFINICIÓN E IMPLICACIONES DEL BAND GAP.....	6
1.4 METODO SOL-GEL Y SU FÍSICOQUÍMICA	6
1.5 OPTIMIZACIÓN DEL MATERIAL CON UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA	8
2. ANTECEDENTES	11
2.1 MATERIALES CON COMPOSICIONES Y/O FOTODEGRADACIONES SIMILARES.....	12
2.2 OPTIMIZACIONES CON SUPERFICIES DE RESPUESTA.....	15
III: OBJETIVOS.....	17
1. OBJETIVO GENERAL	17
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. HIPÓTESIS	17
3. JUSTIFICACIÓN	17
IV: MÉTODO EXPERIMENTAL.....	19
1. OPTIMIZACIÓN DEL MATERIAL.....	19
2. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS DE FOTOCATALIZADORES	20
3. CARACTERIZACIONES DE LOS MATERIALES FOTOCATALÍTICOS.....	20
3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	20
3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON EDS.....	21
3.3 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO	23
3.4 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).....	24
4. FOTODEGRADACIÓN.....	26
V: RESULTADOS.....	27
1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	27
2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	32

3. ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO	36
3.1 TIPO DE ISOTERMA E HISTÉRESIS	36
3.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO	39
4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	43
5. FOTODEGRADACIÓN.....	47
6. SUPERFICIE DE RESPUESTA.....	49
6.1 RSM SOBRE EL BAND-GAP.....	49
6.2 RSM DE LA FOTODEGRADACIÓN.....	50
VI: CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS	52
1. CONCLUSIÓN.....	52
2. PERSPECTIVAS.....	53
ANEXO - A	54
1. CÓMO LEER EL DIAGRAMA TERNARIO	54
2. ECUACION DE SCHERRER	55
ANEXO - B: CÁLCULOS.....	56
1. MASA (gr) DE LOS PRECURSORES EMPLEADOS.....	56
REFERENCIAS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de una molécula de acetaminofén o paracetamol.....	4
Figura 2. Proceso de formación del par electrón hueco en un material fotocatalítico y simultanea fotodegradación.....	5
Figura 3. Representación del método sol-gel y sus variables.....	8
Figura 4. Diagrama ternario con las zonas necesarias para recabar información experimental.....	19
Figura 5. (a) Clasificación IUPAC de los isothermas de fisisorción. (b) Clasificación IUPAC de los lazos de histéresis.....	23
Figura 6. Posibles rutas de fotodegradación del acetaminofén.....	26
Figura 7. XRD de los materiales puros, la gráfica A (azul) corresponde al CN, la B (rojo) al Ti, y la C (verde) al Ce.....	28
Figura 8. Espectro de XRD para los sistemas binarios.....	29
Figura 9. XRD pertenecientes a los materiales ternarios.....	31
Figura 10. Microscopías SEM de los materiales singulares y binarios.....	33
Figura 11. Microscopías SEM de los materiales ternarios.....	34
Figura 12. Isothermas de adsorción de los materiales puros y de los materiales binarios.....	37
Figura 13. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los materiales ternarios.....	38
Figura 14. Distribución de tamaño de poro por NLDFT de la Curva Límite de Adsorción (CLA) y la Curva Límite de Desorción (CLD) de las muestras CN(A), Ti (B), Ce (C), Ti-CN (D), CN-Ce (E), Ti-Ce (F), Ti16CN66Ce16 (G), Ti66CN16Ce16 (H), Ti16CN16Ce66 (I) y Ti33CN33Ce33 (J).....	41
Figura 15. Espectros de UV-vis de los materiales puros (A, B y C) y los binarios (D, E y F).....	43
Figura 16. Espectros de UV-vis de los materiales ternarios; Ti16CN66Ce16 (G), Ti66CN16Ce16 (H), Ti16CN16Ce66 (I) y Ti33CN33Ce33 (J).....	44
Figura 17. Degradación del acetaminofén.....	47
Figura 18. Conversión (%) de la fotodegradación.....	47
Figura 19. Constantes cinéticas.....	48

Figura 20. Diagramas de RSM (diagrama en la parte inferior) y contorno (parte superior) del E_g	49
Figura 21. Diagrama de contorno para el E_g , con líneas de seguimiento.....	49
Figura 22. Diagramas de RSM (diagrama en la parte inferior) y contorno (parte superior) del % de degradación.....	50
Figura 23. Diagrama de contorno del % de degradación, con líneas de seguimiento.....	51
Figura 1A. Ejemplo de una composición ternaria y su respectiva ubicación en un diagrama ternario.....	54
Figura 2A. Ejemplo de una composición binaria y su ubicación en un diagrama ternario.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Usos de las fuentes de agua potable de las que dispone el ser humano.....	1
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del paracetamol.....	4
Tabla 3. Tabla de los antecedentes relacionados al material que se busca sintetizar.....	12
Tabla 4. Composiciones porcentuales esperadas en cada material tras la síntesis, y el código asignado para darle seguimiento.....	19
Tabla 5. Distancias interplanares y tamaños de cristal de los materiales caracterizados mediante XRD.....	27
Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante EDS excluyendo las muestras puras, el %masa es una media de los datos recabados.....	35
Tabla 7. A partir de CLD y empujando la ecuación BET se calculó el área superficial (m^2/g).....	42
Tabla 8. Band-gap (E_g) de los materiales sintetizados.....	46
Tabla 1A. Ejemplo de la composición del sistema ternario visto en la Figura 1A.....	54
Tabla 2A. Ejemplo de la composición de un sistema binario visto en la Figura 2A.....	55
Tabla 1B. Peso molecular de los átomos y moléculas de relevancia.....	56
Tabla 2B. Significado de las abreviaciones empleadas en el documento.....	57

I: INTRODUCCIÓN

Las fuentes de agua potable de las que dispone el hombre solo representan el 3% del total contenida en el planeta tierra, debido a que el otro 97% corresponde al agua con altos contenidos de sal. De ese 3% de agua potable, estimada en 38 millones de km³, está distribuida en forma de lagos, ríos, vapor de agua, aguas subterráneas y glaciares, siendo estos últimos los que contienen el 75% de toda el agua potable. Cabe aclarar que no todas las fuentes de agua potable son explotables para el hombre, algunas por su ubicación geográfica, otras por los costes de obtención e incluso por su importancia para ciertos ecosistemas [1].

El agua potable es necesaria para múltiples actividades humanas, por ello la Comisión Nacional del Agua registra los usos, para lograr una administración más eficiente de un recurso tan indispensable, véase la **Tabla 1**.

Tabla 1. Usos de las fuentes de agua potable de las que dispone el ser humano.

USOS CONSUNTIVOS	USOS NO CONSUNTIVOS
Agrícolas	Hidroeléctricas
Abastecimiento publico	
Industrial	
Termoeléctricas	

La problemática surge a raíz de que las ya imitadas fuentes de agua sufren alteraciones por agentes nocivos, a los que se le conoce como contaminantes. Los principales agentes nocivos provienen de desechos: domésticos o urbanos, industriales, agrícolas y pluviales [1].

Para evitar los daños colaterales que puede ocasionar la presencia de aguas residuales (contaminadas) se han implementado técnicas para purificar el agua. Entre las más recurrentes se encuentra la sedimentación [2]. Sin embargo, este

método no siempre resulta eficaz, algunas sustancias como los medicamentos persisten en el medio a pesar del tratamiento convencional y son una fuente potencial de contaminantes peligrosos [3][4]. Cerca de 60 productos farmacéuticos han sido encontrados en medios acuosos, tales como analgésicos, antibióticos, etc. [5]. Esto se debe a que un remanente sin metabolizar es excretado alterando así, las propiedades de los mantos acuíferos [6]. Para disminuir esta creciente problemática sanitaria se han propuesto métodos químicos como:

- Degradación por microorganismos. Es poco eficaz debido a la gran sensibilidad que poseen con el medio, factores como el pH, temperatura, agentes tóxicos para los microorganismos, etc. [7].
- Adsorción con carbón activado. Pese a que es una técnica buena por su efectividad y costo, sin embargo, está impedida por las veces que se puede rehusar el material [8].
- Proceso de Oxidación Avanzada (AOP). Si bien es un método selectivo ante moléculas orgánicas (como los fármacos) es ineficiente cuando se trata de la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, ya que es necesario aumentar la concentración de agentes oxidantes [9].
- Fotocatálisis. Proceso relacionado al AOP, no obstante, la deficiencia de radicales $\bullet\text{OH}$ es menor debido a la constante producción del catalizador, hasta lograr una recombinación [10].

Para la matriz del material con fotoactividad (sensible a la luz) el óxido de titanio (TiO_2) es una excelente opción por sus propiedades [10]:

- ✓ ⁴ Es química y biológicamente inerte.
- ✓ No es toxico.
- ✓ Posee resistencia a la corrosión química y fotoquímica.
- ✓ Es abundante y barato.

A pesar de sus bondades, posee ciertas desventajas entre la cuales están: la recombinación, aglomeración, segregación y separación [11]. Por lo que se buscará mejorar esas desventajas mediante la adición de óxido de cerio (CeO_2), y la adición

de carbón y nitrógeno ($C - N$) preferiblemente en forma de nitruro de carbono grafitico ($g - C_3N_4$).

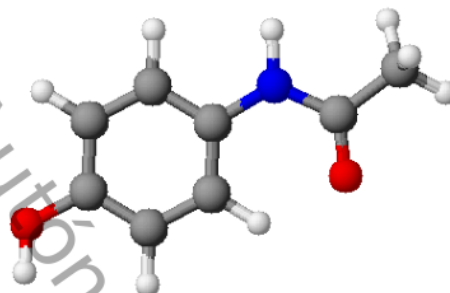
Debido a que se contemplan 3 variables dependientes para la síntesis del material, se propone el uso de una superficie de respuesta (RSM) con un diagrama ternario para optimizar las proporciones másicas de las 3 especies que lo integrarán, esto permitirá identificar y sintetizar una aproximación de la proporción que mejore ciertas características fisicoquímicas de material. Las características que se pueden optimizar en la fotocatalisis son la eficiencia cuántica, disminución de la velocidad de recombinación, formación de vacancias, band gap, etc.

II: MARCO TEÓRICO

1. MARCO TEÓRICO

1.1 MOLECULA EN ESTUDIO (PARACETAMOL) Y SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

El paracetamol fue descubierto en Alemania a finales del siglo XIX, pero comenzó a emplearse como analgésico hasta el siglo XX [12]. El medicamento conocido como paracetamol (acetaminofén o acetaminofeno) es un para-aminofenol ampliamente usado como analgésico y antipirético. Actúa impidiendo la síntesis de prostaglandinas, que es uno de los mediadores celulares que permite la sensación de dolor [13].



La molécula de paracetamol se puede ver esquematizada en la **Figura 1**,

Figura 1. Representación de una molécula de acetaminofén o paracetamol.

su fórmula es $C_8H_9NO_2$ y sus características fisicoquímicas se encuentran detalladas en la **Tabla 2**, su metabolización es hepática y se excreta vía renal por lo que cuando provoca daños a cuerpo suele ser en esas áreas. Se tiene conocimiento de que es uno de los compuestos que más se encuentran en efluentes

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del paracetamol.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Peso molecular	151.17g/mol
Densidad	1.263 g/cm ³
Punto de fusión	169°C
Solubilidad en agua	12.70 mg/mL (20°C)

acuáticos, siendo más ecotóxico que el ibuprofeno o la amoxicilina, su dosis letal media (CL_{50}) es aproximadamente de 62.3 mg/L [13][14].

1.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

En este trabajo se busca fotodegradar una molécula orgánica por medio de un material ternario optimizado el cual está compuesto por 3 especies con características estructurales y electrónicas distintas. Para comprender lo anterior es necesario establecer las bases conceptuales.

El fenómeno que aprovecha el material se conoce como fotocátalisis, la cual es una reacción catalizada por radiación solar. La fotodegradación es el decrecimiento estructural de un sustrato sobre la superficie de un material en la cual suceden procesos de oxidación. El mecanismo de acción consiste en 3 etapas: La generación de un par electrón-hueco (e^- y h^+) mediante la irradiación de fotones (cargas energéticas) sobre la superficie del material; posteriormente la separación y migración del e^- o h^+ del bulk a la superficie (o recombinación en el bulk); y finalmente la fotooxidación en la superficie del material [15]. La diferencia energética que necesita un e^- en la banda de valencia (VB) para saltar a la banda de conducción (CB) es denominado banda prohibida (E_g expresado en eV) [1], este fenómeno se esquematiza en la **Figura 2**.

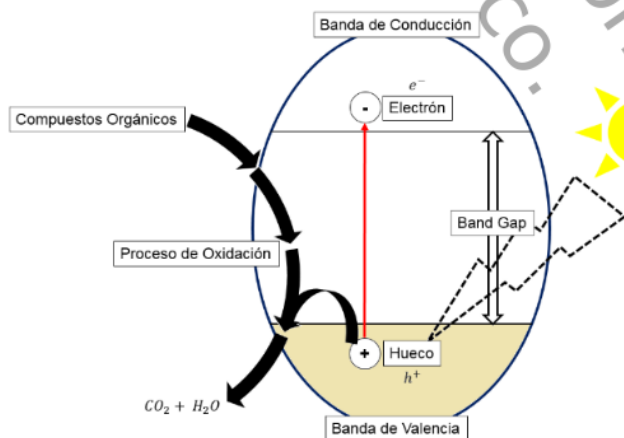


Figura 2. Proceso de formación del par electrón hueco en un material fotocatalítico y simultanea fotodegradación.

El resultado es la formación de radicales libres cerca de la superficie, estos reaccionan de manera espontánea con las moléculas orgánicas, simplificándolas [16].

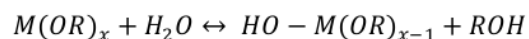
1.3 DEFINICIÓN E IMPLICACIONES DEL BAND GAP

Para que se formen las especies reactivas (la excitación del e^- y formación del h^+) se debe suministrar energía suficiente para superar la diferencia entre bandas mediante luz (véase **Figura 2**). El band gap (E_g) se define como la diferencia energética entre el orbital más bajo sin ocupar o CB y el orbital molecular ocupado más alto o VB ubicada entre los orbitales de las especies de carga contraria, tomando como punto de referencia al TiO_2 los orbitales d del Ti interactúan con los p del O y la diferencia energética entre estos orbitales es el band gap, el Ti es donde se forma el h^+ y el O donde se mueve el e^- excitado [15][17][18].

1.4 METODO SOL-GEL Y SU FISICOQUÍMICA

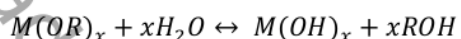
El método *sol-gel* es una técnica que se caracteriza por, primeramente, formar un coloide (1 nm -1 μ m) que permite un acercamiento entre las especies en solución debido a fuerzas atractivas, como las fuerzas de van der Waals y cargas superficiales, dicho coloide puede catalogarse en base a la naturaleza de sus componentes; es llamado “*sol*” si son partículas sólidas suspendidas en un líquido (en el presente trabajo se trabajará con esta composición); “*aerosol*” si la ⁵ **suspensión coloidal es de partículas en un gas; y una “emulsión” si son gotas de un líquido en otro líquido.** Gracias a las interacciones débiles entre especies estas pueden formar cadenas (polimerizarse) de las cuales se puede formar un material “*cerámico*” si se le da el tratamiento térmico adecuado, un material cerámico se puede definir como uno compuesto por sólidos inorgánicos no metálicos o metálicos y pueden tener una estructura cristalina definida o amorfa.

Este método se subdivide en 2, para sistemas orgánicos e inorgánicos, siendo el sistema orgánico el tema del presente trabajo, es más efectivo el uso de alcóxidos de metal con la fórmula general estructural $M(OR)_x$ que, en medio acuoso coloidal, se hidrolizan fácilmente de la forma:

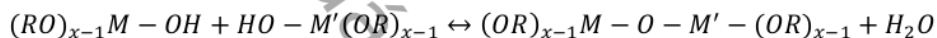


En la ecuación anterior el grupo R representa un grupo ligante, y por lo tanto la forma $\cdot OR$ es un grupo alcóxido con (compuesto por el ligando), y la especie ROH representa a un alcohol. Al estar inmerso en un alcohol (ROH) puede continuar su hidrolisis singular hasta que los metales estén rodeados de grupos OH o pueden unirse por enlaces con oxígeno a otras especies metálicas, y forma cadenas o anillos, ósea estructuras compuestas o polímeros (formados por monómeros):

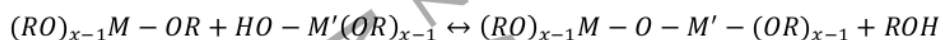
Hidrolisis total



Metales unidos por enlaces oxígeno (condensación)



o



El polímero formado está compuesto por cientos o miles de monómeros, esto es llamado macromolécula, posteriormente aparece un cambio en la apariencia de la solución y se vuelve un semisólido con abundante líquido (son 2 fases) a lo que se le conoce con el nombre de “gel”. La etapa en la que se forma el “gel” o “gelación” forma parte de algo denominado “umbral de percolación” (percolation threshold), que es cuando un solo “clúster” comienza a aparecer en la fase “sol” y se extiende por la misma (llamado clúster de expansión o spanning clúster). La formación de enlaces no para durante la gelación, ya que aún conserva propiedades de un líquido (limitado por los clústeres) que permiten la difusión e interacción de especies, incluso es posible que ocurra una disminución en el volumen del gel debido a la formación de enlaces llamado “sinéresis” (syneresis) [19].

Posteriormente el “gel” sufre una contracción en la estructura, ya sea por la sinéresis o por la eventual evaporación del solvente (que sucede a través de los poros del gel), a este paso se le conoce como secado (drying) y el resultado es llamado “xerogel”, para este punto los materiales suelen tener una estructura cristalina amorfa. El último paso del método sol-gel es un tratamiento térmico del

xerogel a altas temperaturas, dicho tratamiento suele elevar la cristalinidad del material, aunque no siempre ya que esto también depende de otros factores como la tensión a la que se sometió la estructura durante el secado, el tratamiento térmico (calcinación) también se suele realizar para sinterizar el material, en la **Figura 3** se representa el proceso del método sol-gel y sus variables. El producto final es llamado material cerámico como ya se mencionó con anterioridad [20][21].

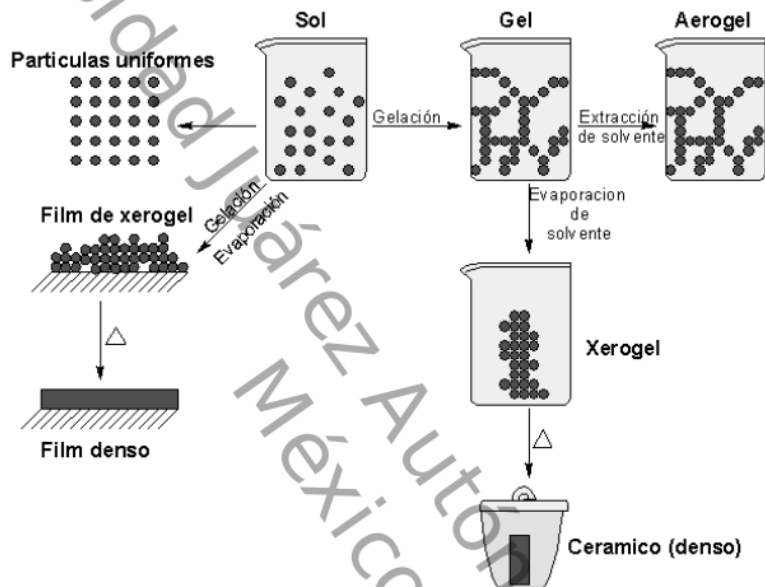


Figura 3. Representación del método sol-gel y sus variables.

1.5 OPTIMIZACIÓN DEL MATERIAL CON UNA SUPERFICIE DE RESPUESTA

Los resultados de realizar una mezcla de dos o más especies dependen en gran medida de las propiedades físicas y/o químicas, por lo tanto, el producto resultante de una combinación tendrá características completamente diferentes a los componentes individuales que la integran. Este fenómeno se puede comparar con situaciones comunes, tales como la preparación de un pastel, de un jugo de frutas o la mezcla de dos diferentes tipos de gasolinas. Tomando como ejemplo este último caso, se cuenta con una gasolina A (con rendimiento de 13 km/L) y una gasolina tipo B (con rendimiento de 7 km/L), si se mezclan las gasolinas A y B en relación

1:1, el rendimiento lógico esperado sería de 10 km/L o bien 20 km/L, sin embargo, esto dista de la realidad, ya que se podría tener un rendimiento alterno de 12 km/L, por lo que surge la problemática de ¿Cómo predecir las propiedades de una mezcla? La respuesta a esta pregunta es construir una superficie de respuesta (RSM). Además de predecir la respuesta de la muestra, se puede optimizar la proporción de la mezcla. Entonces, con base a lo anterior se empleará la superficie de respuesta para optimizar la fotoactividad a partir de las proporciones de 2 óxidos y el nitruro, dado que las variables son 3 la superficie de respuesta será llamada sistema ternario, esquematizándola con un diagrama ternario. La lectura o ubicación en diagramas ternarios se detalla en el **ANEXO - A**. Para el presente proyecto la respuesta será el band gap y porcentaje de degradación del contaminante (paracetamol/acetaminofén).

Los componentes seleccionados para la superficie de respuesta (sistema ternario) son: óxido de titanio, óxido de cerio y nitruro de carbono. En el caso del TiO_2 que es el semiconductor que más se emplea en la fotocatalisis, lo anterior porque no es tóxico y es relativamente inerte, en polvo el óxido de titanio tiene la ventaja de que con la metodología usada (sol-gel) aumenta la porosidad del material, sin embargo tiene una lista de desventajas en su aplicación, se aglomera restando área de contacto y su baja capacidad de rehúso [10]. El otro componente es el CeO_2 que posee una alta conductividad eléctrica y iónica, con buena estabilidad química y estructural a altas temperaturas, y principalmente puede contener un gran número de vacancias con oxígeno (que pueden favorecer la degradación) [22]. Y finalmente está el nitruro de carbono con el que se busca la optimización de las proporciones másicas del trióxido ⁴ para evitar la recombinación del par ⁶ electrón-hueco, mediante ⁵ la disminución de la energía necesaria para que el electrón pase de la banda de valencia a la de conducción ³ sea poca (diferencia de energía en la banda prohibida sea baja) [23]. Al emplear el método sol-gel se construye una red en medio acuoso, dicha red sirve como matriz para los materiales previstos ($TiO_2/CeO_2/g - C_3N_4$) [24].

Para construir la RSM se emplea un diseño de experimentos, el cual ¹ permite conocer parámetros óptimos en los cuales debe operar el proceso y/o las proporciones necesarias para garantizar las características de la variable de respuesta. También se puede identificar aquellos factores que producen un gran impacto en la variable de respuesta, así como aquellos que no son tan significativos, sin embargo, si se conocen y se mejoran es posible brindar mejor rendimiento. Con base en lo anterior, el diseño de experimentos permite al investigador conocer los ¹ factores que influyen en un proceso y así determinar con qué parámetros se debe ¹ de trabajar. Los diseños de experimentos se clasifican de acuerdo con la complejidad del problema. Algunos de ellos son el diseño factorial a dos niveles, diseño fraccionario, diseño factorial completo y diseño de mezclas [25]. De los diseños de experimentos mencionados anteriormente, el más utilizado es el diseño de mezclas y en particular en la fabricación de productos [26]. La elaboración de muchos productos se hace mediante la mezcla de dos o más componentes, las propiedades de estos típicamente dependen de las proporciones relativas de los componentes [27]. El diseño de experimentos por mezclas se utiliza para optimizar las proporciones de los elementos que integran el producto; con el uso de esta herramienta es posible identificar los parámetros adecuados. Con base en la ¹ revisión de literatura, se encontró que el diseño de experimentos por mezclas ha sido utilizado en diversas áreas de la industria, alimentaria, construcción, farmacéutica, entre otras.

2. ANTECEDENTES

Por medio de esta sección se busca presentar los trabajos previos que pueden ser empleados para tener una vista previa del material deseado, esto mediante la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..* En ella es posible observar la disminución de la recombinación, que es uno de los factores deseados, y además un acercamiento de la fotoactividad al espectro visible, esto quiere decir que el material puede aprovechar mejor la radiación UV e incluso aprovechar la luz solar, cabe resaltar que la mejor relación de fotoactividad y disminución de recombinación se observa en los dopajes con carbono.

Otra característica que se buscaba observar era la previa degradación de fármacos (particularmente analgésicos como paracetamol o ibuprofeno) esto para hacer una posterior comparativa con el material de $TiO_2/CeO_2/g - C_3N_4$.

2.1 MATERIALES CON COMPOSICIONES Y/O FOTODEGRADACIONES SIMILARES

Tabla 3. Tabla de los antecedentes relacionados al material que se busca sintetizar.

MATERIAL	SÍNTESIS	BAND GAP (EV)	IRRADIACIÓN	RECOMBINACIÓN*	MOLÉCULA	DEGRADACIÓN	REF.
TiO_2	Degussa	3.2	UVA/8W	-	Paracetamol	48%(5hrs)	[28]
TiO_2	Sol-Gel	3.2	UV/125W	+	Azul de Metileno	68%(20hrs)	[29]
CeO_2	Precipitación	3.2	UV/300W	-	Azul de Metileno	82.17%(2hrs)	[30]
CeO_2	Sol-Gel	2.81	Visible	-	Rodamida-B	19.8%(25min)	[31]
TiO_2 /g - C_3N_4	Hidrotermal	2.9	Visible/50W	-	Azul de Metileno	88%(3hrs)	[32]
$TiO_2/N - Dp$	Sol-Gel	3.18-2.28	UV	-	Tartrazina	15.45%(3hrs)	[33]

$TiO_2/N - Dp$	Mezcla Mecánica	3.18-2.20	Visible/Lampar a halógena 450W	-	Rodamida-B	97.26%(1hrs)	[34]
$TiO_2/C - Dp$	Polvos/Magnet rón	2.2	Visible/400mW	-	Azul de Metileno	90.9%(3hrs)	[35]
$TiO_2/C - N_{Co-dp}$	Peroxo-Gel	-	UV/13W	-	Paracetamol	70.39%(2hrs)	[36]
TiO_2/CeO_2	Molino de bola	2.91	UV/6W	-	Naranja de metilo	92.4%(3hrs)	[37]
$TiO_2/CeO_2/C_{dp}$	Pirolisis	-	UV/8W	-	Fenol	40%(4hrs)	[38]
$TiO_2/CeO_2/g - C_3N_4$	Sol-Gel	2.86	UV/6W	-	Tolueno	83.33%(3.33hrs)-	[39]
$g - C_3N_4/TiO_2/Fe_3O_4@SiO_2$	Sol-Gel	2.8	Visible/30W	-	Ibuprofeno	98%	[40]

*El signo "-" ausencia de recombinación, y "+" recombinación en el material

En la **Tabla 3** se identifica la versatilidad del TiO_2 para trabajar como agente fotoactivo, con el defecto de tener una recombinación relativamente rápida, hay otros casos en los que el titanio se mezcla con otros materiales como el silicio o el nitruro de carbono (que ha probado ser un factor que disminuye la recombinación y aumenta la eficiencia al degradar), sin embargo, estos casos no superan la gran fotoactividad del TiO_2 dopado con carbono, según Varnagiris et al [35]. La actividad del TiO_2 dopado con carbón estimula la actividad incluso bajo radiación en luz visible, obteniendo notables resultados al degradar compuestos orgánicos. Otro caso que favorece el dopaje del TiO_2 es con nitrógeno, dando resultados óptimos en la disminución del band gap (al igual que los casos de dopaje con carbono) y la estimulación del aprovechamiento de la luz. Un dato muy a tomar en cuenta es que los dopajes con carbono y nitrógeno han demostrado ser particularmente efectivos en dopajes menores al 3%.

El CeO_2 es un material fotoactivo incluso con luz visible, aunque con rendimientos no muy notables cuando se trata de moléculas algo complejas, a diferencia de otros compuestos orgánicos más simples como los son los colorantes. Los estudios al respecto han demostrado que la actividad del CeO_2 se debe entre otras cosas a su gran capacidad para almacenar grupos OH , que al ser estimulados se convierten en sitio oxidantes que ayudan a degradar moléculas orgánicas.

La capacidad de CeO_2 como almacenador de sitios oxidantes se ha observado aún más en los trabajos que combinan CeO_2-TiO_2 , aunque sigue sin ser lo suficientemente activo en el espectro visible. Otro punto importante que se debe mencionar es el efecto contraproducente del CeO_2 , el cual a concentraciones másicas superiores al 20% inhibe la actividad fotocatalítica de las especies con las que se encuentra.

Un caso muy particular al mencionar en los antecedentes es el trabajo de Muñoz-Bautista et al [39]. Trabajó un sistema de $TiO_2/CeO_2/g-C_3N_4$, que fue sintetizado mediante sol-gel, sin embargo, en este trabajo la fotoactividad probó no ser muy buena, en resumen, la pobre actividad de este sistema se pudo deber a las altas concentraciones de CeO_2 empleadas, a diferencia del presente trabajo, en

donde se busca alcanzar un valor óptimo de las proporciones másicas. Por lo tanto, se puede intuir que la proporción con el menor band gap y la mejor actividad no será aquella con alto contenido de CeO_2 .

Otro ejemplo de un sistema similar al propuesto es visto en el trabajo de Lara López et al. [38], en donde se evaluaron distintas proporciones de una combinación $TiO_2/CeO_2/C_{Dp}$ sintetizado mediante pirolisis, cabe aclarar que si bien se evaluaron distintas proporciones estas no fueron optimizadas mediante una superficie de respuesta (diagrama ternario), y la fuente que aportó el carbono como dopaje (C_{Dp}) es de dudosa calidad.

Finalmente, la razón por la cual en esta tabla se evalúa la actividad fotocatalítica por medio de moléculas orgánicas como los colorantes (azul de metileno, naranja de metilo y rodamina-b) es por la abundancia de dichos temas, en otros trabajos se evalúa la actividad catalítica del TiO_2 al degradar paracetamol, pero ha demostrado tener un rendimiento bajo en comparación [36], al igual que el caso de degradación de ibuprofeno (otro analgésico) [40], estos bajos rendimientos se podrían explicar por la complejidad de dichas moléculas.

2.2 OPTIMIZACIONES CON SUPERFICIES DE RESPUESTA

En torno a este tema hay, relativamente, pocos ejemplos relacionados a superficies de respuesta, y aun menos ejemplos en los que el objetivo sea la degradación y el material sea similar al propuesto en este trabajo. Se detallarán 2 trabajos relacionados a superficie de respuesta empleados en catálisis, cabe aclarar que se buscará sobre todo el énfasis en la optimización y no en la degradación misma.

En el primer caso [41], se empleó el método de superficie de respuesta (RSM) y diseño estadístico de experimentos, para el diseño de la superficie de respuesta se utilizó el de Box-Behnken que es un modelo de superficie de respuesta esférica y giratoria, en donde se incluye un punto central y puntos medios en las esquinas (las esquinas están circunscritas sobre la esfera), para ese caso se experimentaron

degradaciones a 13 combinaciones experimentales diferentes. La ventaja de este modelo es que se pueden optimizar múltiples variables independientes fisicoquímicas simultáneamente, en ese trabajo se manejaron 3 variables independientes; dosificación de adsorbente, concentración del colorante y tiempo de contacto, la variable de respuesta (la que se busca optimizar) fue el porcentaje de remoción.

En el segundo caso [42] se experimentó y optimizó empleando una superficie de respuesta (RSM) con las proporciones másicas de un material con 3 componentes (*Grafeno/TiO₂/ZSM – 5*) y 15 combinaciones distintas, la variable de respuesta también fue el porcentaje de remoción. El modelo empleado fue un diagrama ternario como el propuesto en este trabajo.

III: OBJETIVOS

1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, optimizar y evaluar la fotoactividad de un sistema ternario ($TiO_2/CeO_2/g - C_3N_4$) en la degradación de paracetamol.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los materiales de sistema $TiO_2/CeO_2/g - C_3N_4$, requeridos por el modelo, para crear una superficie de respuesta.
- Caracterizar y evaluar la fotoactividad de los materiales sintetizados.
- Analizar la relación entre el modelo teórico de la superficie de respuesta (esquemático con una pirámide ternaria), y el resultado experimental de la optimización.

2. HIPÓTESIS

La superficie de respuesta proporciona cantidades del sistema ternario, idóneas para optimizar la degradación del fármaco.

3. JUSTIFICACIÓN

El TiO_2 tiene distintas aplicaciones en diversos campos de investigación tales como: recubrimientos superficiales con características de autolimpieza [43], fuente de energía para celdas solares [44], adsorción de contaminantes [45] catalizador para reducción de NO_x [46], deshidratación de metanol [47] y degradación de contaminantes por fotocátalisis [48]. En este último rubro, el óxido presenta el fenómeno conocido como recombinación electrón-hueco; desactivando la actividad fotocatalítica gradualmente. El objetivo de este trabajo está centrado en diseñar

materiales con baja recombinación al interactuar con otras especies ($g - C_3N_4$ y CeO_2). El nitruro de carbono presenta un band gap idóneo para la producción de hidrógeno por fotocatalisis. Mientras que el óxido de cerio es un material con la característica de almacenar oxígeno en la superficie. La combinación de estos tres materiales dará como resultado un catalizador libre de recombinación y excelente para la degradación de contaminantes. Para encontrar las proporciones másicas de cada componente, se diseñó una serie de combinaciones para obtener una superficie de respuesta (RSM). Los precursores empleados serán urea (CH_4N_2O), nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$) y butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$); el método será vía sol-gel. Cabe recalcar que el estudio de los óxidos ternarios para la degradación de moléculas es un área poco estudiada.

IV: MÉTODO EXPERIMENTAL

Por medio de este apartado se plantea la metodología empleada en la síntesis de los sistemas ternarios, y las metodologías usadas para la caracterización de los materiales.

1. OPTIMIZACIÓN DEL MATERIAL

Para la optimización del material se construyó una superficie de respuesta (RSM) con tres variables, empleando un software estadístico, donde cada variable es una de las 3 proporciones másicas posibles para la síntesis del material (para leer el diagrama ternario véase **ANEXO - A**), mediante el cual se esquematiza la superficie como un triángulo o diagrama ternario (visto en la **Figura 4**) cuyos vértices representan cada componente de materiales puros (TiO_2 , CeO_2 , $g-C_3N_4$), los puntos dentro del diagrama son combinaciones de los tres componentes en diferentes proporciones, y las mezclas binarias son los lados del triángulo; requeridas por el software para optimizar.

Tabla 4. Composiciones porcentuales esperadas en cada material tras la síntesis, y el código asignado para darle seguimiento.

CÓDIGO DEL MATERIAL	% TiO_2	% C_3N_4	% CeO_2
CN	-	100	-
Ti	100	-	-
Ce	-	-	100
Ti-CN	50	50	-
CN-Ce	-	50	50
Ti-Ce	50	-	50
$Ti_{16}CN_{66}Ce_{16}$	16.67	66.66	16.67
$Ti_{66}CN_{16}Ce_{16}$	66.66	16.67	16.67
$Ti_{16}CN_{16}Ce_{66}$	16.67	16.67	66.66
$1Ti_{33}CN_{33}Ce_{33}$	33.33	33.33	33.33
$2Ti_{33}CN_{33}Ce_{33}$	33.33	33.33	33.33
$3Ti_{33}CN_{33}Ce_{33}$	33.33	33.33	33.33

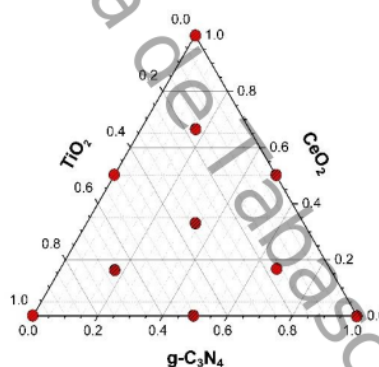


Figura 4. Diagrama ternario con las zonas necesarias para recabar información experimental.

2. SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS DE FOTOCATALIZADORES

Acorde a lo anterior se sintetizaron 12 catalizadores empleando el método sol-gel. En un recipiente de vidrio se agregaron las respectivas cantidades de los precursores, los cuales fueron: para el TiO_2 fue isopropóxido de titanio ($Ti(O(CH_3)_2)_4$); para el $g - C_3N_4$ la urea (CH_4N_2O); y para el CeO_2 se empleó el nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$), los caculos y las cantidades de precursores se encuentran en el **ANEXO - B: CÁLCULOS**. Posteriormente se agregó 6 mL de un medio soluble de etanol-agua en relación estequiométrica 1:1, la adición se realizó lentamente y bajo agitación constante.

Después, se sometió el material a una deshidratación en estufa a 60 °C por 24 hrs. Finalmente se calcinó empleando una rampa de 10 °C/min hasta 500 °C, y se mantuvo así durante 6 horas. La nomenclatura empleada para cada catalizador será **Ti** (TiO_2), **CN** ($g - C_3N_4$), **Ce** (CeO_2); para los compuestos puros. Las mezclas binarias se representarán con la simbología **Ti-CN** (TiO_2 50% - C_3N_4 50%), **CN-Ce** (C_3N_4 50% - CeO_2 50%) y **Ti-Ce** (TiO_2 50% - CeO_2 50%). Para las muestras ternarias **nTixCNyCez**, donde *n* es toma valores 1, 2 y 3 representando la respectiva repetición de síntesis; *x*, *y* y *z* toman los valores porcentuales en la mezcla, tal como se en la **Tabla 4**.

3. CARACTERIZACIONES DE LOS MATERIALES FOTOCATALITICOS

A continuación, se detalla, brevemente los principios físicos y/o químicos de las técnicas de caracterización propuestas, así como de la información que preponderante en cada análisis.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Es una técnica no destructiva se emplea para identificar las fases cristalinas de un material y sus propiedades estructurales, además es posible determinar el

grosor de las películas depositadas en superficies, sean delgadas o multicapas, y también visualizar arreglos atómicos en materiales amorfos.

Para determinar las propiedades de los materiales esta técnica aprovecha la cristalinidad de estos. Los cristales están constituidos de planos atómicos separados, para identificarlos es necesario acomodar el material en ángulos característicos, a los cuales se les asignan los vectores a , b y c . Miller les asigno las letras h , k y l respectivamente a los vectores antes mencionados, las distancias entre planos se denotan como d_{hkl} .

Usualmente en la catálisis heterogénea se obtienen materiales con muchas fases (polifásicos) y pobremente cristalinos. Debido a esto los estudios de XRD difícilmente puedan permitir identificar el arreglo atómico, ya que para ello es necesaria una alta cristalinidad, por lo que alternativamente se emplea la difracción de polvos que consiste en tomar múltiples lecturas en diferentes ángulos y hacer aproximaciones apoyándose de la intensidad de las difracciones [49][50][51].

Las XRD se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X Bruker Advance D8 en las siguientes condiciones: una fuente de radiación de $Cu K\alpha$, en λ 1.790307 Å; 30kV y 15mA. La metodología fue XRD de polvos, en un rango de 20°- 80° (2θ).

3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) CON EDS

El primer equipo que permitió observar objetos pequeños fue el microscopio óptico, sin embargo, para obtener escalas más pequeñas y detalladas fue sustituido por equipos como el SEM (Scanning Electron Microscopy) que pueden alcanzar aumentos de entre 10x-300,000x. En el SEM, una fuente de electrones es focalizada sobre la superficie de un material, esto debe hacerse en alto vacío, mientras los electrones penetran en la superficie, algunas interacciones permiten la emisión de electrones o fotones desde la superficie, los electrones que son emitidos por desde la superficie pueden ser captados por detectores. El tubo de rayos catódicos (CTR) se puede modular para aumentar la frecuencia con la que se bombardea la muestra, el equipo repite este proceso por toda la superficie hasta completar el mapeo.

Hay técnicas íntimamente relacionadas al SEM que permiten recolectar más datos, entre esas técnicas se encuentran el EMP (Electron Microprobe), el SAM (Scanning Auger Microprobe), y el EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) siendo este último de particular interés ya que permite cuantificar las abundancias elementales en un área superficial [52].

Los mapeos **SEM** se llevaron a cabo en 2 instalaciones distintas: El primer grupo se realizó en un SEM marca JEOL/JCM-6000, equipado con lentes secundarios (SEI) y con lentes electrodispersos (BEI), se empleó un filamento de tungsteno y un nodo de aluminio para observar las muestras, sobre el nodo se colocaron 2 gotas de una solución con 2mg de muestra disueltos en 2mL de isopropanol; los materiales que corresponden al segundo grupo se llevaron a cabo en un equipo SEM, modelo VP Philips XL 30, equipado con espectroscopia de energía dispersiva (EDS), electrones retrodispersados y detectores de electrones secundarios para la obtención de imágenes, el escenario no está motorizado, el SEM fue operado a través de un sistema basado en PC, las muestras se observaron con un filamento de tungsteno y se colocaron sobre una cinta de carbono. Para el análisis elemental (mediante EDS) se siguió la misma metodología en los 2 equipos, fueron tomadas 5 lecturas en distintas zonas del área observable, para usos prácticos fue determinada la media de las 5 lecturas para cada material

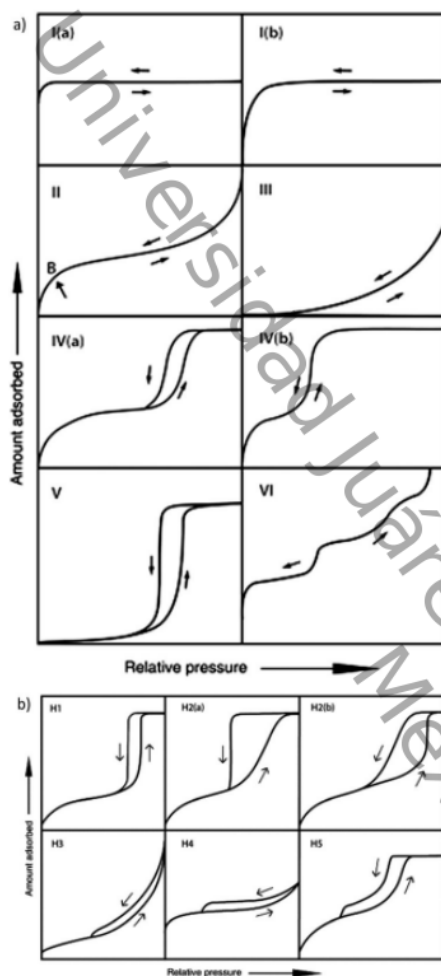


Figura 5. (a) Clasificación IUPAC de las isothermas de fisorción. (b) Clasificación IUPAC de los lazos de histéresis.

3.3 ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La medición de las propiedades texturales de los materiales es realizada mediante la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno a una temperatura constante de 77 K; esto genera como resultado la formación de una isoterma de adsorción y dependiendo de la forma de la isoterma (Figura 5a), es posible identificar el tipo de materiales (microporosos, mesoporosos o macroporosos).

A bajas presiones regularmente tiene lugar el llenado de los microporos y la formación de la monocapa, conforme se incrementa la presión se forman las multicapas hasta lograr la saturación. Una vez concluida la adsorción, comienza el ciclo reversible o irreversible conocido como desorción; en el caso del proceso reversible la isoterma de adsorción e isoterma de desorción recorren la misma ruta, sin embargo, para el caso del proceso irreversible, la isoterma de

desorción presenta un comportamiento diferente cuando ocurre la evaporación, por lo que hay una distancia entre ambas curvas de adsorción y de desorción, conocido como lazo de histéresis; el cual permite identificar el tipo de poros que predominan en los materiales de estudio (**Figura 5**) [53][54].

Para analizar las propiedades texturales que posee un material es apropiado el uso de la fisorción con nitrógeno, puesto que es químicamente inerte. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas de nitrógeno líquido (77.35 K) debido a que

la adsorción es función de la temperatura. La curva de adsorción que se visualiza en la **Figura 5** representa una adsorción a condiciones estándar, el punto límite que permite la cuantificación de la superficie es hasta el punto de inflexión (Brunauer), mediante la ecuación BET:

$$\frac{p/p_o}{n^a(1 - p/p_o)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} \frac{p}{p_o}$$

Donde:

c = Constante BET.

p = Presión parcial.

p_o = Presión de saturación.

n^a = Capacidad adsorbido.

n_m^a = Capacidad de la monocapa.

Más allá del punto Brunauer se forman las multicapas de moléculas de nitrógeno hasta lograr la saturación. Una vez concluida la adsorción se procede con la desorción (proceso irreversible), por lo que hay una distancia entre la adsorción y la desorción, conocido como lazo de histéresis, el cual permite conocer las características morfológicas del material [53][54].

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el MICROMERITICS TRISTAR 3020 II a 77 K (-196 °C). En una medición típica, se pesaron 0,2 g y se desgasificaron en vacío durante 2 horas a 300 °C para eliminar las impurezas.

3.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

La técnica de UV-vis ayuda a observar la absorbancia de materiales mediante la irradiación de luz polarizada en el rango (longitud de onda) de la luz visible a la ultravioleta (UV-vis) para caracterizar sustancias, conocer concentraciones de soluciones, estados de oxidación o la separación entre las bandas (conducción y

valencia), etc. La distancia entre la banda de conducción y la banda de valencia se conoce como banda prohibida o band-gap. Esto se puede asociar al aprovechamiento energético de algunos óxidos metálicos que poseen fotoactividad. Dos de las técnicas que emplean la polarización de la luz, para irradiar muestras con luz visible o ultravioleta son las pruebas con fotoluminiscencia (PL) y la espectroscopia modulada [55].

Los espectros de reflectancia difusa, UV-Vis, se obtuvieron en el rango de 190-900 nm con el accesorio de reflectancia difusa (integración acoplada a la esfera). El compuesto BaSO₄ se empleó como referencia con una reflectividad del 100% en un espectrofotómetro de 300 Varian Cary que funciona a temperatura ambiente.

4. FOTODEGRADACIÓN

La fotodegradación se llevó a cabo en un simulador solar ATLAS-SUNTESTE CPS+, en el cual se realizaron los experimentos con paracetamol ($C_8H_9NO_2$) durante 4 hrs en una solución de 40 ppm. Para evaluar la degradación se tomaron muestras

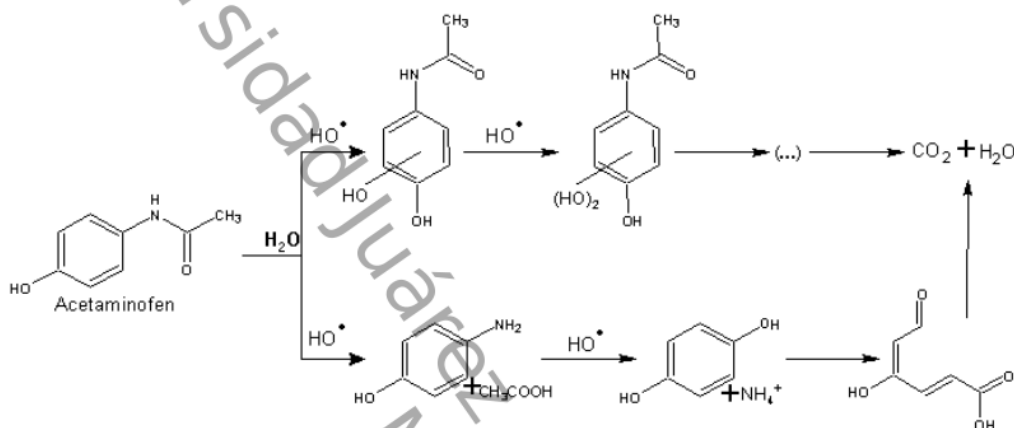


Figura 6. Posibles rutas de fotodegradación del acetaminofén.

en intervalos de tiempo de media hora; la primera a los 0 min (tiempo inicial), la segunda a los 30 min, la tercera a la hora y así consecutivamente hasta alcanzar las 4 hrs (en total 9 muestras). Una vez tomada todas las muestras se sometieron a espectrofotometría UV-vis para posteriormente, determinar el porcentaje de fotodegradación del catalizador, su cinética, e incluso su aprovechamiento fotónico o plantear propuestas sobre la ruta de oxidación del paracetamol (Esto último preferiblemente apoyado en un análisis TOC de las 9 muestras tomadas). En cuanto a la degradación, autores teorizan rutas de degradación, en las que se forman ácidos carboxílicos y posteriormente se fragmenta en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), la **Figura 6** esquematiza 2 de esas rutas [56][57]:

V: RESULTADOS

La finalidad de este capítulo es reportar y analizar la caracterización de los materiales sintetizados buscando que sea la estructura esperada.

1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

A partir de los patrones de difracción se determinó la distancia interplanar y tamaño de cristal, dichos datos se encuentran en la **Tabla 5** y se obtuvieron empleando la ecuación de Scherrer, para más información consultar el **ANEXO - A**.

Tabla 5. Distancias interplanares y tamaños de cristal de los materiales caracterizados mediante XRD.

MUESTRA	DISTANCIA INTERPLANAR (nm)*	TAMAÑO DE CRISTAL (nm)	2 θ (°)
CN	0.32390	7.2	27.515
Ti	0.35285	21.2	25.219
Ce	0.31219	10.0	28.568
Ti-CN	0.35092	22.0	25.36
CN-Ce	0.31263	11.1	28.528
Ti-Ce	0.30940	7.4	28.832
Ti ₁₆ CN ₆₆ Ce ₁₆	0.31005	6.2	28.771
Ti ₆₆ CN ₁₆ Ce ₁₆	0.35038	7.5	25.4
Ti ₁₆ CN ₁₆ Ce ₆₆	0.31053	12.1	28.725
1Ti ₃₃ CN ₃₃ Ce ₃₃	0.30988	7.0	28.786
2Ti ₃₃ CN ₃₃ Ce ₃₃	0.30987	7.0	28.784
3Ti ₃₃ CN ₃₃ Ce ₃₃	0.30985	7.0	28.785

*La distancia interplanar corresponde al plano más abundante en la muestra.

La **Figura 7(A)**, corresponde al material **CN**, presentó dos picos uno en 21.2° , y otro más intenso en 27.5° . Considerando la metodología y la literatura, la señal en

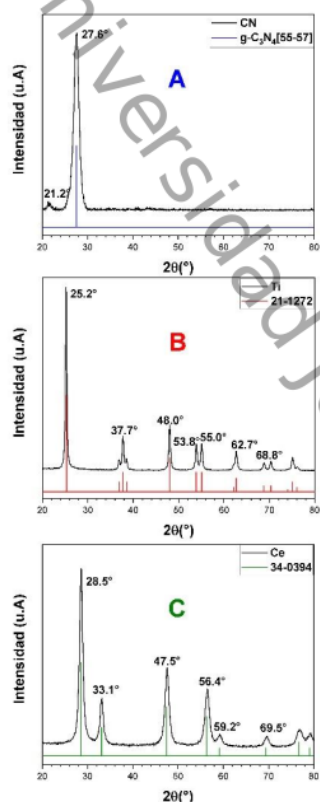


Figura 7. XRD de los materiales puros, la gráfica A (azul) corresponde al **CN**, la B (rojo) al **Ti**, y la C (verde) al **Ce**.

27.5° corresponde a la estructura del nitruro de carbono grafítico ($g - C_3N_4$). Con base a lo anterior se puede afirmar que la señal más débil (21.2°) corresponde a la periodicidad en el $g - C_3N_4$ [58][59][60]. El nitruro de carbono (C_3N_4) tiene diferentes arreglos cristalinos como $\alpha -$, $\beta -$, *zincblende* -, *cubic* -, sin embargo, el más destacable es el $g - C_3N_4$ que igual al grafito tiene un arreglo de anillos hexagonales con carbonos en hibridación sp^2 con electrones tipo π en sus enlaces, en los cuales el C está enlazado al N. El $g - C_3N_4$ posee dos estructuras principales, la triazina y heptazina, las cuales se caracterizan por ser vacancias rodeadas de átomos de nitrógeno y que se originan durante la polimerización del precursor (urea) [60][61].

La difracción de la muestra **Ti** puede ser observada en la **Figura 7(B)**, presenta un pico intenso en 25.2° , y en menor intensidad en 36.8° , 37.7° , 38.4° , 48.0° , 53.8° , 55.0° , 62.7° , 68.8° , dicho patrón corresponde al dióxido de titanio (TiO_2), en fase cristalina anatasa [62][63][64]. El TiO_2 posee 3 fases cristalinas primordialmente (brookita, anatasa y rutilo), de las cuales la fase anatasa es la más activa, su celda es tetragonal primitiva y forma parte del grupo espacial $I41/amd$, en este arreglo estructural los átomos de *Ti* tienen enlaces coordinados con 6 átomos de *O* mientras estos solo están unidos a 3, dando así una forma de octaedro tomando al *Ti* como centro [65][66].

En la **Figura 7(C)**, es posible ver el espectro del material **Ce** que presentó picos en ángulos de difracción: (2θ) 28.5° , 33.1° , 47.5° , 56.4° , 59.2° , 69.5° . Comparando este patrón de difracción con la literatura y considerando los precursores, así como del método de síntesis se puede afirmar que es óxido de cerio (CeO_2), con estructura cubica, similar a la fluorita [67][68][69]. Usualmente el CeO_2 presenta la estructura de la fluorita, con una celda unitaria cubica centrada en las caras y un grupo espacial $Fm3m$, en este arreglo cada especie O^{2-} esta coordinada con 4 Ce^{4+} mientras que el número de coordinación del catión es de 6, las imperfecciones en esta estructura suelen ser las vacancias de oxígeno formadas en la superficie por el par redox Ce^{3+}/Ce^{4+} , la formación de estas imperfecciones enriquece la actividad química del material [70].

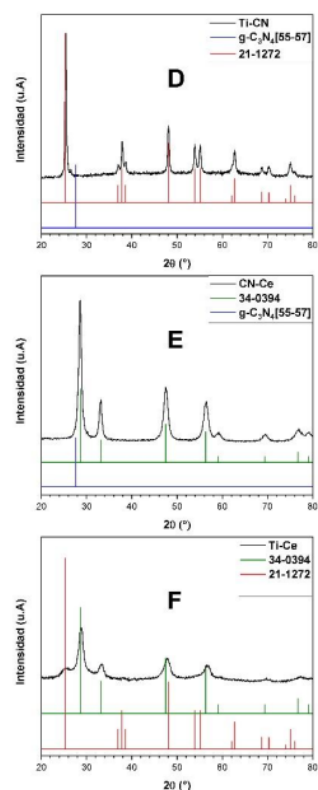


Figura 8. Espectro de XRD para los sistemas binarios

Los resultados de los materiales binarios se pueden observar en la **Figura 8**. El material binario **Ti-CN** se muestra en el inciso **D**, presenta una estructura cristalina similar al TiO_2 en fase anatasa, sin embargo, hay una reducción en la intensidad de sus picos con respecto a Ti, lo que se asocia a una disminución de la cristalinidad (si se desea incrementar la intensidad y nitidez una buena opción es el incremento de la temperatura) [71][72]. Además, en la **Figura 8-F**, se puede observar que el material **Ti-CN** tiene un cambio en el tamaño de cristal con respecto al TiO_2 , dicho cambio se atribuye a la inserción del carbono y el nitrógeno, facilitado por la urea [72][73]. Otra diferencia con respecto al Ti es la presencia de una señal débil en 26.3° aproximadamente, asociada a estructura grafito. Por lo que, parte de la urea se encuentra en la estructura del óxido de titanio y el exceso se encuentra en la superficie del óxido de titanio depositados en pequeñas partículas de grafito [42].

En la **Figura 8(E)** es posible identificar que el material binario **CN-Ce** posee un patrón muy similar al CeO_2 , la diferencia es una ligera variación en los tamaños de cristal y en la intensidad de las señales en XRD, lo que se puede atribuir a una pérdida de cristalinidad debido a la presencia del carbón y nitrógeno, además la distancia interplanar no varía mucho.

La **Figura 8(F)** corresponde al material binario **Ti-Ce**, es posible detectar una mezcla de fases cristalinas, la señal dominante corresponde al CeO_2 (28.8°), y la débil al TiO_2 en fase anatasa (25.2°). La literatura ofrece información acerca de esta mezcla de fases, para comenzar, cuando el CeO_2 está en altas concentraciones tiende a acumularse en la superficie del TiO_2 [74][75], esto se puede atribuir al radio iónico del Ce , el cual es mucho mayor al del Ti por lo que, en lugar de sustituir átomos, suele acumularse en la superficie [76]. Otro fenómeno que se puede encontrar en este tipo de materiales es la pérdida en la intensidad (y por consiguiente de la cristalinidad) de las señales debido al incremento de iones ajenos a la estructura cristalina dominante [69]. En este caso la estructura dominante es del CeO_2 , se atribuye la rápida formación de la red cristalina, propiciando que parte de los átomos de Ti deformen los cristales de cerio y el resto intente formar la estructura ortorrómbica de la anatasa.

Las difracciones de los materiales ternarios se muestran en la **Figura 9**. En el inciso **G** de la misma figura se puede observar que el material **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆**, presenta un pico de difracción muy amplio, las difracciones de la anatasa, de la cerianita y del nitruro de carbono pueden coexistir en esta muestra. Sin embargo, también es posible una cuarta estructura alrededor de los 31° . Esta difracción fue atribuida a la incorporación de carbón por parte de la urea, dado que se encuentra en mayor proporción con respecto al óxido de titanio y cerio [77]. La estructura de óxido de titanio y cerio presentan una baja cristalinidad, típico en compuestos cerámicos con baja concentración de éstos [38].

El material **Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆**, **Figura 9(H)**, tiene una estructura que se puede asociar al TiO_2 , una diferencia evidente es el ligero desplazamiento del pico característico de la anatasa debido a la distorsión del plano por la incorporación del carbono y

nitrógeno [78]. La baja cristalinidad y el tamaño de cristal (véase **Tabla 5**) de se parecen a otras muestras como el P6, como ya se planteó, probablemente se debe a que las especies implicada estuvieron en proceso de formar sus respectivas estructuras cristalinas (TiO_2 anatasa, CeO_2 cerianita y $g - C_3N_4$).

En **Figura 9(I)** es posible observar que en el material **Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆** predomina la estructura del CeO_2 , aunque con una baja cristalinidad debido a la inserción de TiO_2 y CN, tal como en el material **Ti-Ce**, y con un aumento en el tamaño de cristal, como el **CN-Ce** (véase **Tabla 5**). La razón de esto se puede atribuir a la distancia interplanar de los cristales de CeO_2 , que al ser mayor con respecto a las otras especies los átomos de Ti y CN intentan cristalizarse dentro de la propia estructura de la Cerianita, como consecuencia la estructura de la cerianita se deforma, disminuyendo la cristalinidad del CeO_2 y la distancia interplanar.

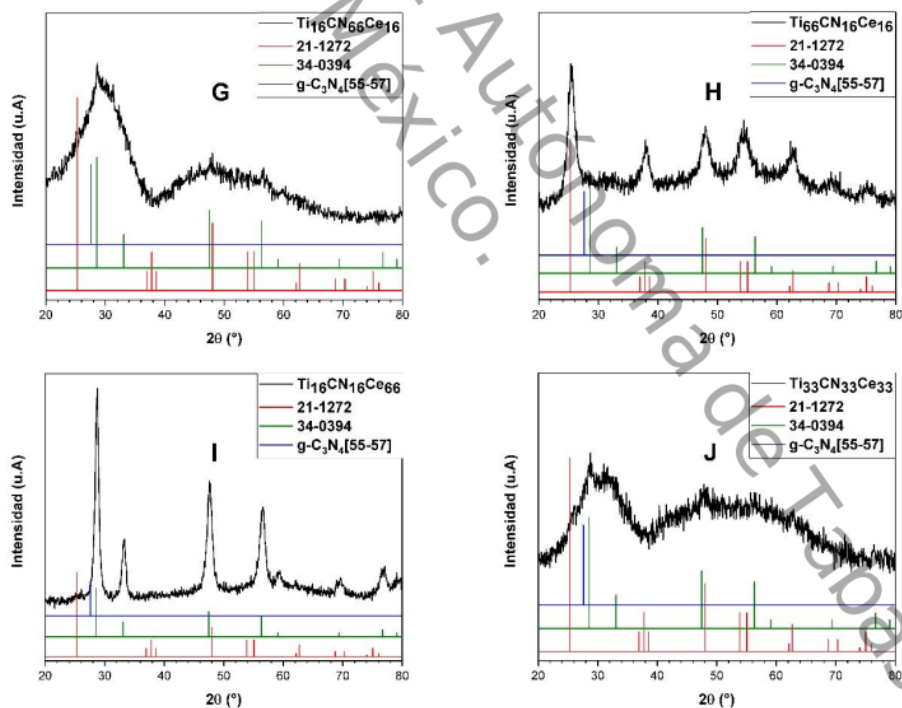


Figura 9. XRD pertenecientes a los materiales ternarios.

La **Figura 9 (J)** muestra la difracción de rayos X del material **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃**, posee una gran similitud con el ternario **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆**, con una ligera diferencia; la intensidad de la difracción correspondiente al carbón es mayor en la muestra **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃** esto. Las proporciones másicas de **Ti**, **Ce** y **CN** es 1:1 en los tres casos, lo que sustenta la idea de que las especies implicadas coexisten (puede que haya tendencias de formar aleaciones Ti-Ce) pero al final forman sus respectivas estructuras más estables, por lo que al estar mezcladas las especies no se logra una estructura predominante. Sin embargo, los datos proporcionados en la **Tabla 5**, la estructura de CeO_2 (cerianita) es ligeramente abundante con respecto a las estructuras: anatasa, nitruro de carbono y carbón.

2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Por medio de la microscopia SEM se puede observar la morfología de las partículas de material sintetizado, e identificar ciertas características tales como: tamaño de las partículas, forma, aglomeraciones, dispersión, formaciones, etc. La escala de referencia es la misma en todas las imágenes, $5\ \mu m$. Además, se les realizó un análisis elemental a las muestras mediante la espectroscopía de energía dispersada (EDS), para analizar la distribución elemental en la superficie de los materiales.

La **Figura 10(a)** permite ver la morfología del **CN**, constituido por partículas mucho menores a $1\ \mu m$ aglomeradas en grandes conjuntos completamente irregulares. En la **Figura 10(b)** se pueden observar partículas de **Ti** que tienen mayormente formas esféricas ligeramente menores a $2\ \mu m$ y tienden a aglomerarse en cúmulos más grandes, en algunas ocasiones se forman estructuras cristalinas superiores a los $20\ \mu m$. El material **Ce** se puede observar en la **Figura 10(c)** y está claramente constituido por 2 tipos de partículas; pequeñas y esféricas (menores a $2\ \mu m$) que tienden a unirse a otros cúmulos; y aquellas con tamaños mayores a $2\ \mu m$) con vértices definidos y superficies uniformes.

En la **Figura 10 (d)** es posible observar el material binario **Ti-CN**, caracterizado por 2 aspectos principales, partículas mayores a los $5\ \mu\text{m}$ (muchas llegaron a crecer hasta $20\ \mu\text{m}$ o más) y tener bordes con vértices muy definidos además de tener superficies muy lisas y uniformes, esta descripción encaja con trabajos en donde se trabajaron combinaciones similares con la diferencia de que los tamaños oscilan entre $20\text{-}40\ \text{nm}$ [79]. Otra diferencia evidente son las líneas que es posible observar en las partículas, lo que podría deberse a un acomodo por capas o bien una peculiaridad obtenida durante la síntesis). Por otra parte, los resultados que se obtuvieron con EDS se muestran en la **Tabla 6**. El contenido en general, indican una distribución heterogénea de los elementos que va más allá de las proporciones previstas, aunque cabe aclarar que este análisis solo es a nivel superficial, como cabría esperar los elementos que predominan en la superficie del material **Ti-CN** son *Ti* y *O*, componentes del TiO_2 .

El material binario **CN-Ce** se puede observar en la **Figura 10 (c)**, donde es posible determinar que todas las partículas son esféricas con bordes irregulares y tienden a agruparse en partículas más grandes, el tamaño de estas esferas oscila entre $1\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$. La distribución elemental superficial vista mediante EDS no

revela ninguna novedad, el átomo con más masa porcentual media es el cerio seguido por el oxígeno, componentes del CeO_2 .

La microscopia SEM de la mezcla **Ti-Ce** se puede analizar en la **Figura 10(f)**, las partículas muestran un tamaño que ronda los $5\ \mu\text{m}$ y poseen formas

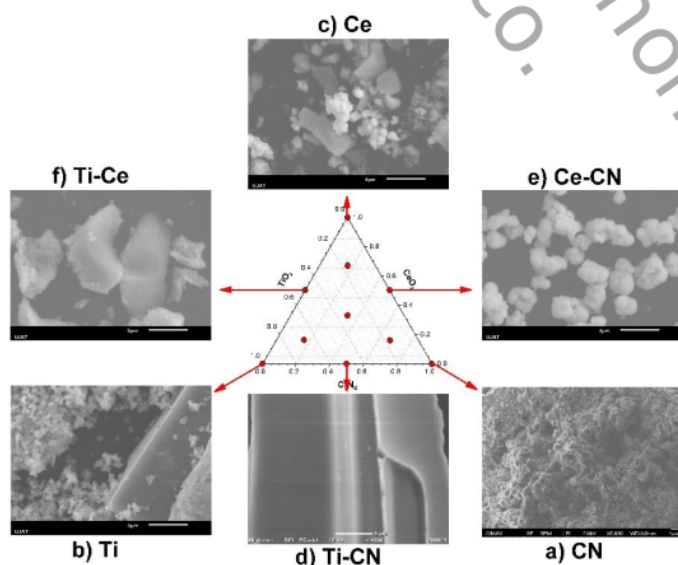


Figura 10. Microscopías SEM de los materiales singulares y binarios.

irregulares y bordes difusos. El análisis EDS revela que en la distribución elemental en la superficie de las partículas predomina el Cerio, lo que encaja con la literatura [69][74]; el CeO_2 tiende a agruparse en la superficie del TiO_2 .

Los materiales ternarios se muestran en la **Figura 11**. La muestra $Ti_{16}CN_{66}Ce_{16}$, véase **Figura 11 (g)**, presenta partículas relativamente grandes, llegando a tener tamaños superiores a los $10\ \mu m$, tienen bordes y vértices definidos, más sin embargo el cristal no adopta una forma reconocible, en algunos segmentos se pueden observar esferas diminutas sobre las partículas de mayor tamaño, lo que contrasta con el resto de las estructuras con superficie lisa y uniforme. Por medio del EDS se puede observar que predomina el Ce aunque la diferencia no es mucha con respecto al Ti . Contrario a lo que se podría esperar, el porcentaje masico de los elementos CN es casi indetectable, esto se podría justificar por una posible inserción de estos elementos en el bulk del material o bien por una pérdida de esos elementos durante la síntesis.

La **Figura 11 (h)** representa al material con proporciones $Ti_{66}CN_{16}Ce_{16}$, que posee partículas con un tamaño que oscila al menos entre $5\ \mu m$ y llegan a medir

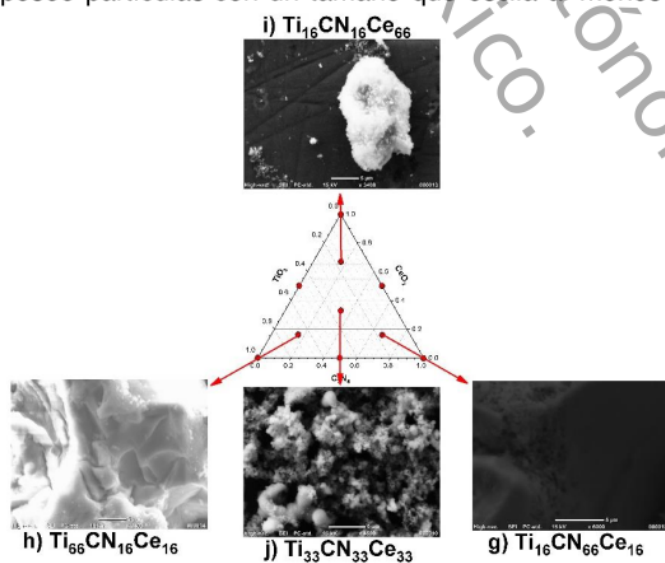


Figura 11. Microscopías SEM de los materiales ternarios.

más de $20\ \mu m$, tienen formas muy irregulares sin vértices, pero con bordes perceptibles, al igual que el caso anterior es posible observar pequeñas esferas sobre la superficie irregular de las partículas de mayor tamaño. La técnica de EDS revela que la composición elemental es mayormente titanio, pero,

respecto a las pequeñas esferas sobre las partículas de mayor tamaño el análisis revela que mayormente son *Ce* [74][76].

La composición **Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆** se puede observar en la **Figura 11 (i)**, este material está compuesto mayormente por partículas de un tamaño menor a 1 μm , las pocas partículas que superan los 5 μm carecen de una forma, bordes y vértices definidos. Las partículas de mayor tamaño carecen de una superficie uniforme, dichas partículas se aglomeran. En el EDS es visible que predomina el *Ce*.

Finalmente, en la **Figura 11 (j)** se puede observar el material **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃**. La espectroscopía revela que está compuesto de partículas esféricas, las más grandes llegan a tener un diámetro de 1 μm , las partículas están muy dispersas. La distribución elemental (EDS) revela que las proporciones de *Ce* y *Ti* son muy similares, como en casos anteriores, los elementos *C* y *N* son casi indetectables, probablemente estén dentro de la estructura.

Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante EDS excluyendo las muestras puras, el %masa es una media de los datos recabados.

Ti-CN		Ce-CN		Ti-Ce	
Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa
C	3.73	C	5.02	Ce	27.38
N	3.50	N	6.52	O	26.40
O	9.72	O	15.69	Ti	46.22
Ti	83.06	Ce	72.76		100.00
	100.00		100.00		

Ti ₁₆ CN ₆₆ Ce ₁₆		Ti ₆₆ CN ₁₆ Ce ₁₆		Ti ₁₆ CN ₁₆ Ce ₆₆		Ti ₃₃ CN ₃₃ Ce ₃₃	
Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa	Elemento	%Masa
C	5.84	C	5.67	C	8.77	C	5.94
N	0.55	N	0.79	N	4.00	N	0.76
O	6.25	O	5.88	O	10.81	O	6.49
Ti	38.21	Ti	67.25	Ti	7.92	Ti	40.52
Ce	49.15	Ce	20.40	Ce	68.49	Ce	46.29
	100.00		100.00		100.00		100.00

3. ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO

3.1 TIPO DE ISOTERMA E HISTÉRESIS

Los resultados del proceso de adsorción/desorción para las de las muestras puras y binarias se muestran en la **Figura 12**. De forma general se puede observar que todas presentan isothermas tipo IV, las cuales son el resultado de la interacción adsorbente/adsortivo y por las interacciones entre las moléculas en estado condensado. Una característica típica de las isothermas de tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). Además, todas ellas presentan diferentes tipos ciclos de histéresis, lo cual permitirá identificar los tipos de poros que predominan en cada muestra. La muestra **CN** presenta una histéresis o bucle de tipo H3. Hay dos características distintivas de la histéresis tipo H3: (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de tipo II, (ii) el límite inferior de la rama de desorción se sitúa normalmente en el P/P_0 inducido por la cavitación. La histéresis de este tipo se da en agregados no rígidos de partículas en forma de placa. Esta información coincide con las características del C_3N_4 (**CN**), es un material constituido por nanoplacas o nanohojas. Mientras que la muestra **Ti** tiene un bucle tipo H2(b); se asocia con el bloqueo de los poros, pero la distribución del tamaño de la anchura del cuello es grande. También se observa que el bucle no cierra por completo ($P/P_0 > 0.85$), este fenómeno se debe a la interacción débil del gas con la superficie. La muestra **Ce** presenta un bucle H2(b). En la mezcla binaria **Ti-CN** presenta un bucle de tipo H2(b) al igual que el material **CN-Ce**, estos materiales se caracterizan por presentar poros bloqueados en superficie, por lo que es probable que fracciones de carbón se encuentre en la superficie de **Ti-CN** y **CN-Ce**. Este tipo de bucle (H2(b)) también es característico de la mezcla **Ti-Ce**, de acuerdo con la literatura, el CeO_2 se deposita en la superficie del óxido de titanio; este efecto causa el bloqueo en los poros [76.]

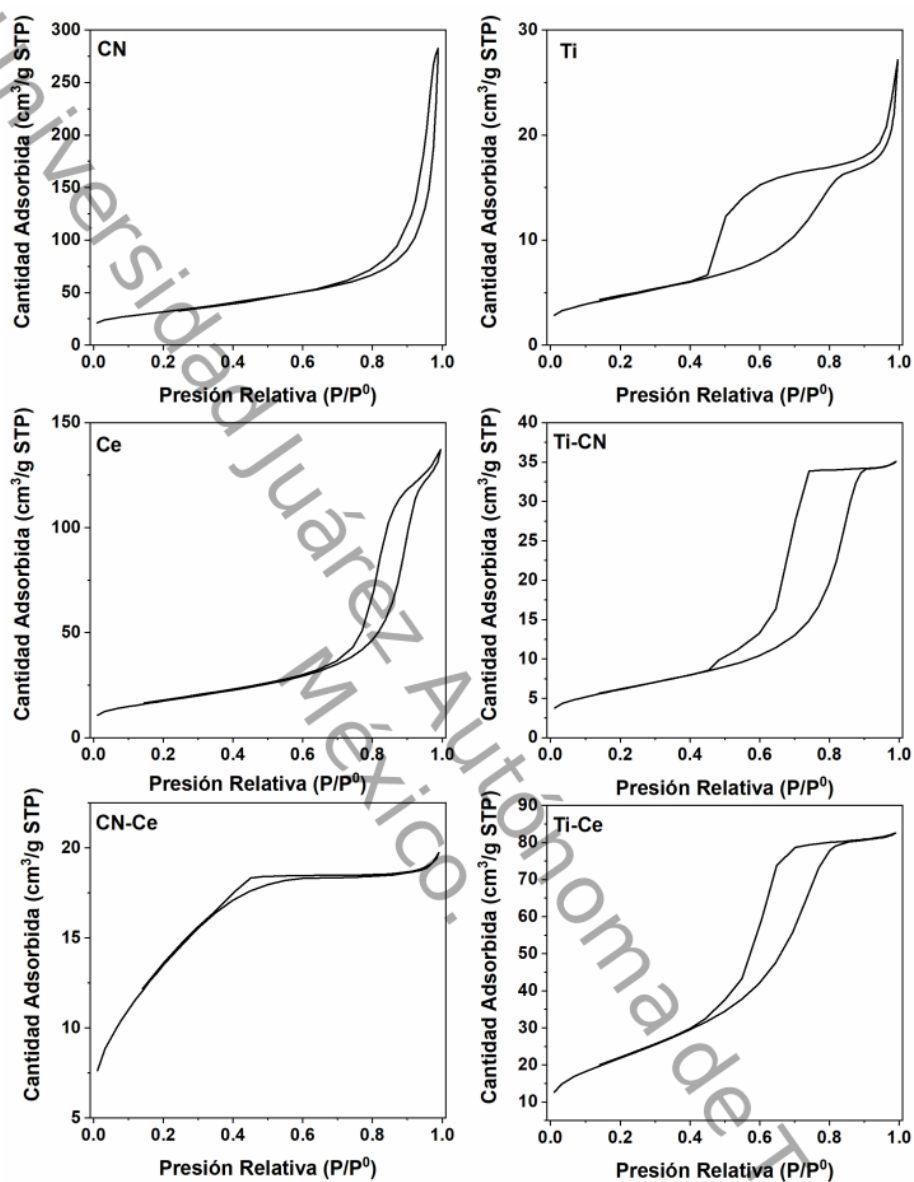


Figura 12. Isothermas de adsorción de los materiales puros y de los materiales binarios.

En la **Figura 13** se muestran los resultados del proceso de adsorción/desorción de nitrógeno para las muestras ternarias. Todas las muestras presentan una isoterma de Tipo IV, característico de materiales mesoporosos.

También, cada muestra presenta un ciclo de histéresis único con lo cual se puede conocer el tipo de pro presente en cada muestra. La muestra **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆** tiene un bucle H2(b), típico de materiales con poros bloqueados en superficie. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, la estructura que prevalece es de CeO_2 , esto indica que porciones de TiO_2 y carbón deben estar en la superficie del CeO_2 bloqueando poros. El bucle que describe la porosidad de la muestra **Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆** es H2(b), no obstante, el bucle no cierra por completo y este efecto es indicativo de macroporos. H3 es el bucle que mejor se ajusta al comportamiento de sorción de la muestra **Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆**, como se ha mencionado con anterioridad, el cierre del bucle en altas relaciones de presión es indicativo de macroporos. La porosidad presente en la muestra **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃**, se describe con un bucle H2(b) con presencia de macroporos. El tipo de bucle y características se obtuvo de la información reportada la IUPAC [80].

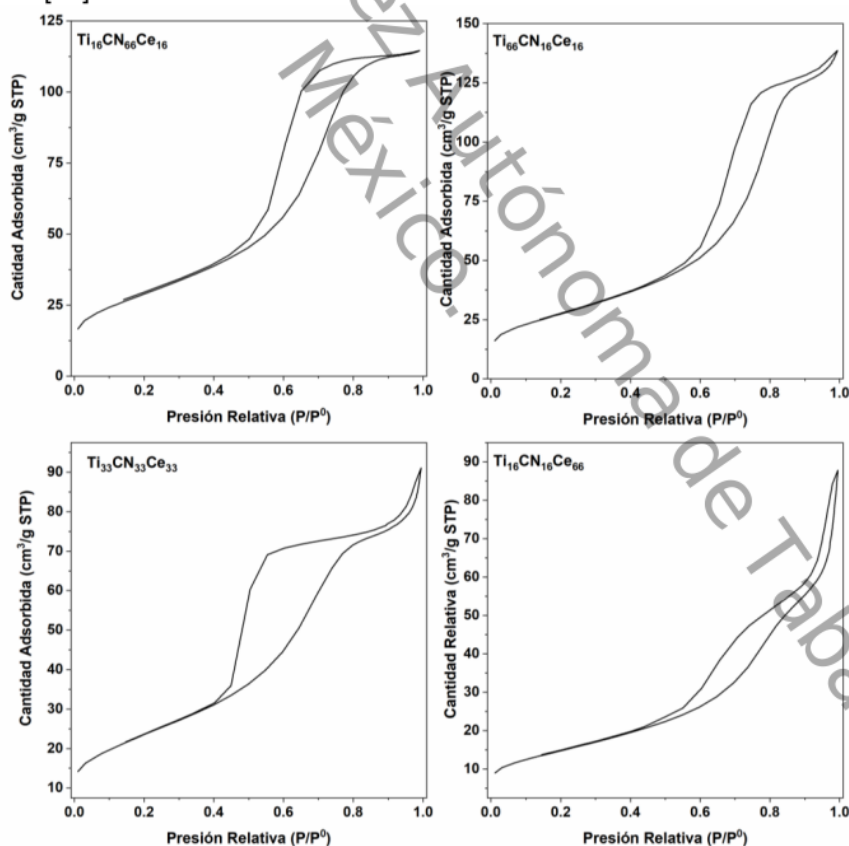
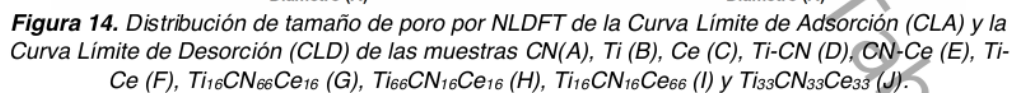


Figura 13. Isotermas de adsorción de nitrógeno de los materiales ternarios.

3.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

La distribución de tamaños de poros de los materiales se ha calculado mediante el procedimiento NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) aplicado a la Curva Límite de Adsorción (CLA) y a la Curva Límite de Desorción (CLD) [81]. Aunque el enfoque NLDFT se diseñó inicialmente para ser utilizado junto con los datos de equilibrio de sorción que surgen del CLD, la comparación entre la distribución obtenida por CLA y CLD mostrará información sobre los fenómenos irreversibles que ocurren durante la desorción, ya que se supone que la isoterma CLA está relativamente libre de procesos irreversibles [82]. Asimismo, al realizar la comparativa de las distribuciones se obtendrá algunos aspectos morfológicos de la estructura porosa de los materiales. La comparativa entre las distribuciones obtenidas de CLA y CLD se muestran en la **Figura 14**. La distribución CLA y CLD son cercanas entre sí, indicativo de que los mesoporos tienen un diámetro de cavidad similar al del cuello; es decir que los poros son cilíndricos. Es posible observar que existe un predominio de microporos en la muestra **CN**, esta información es acorde con las características de materiales en placas. La distribución CLD es más aguda cerca de 55 Å con respecto a la distribución CLA. El diámetro de la cavidad es más pequeño que el cuello del poro, por lo tanto, el poro tiene una forma de tintero. La muestra **Ti** presenta una distribución homogénea entre CLA y CLD en el rango de los 25 a los 110 Å, la distribución CLD se vuelve ligeramente aguda y presenta una distribución bimodal. Los poros de la muestra **Ce** tienen una forma de tintero y existen dos diámetros de cavidades predominantes (125 y 140 Å). La muestra binaria **Ti-CN** presenta una cavidad menor en relación con el cuello del poro, dado que la distribución CLD tiene un máximo centrado en un diámetro de 80 Å, por lo que la forma del poro también es de tipo tintero. Las distribuciones CLA y CLD en la muestra **CN-Ce** son homogéneas en el intervalo de los mesoporos y presenta un porcentaje de microporosidad, la forma del poro, de acuerdo con las distribuciones, es cilíndrica. La muestra **Ti-Ce** presenta una distribución bimodal para la distribución CLA y CLD, la simetría es similar, sin embargo, es más aguda en 60 y 75 Å para CLD; indicio de que los poros tienen una cavidad ligeramente mayor con respecto al cuello. Las mezclas binarias entre los

componentes producen un material con porosidad completamente distinta con respecto a las muestras pura; los diámetros de los poros se reducen y se vuelven más simétricos, geoméricamente hablando. Finalmente, las mezclas ternarias presentan similitudes en las distribuciones CLA y CLD con una ligera agudez en CLD en diámetro de 60, 80 y 75 Å para **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆**, **Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆** y **Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆** respectivamente. La cavidad de los poros es ligeramente mayor con respecto al cuello del poro, por lo que es posible considerar a poros de forma cilíndrica. La muestra con proporciones iguales (**Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃**), presentó una distribución CLA y CLD desfasadas; siendo la CLD mucho más aguda en diámetro 50 Å. La cavidad en este material es mucho más pequeña en comparación con el cuello; los poros son netamente tintero. En general, la mezcla ternaria presento distribuciones bimodales en comparación con las mezclas binaras, la contribución de cada constituyente se ve reflejado en la porosidad.



41

mayor volumen en comparación al **Ti** y **Ce**. Con respecto a las mezclas binarias, la muestra **Ti-Ce** fue la que tuvo mayor área superficial y volumen total, además de no presentar microporosidad. Referente a las muestras ternarias, 2 muestras tienen áreas superiores a los 90 m²/g, y son aquellas que tienen en mayor proporción C₃N₄ y TiO₂ (**Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆** y **Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆**). Todas las muestras ternarias no presentan microporosidad, toda la contribución del volumen total es aportación de los mesoporos.

Tabla 7. A partir de CLD y empleando la ecuación BET se calculó el área superficial (m²/g).

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen Total (cm ³ /g)	Volumen de microporos (cm ³ /g)	Volumen de mesoporos (cm ³ /g)
CN	110.67	0.2022	0.00644	0.19576
Ti	16.62	0.02868	0	0.02868
Ce	62.39	0.1898	6.446E-4	0.18916
Ti-CN	22	0.05331	8.504E-5	0.05322
CN-Ce	49.43	0.02928	0.00505	0.02423
Ti-Ce	80.06	0.1262	0	0.1262
Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆	99.7	0.201	0	0.201
Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆	105.48	0.1757	0	0.1757
Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆	53.33	0.09629	0	0.09629
Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃	85.33	0.1224	0	0.1224

4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Para conocer la capacidad de absorción y la estructura electrónica, las muestras puras se examinaron mediante el espectro de absorción UV, los resultados se muestran en la **Figura 15(A, B y C)**. El espectro del material C_3N_4 ; es consistente con lo reportado en bibliografía [83][84], la muestra **Ti** (Inciso **B**, **Figura 15**) presentó un borde de absorción de 388 nm, dato que concuerdan con lo reportado en literatura [85]. El borde de absorbancia de la muestra **Ce** (imagen **C**, **Figura 15**) fue de 428 y 460 nm. En muestras de C_3N_4 es típico una absorción en 400 nm, la cual proporciona información relacionada con el grado de exfoliación y las interacciones $\pi - \pi$ que se dan entre las nanhojas [86]: La muestra **CN** presentó una absorbancia intensa en 400 nm, por lo que la exfoliación del C_3N_4 es alta y es acorde a lo

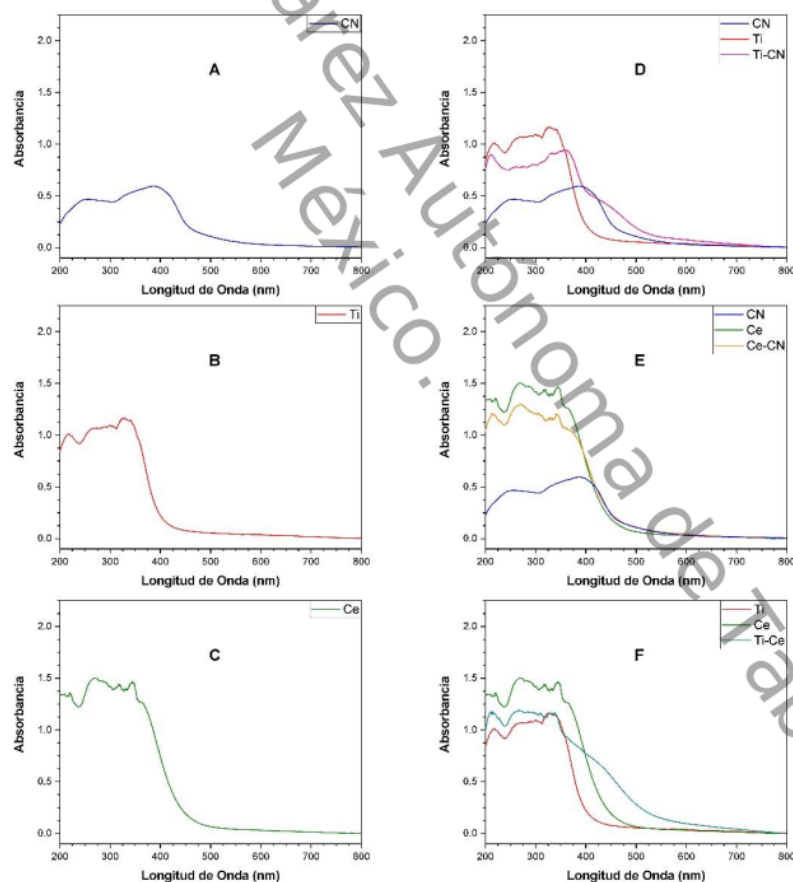


Figura 15. Espectros de UV-vis de los materiales puros (A, B y C) y los binarios (D, E y F).

reportado en literatura, véase **Figura 15(A)**. De acuerdo con la literatura una absorción en número de onda de 400 nm , está relacionada con la absorción de fotones por parte del Ti^{4+} [87]; esta banda de absorción está presente en la muestra **Ti**. El CeO_2 presenta dos absorciones en números de onda 290 nm y 260 nm , correspondientes a la absorción por parte de los estados de oxidación Ce^{4+} y Ce^{3+} [88]. La muestra **Ce** presentó una absorción alrededor de los 290 nm , mucho más amplia en comparación con la absorción en 260 nm , por lo que se puede inferir que existe una mayor abundancia de Ce^{3+} con respecto a Ce^{4+} .

Los espectros de las muestras binarias se muestran en los incisos **D**, **E** y **F** de la **Figura 15**. La muestra **CN-Ce** (**Figura 15-E**) presenta un ligero desplazamiento hacia el rojo si se compara con el espectro de la muestra **Ce**. Se identificaron las absorbancias correspondientes a los estados de oxidación del óxido de cerio (Ce^{3+}/Ce^{4+}). Sin embargo, no fue posible identificar la absorción en 400 nm , relacionada con la exfoliación del nitruro de carbono. De acuerdo con difracción de

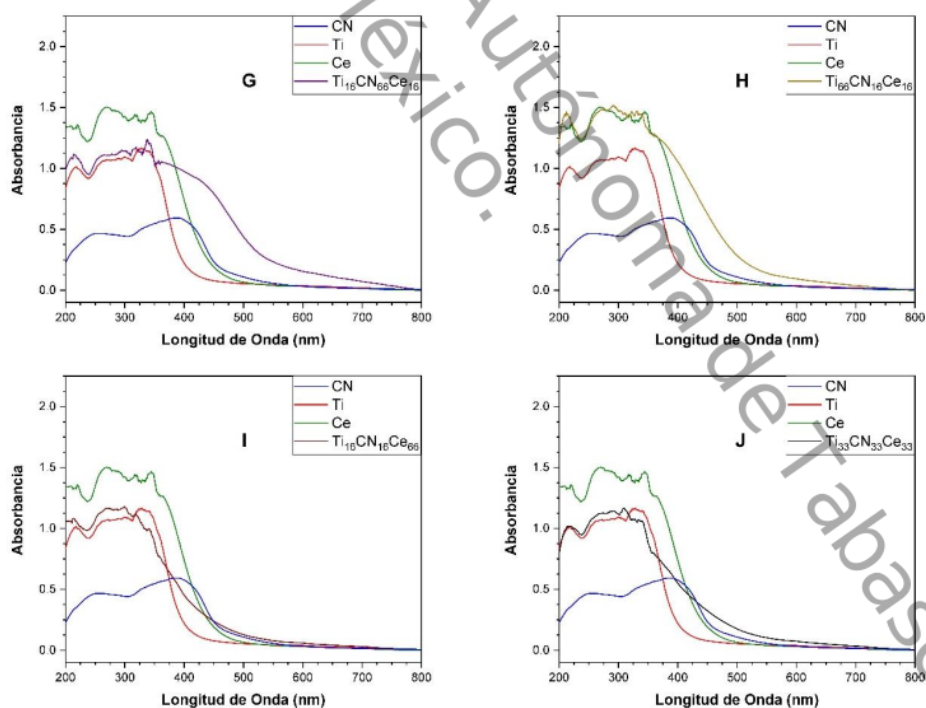


Figura 16. Espectros de UV-vis de los materiales ternarios; $Ti_{16}CN_{66}Ce_{16}$ (G), $Ti_{66}CN_{16}Ce_{16}$ (H), $Ti_{16}CN_{16}Ce_{66}$ (I) y $Ti_{33}CN_{33}Ce_{33}$ (J).

rayos X, se descarta la presencia de C_3N_4 en la muestra, por lo que, el espectro resultante se debe a la interacción del CeO_2 con los elementos que constituyen la urea (C y N). La muestra **Ce-CN** muestra una brecha de absorción cerca de los 473 nm, esta brecha es ligeramente mayor en comparación con la muestra **Ce**, esta ligera mejora se debe al dopaje de nitrógeno, introduce un nuevo nivel de energía en el espacio intrabanda del CeO_2 y la energía requerida puede reducirse a través del nivel del dopante [89]. Por otra parte, para la muestra **Ti-Ce (Figura 15-F)** se observó un aumento de la absorción hacia una mayor longitud de onda (en la región de 387-488 nm) lo que confirma el corrimiento al color rojo en el espectro visible [90], el desplazamiento al rojo observado en el espectro sugiere la heterounión (heterounión) formada entre el TiO_2 y el CeO_2 a través de enlaces químicos [91]. La longitud de onda de activación del óxido de titanio, se sitúa en torno a los 380 nm, el $g - C_3N_4$ presenta una mejor absorción en el rango visible, pero la respuesta a la luz UV es relativamente débil. Al combinar los precursores del TiO_2 y C_3N_4 , muestra **Ti-CN (Figura 15-D)**, se observó un eficiente desplazamiento al rojo de la absorción de la luz hasta los 460 nm, apreciando un efecto positivo de la modificación [92].

Los resultados del análisis por espectroscopia UV de las muestras ternarias se muestran en la **Figura 16**. La muestra **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃ (Figura 16-J)** presentó una longitud de onda de activación cerca de los 450 nm, ligeramente menor comparado con las muestras **Ti-Ce** y **Ti-CN**. Proporciones másicas similares no muestran un resultado positivo en la absorción en el visible, este efecto también se presentó en la muestra **Ti₁₆CN₁₆Ce₆₆ (Figura 16-I)**, el espectro de absorción es similar al obtenido en la muestra **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃**, es decir, existen cambios poco relevantes cuando la concentración de CeO_2 es alta (>16%). En contraste, la activación de la muestra **Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆ (Figura 16 inciso H)** se encuentra en una longitud de onda de 510 nm, siendo superada por la muestra **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆ (Inciso G Figura 16)** con 650 nm. Es evidente que la capacidad de absorción se mejora cuando la cantidad de titanio u urea se encuentra en mayor proporción en la combinación ternaria. Las muestras ternarias (**Ti₆₆CN₁₆Ce₁₆** y **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆**) poseen una alta absorción tanto en la región UV como en la visible, indicando que las muestras modificadas podrían beneficiarse tanto de la respuesta visible como de la respuesta UV.

La energía de band gap (E_g) de las muestras se estimó a partir de los espectros de absorción UV (**Figura 15** y **Figura 16**) teniendo en cuenta que:

$$\alpha(E) \propto (E - E_g)^{m/2}$$

donde $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción para un fotón de energía E , y $m = 4$ para una transición indirecta entre bandas [93]. Las energías de brecha de banda calculadas mediante un ajuste lineal de la pendiente a la abscisa se indican en la **Tabla 8**. Los resultados (obtenidos por el método TAUC) revelan que el material con el band gap más bajo fue el **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆** (2.39 eV), lo que debería significar que es el material que menos energía requiere para formar el par $e^- h^+$, sin embargo, esto no significa que dicho material sea el más fotosensible o que pueda degradar con mayor eficacia, pero se destaca lo relevante que es observar el desempeño para fotodegradar de este material.

Dentro de las especies que reducen la distancia de las bandas, el C_3N_4 parece ser más efectivo, se puede suponer que dicho efecto ocurre por sustituciones intersticiales, ya que si los compuestos estuviesen entre los planos

Tabla 8. Band-gap (E_g) de los materiales sintetizados.

Material	Band-Gap (eV)
CN	2.72
Ti	3.22
Ce	2.98
Ti-CN	3.04
Ce-CN	2.89
Ti-Ce	3.23
Ti ₁₆ CN ₆₆ Ce ₁₆	2.39
Ti ₆₆ CN ₁₆ Ce ₁₆	2.52
Ti ₁₆ CN ₁₆ Ce ₆₆	2.88
Ti ₃₃ CN ₃₃ Ce ₃₃	2.71

esto se reflejaría en la distancia interplanar, es muy probable que el CeO_2 tenga un efecto similar en el TiO_2 , incorporando cationes Ce^{4+} en los sitios del Ti^{4+} [85]. Otro compuesto que vale la pena mencionar es **Ti-Ce**, ya que si bien es el que tiene el E_g mayor (3.23 eV) esto se debe al alto contenido de CeO_2 , por lo que si la concentración baja el material tendrá mejores resultados (tanto en el E_g como en fotodegradación) [94][85].

5. FOTODEGRADACIÓN

La actividad catalítica de los materiales se evaluó degradando una solución de acetaminofén a temperatura estándar, el potencial de los materiales para interactuar con la molécula orgánica objetivo se detalla en los siguientes resultados. La evolución de los catalizadores en función del tiempo se observa en

Figura 17 representa la pérdida

de una fracción respecto a la concentración inicial del acetaminofén, mientras

Figura 17 es la conversión porcentual del avance de la degradación.

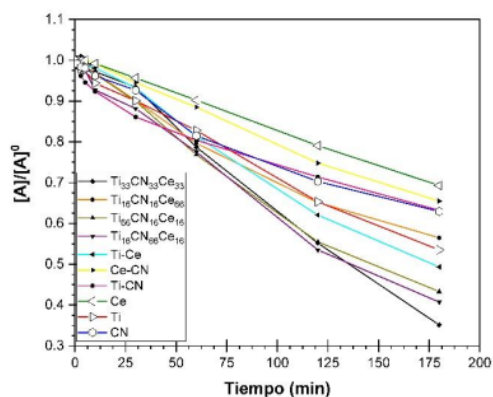


Figura 17. Degradación del acetaminofén.

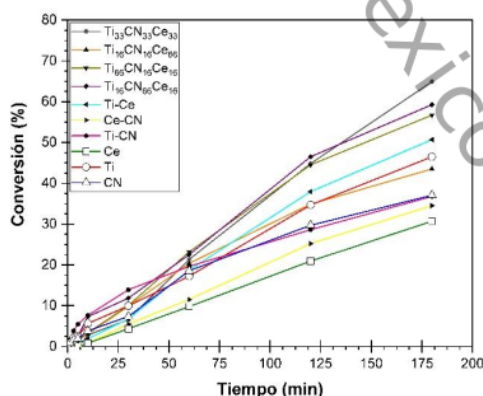


Figura 18. Conversión (%) de la fotodegradación.

una degradación máxima del 60-70% en condiciones similares), por lo que se puede esperar un mejor rendimiento del catalizador optimizado [36][28].

El material que degradó la mayor cantidad de acetaminofén fue **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃** con un 64.89%, después el **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆** con 59.27% y **Ti₁₆CN₆₆Ce₁₆** con 56.70%. En contraste los resultados de trabajos similares (tal como Safitri et al.) muestra que los resultados son ligeramente similares a los catalizadores sintetizados (con

De los resultados anteriores es posible dar seguimiento a la constante cinética (k), tomando en cuenta la ley de rapidez (r) de una reacción de primer orden (puesto que esta reacción de degradación es de primer orden) es:

$$-r = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

Donde $[A]$ es la concentración a un determinado tiempo (t), entonces se aplica el método integral tomando en cuenta la concentración inicial $[A]_0$, se obtiene [85][95]:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Los resultados correspondientes a la k se encuentran en la **Figura**

19, donde la constante mayor es la del material **Ti₃₃CN₃₃Ce₃₃** con $k = 0.005814956s^{-1}$.

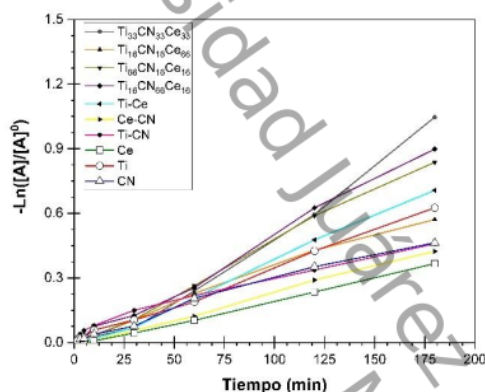


Figura 19. Constantes cinéticas.

6. SUPERFICIE DE RESPUESTA

6.1 RSM SOBRE EL BAND-GAP

La RSM se realizó con un diseño experimental (DOE) “Simplex-lattice desing” con un numero de factores igual a 3 (cada componente puro) y con un grado polinomial de 2 [96]–[98]. Las variables independientes corresponden también a los materiales en estado “puro”, mientras que la variable dependiente es E_g . El valor máximo es de 1 y el mínimo 0. Los puntos que enriquecen la información son los 10 materiales sintetizados observados en la **Tabla 8**, no se llevaron a cabo replicas. Los resultados de este análisis se pueden observar en la **Figura 20**, donde corrobora lo que se mencionó antes, las altas concentraciones de CeO_2 aumentan el E_g , y el C_3N_4 lo disminuye. Sin embargo, para

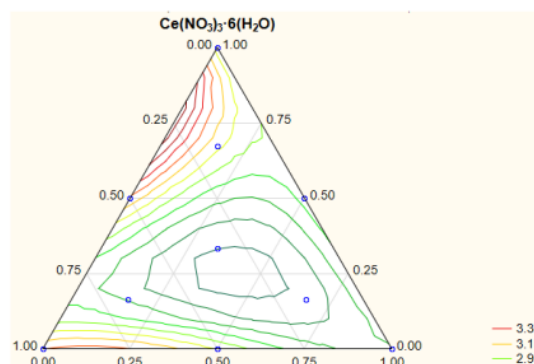


Figura 21. Diagrama de contorno para el E_g , con líneas de seguimiento.

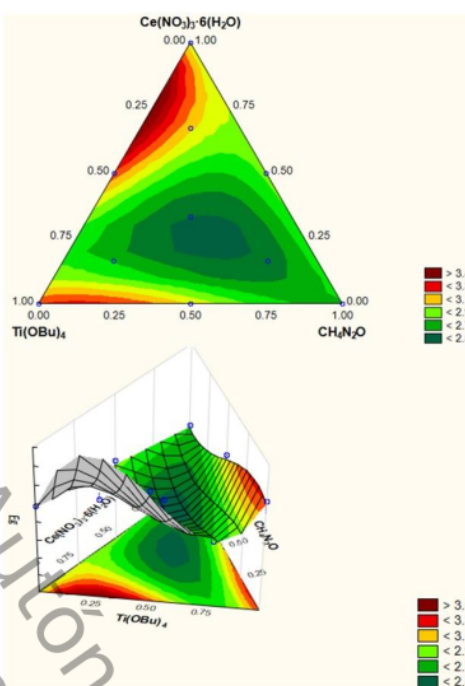


Figura 20. Diagramas de RSM (diagrama en la parte inferior) y contorno (parte superior) del E_g .

obtener datos más fehacientes se recomienda recabar más datos en distintos puntos, principalmente en concentraciones muy bajas de CeO_2 (menores al 10%) [94]. Mientras que los valores más bajos corresponden a materiales ternarios en general.

Para determinar la proporción optima (un band gap más estrecho o de menor energía) se empleó la **Figura 21**, ahí es posible observar

que el material óptimo debería encontrarse en una zona con las siguientes proporciones aproximadamente: 25% **Ti**, 55% **CN** y 20% **Ce**. Lo que se traduce a las siguientes masas de los precursores: 2.13 gr de $Ti(OBu)_4$, 2.15 gr de CH_4N_2O y 1 gr $Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$.

6.2 RSM DE LA FOTODEGRADACIÓN

Al igual que en el caso anterior, la RSM se realizó con un diseño experimental (DOE) “Simplex-lattice desing” con un numero de factores igual a 3 (cada componente puro) y con un grado polinomial de 2 [96]–[98]. Las variables independientes corresponden también a los materiales en estado “puro”, mientras que la variable dependiente o de respuesta es el “% de degradación”. El valor máximo es de 1 y el mínimo 0. Los puntos que enriquecen la información son los 10 materiales sintetizados cuyos resultados se pueden ver en la **Figura 17** (inciso II), no se llevaron a cabo replicas. Los resultados de este análisis se pueden observar en la **Figura 22**. Hay que tomar en cuenta que

contrario al caso anterior (RSM del E_g) los materiales óptimos no se encuentran en las zonas verdes (<26) si no en las rojas (>60). Otro punto por señalar es que en general se obtuvieron buenos resultados de los cerámicos ternarios.

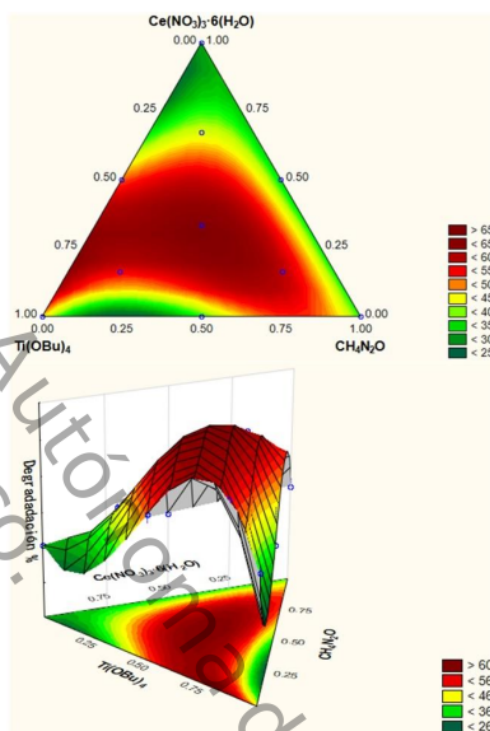


Figura 22. Diagramas de RSM (diagrama en la parte inferior) y contorno (parte superior) del % de degradación.

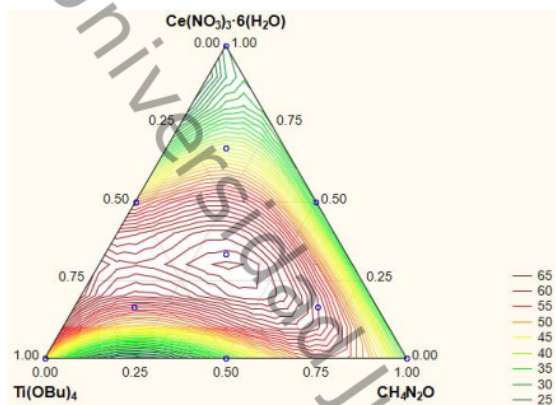


Figura 23. Diagrama de contorno del % de degradación, con líneas de seguimiento.

La optimización del sistema es posible usando como apoyo la **Figura 23**, gracias a la cual se puede observar que el material óptimo debería poseer una composición porcentual estimada de: 35% Ti, 36% CN y Ce 29%. Lo que se traduce a las siguientes masas de los precursores: 2.98 gr de $Ti(OBu)_4$, 1.4gr de CH_4N_2O y 1.45gr $Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$. Finalmente, es destacable mencionar que las zonas óptimas de la fotodegradación y del

band gap más bajo se interceptan.

VI: CONCLUSIÓN Y PERSPECTIVAS

1. CONCLUSIÓN

Tras el análisis de los materiales es posible afirmar que la mezcla ternaria posee una buena capacidad para fotodegradar del acetaminofén, siendo el $\text{Ti}_{33}\text{CN}_{33}\text{Ce}_{33}$ el que degradó el mayor porcentaje, es relevante mencionar que dentro de los materiales ternarios el CeO_2 parece tener un efecto negativo en grandes cantidades. En las XRD es posible observar que el mismo componente tiende a acaparar la estructura cristalina, es decir que los cristales de CeO_2 se forman fácilmente en comparación a otras estructuras, también es importante señalar la ubicación de los componentes ya que es muy probable que cationes sustituyan los átomos de Ti^{2+} , esta se corrobora por que las distancias interplanares no crecieron por lo tanto es muy probable que la inserción de las otras especies sea sustitucional.

Mediante la microscopía SEM fue posible observar que las partículas, en general, van de $1\mu\text{m}$ a los $20\mu\text{m}$ y que al ser más pequeñas tienden a mostrar superficies más porosas, lo que se corrobora con los análisis de propiedades texturales, que también revelan la naturaleza de dichos poros (en su mayoría poros que tienden a retener sustancias) y gracias la técnica de EDS fue posible constatar que el CeO_2 tiende a depositarse en la superficie, lo va acorde a la literatura, y que podría apoyar el hecho de que las altas proporciones de este componente disminuyen la actividad y aumentan el E_g .

También es destacable mencionar que la RSM de la fotocatalisis reveló que el material optimizado se encuentra en la misma zona (proporciones similares) al material optimizado de la RSM del E_g , por lo que resulta aún más llamativa la

síntesis y evaluación de las propiedades de ese material óptimo (con las masas de 2.98 gr de $Ti(OBu)_4$, 1.4 gr de CH_4N_2O y 1.45 gr $Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$).

Por último, es importante hacer hincapié en algo que se mencionó sobre la RSM a mayor cantidad de datos más fehaciente será el resultado, esto se menciona porque existe la posibilidad de que se obtengan mejores resultados si se sintetizan catalizadores con proporciones de CeO_2 menores al 10%, pero como se observó el material óptimo tiende a altas concentraciones de TiO_2 y C_3N_4 y bajas de CeO_2 .

2. PERSPECTIVAS

Por cuestiones diversas se proponen las siguientes rutas experimentales para evaluar a futuro:

- Sintetizar el material con las proporciones másicas optimizadas, previstas por la superficie de respuesta.
- Evaluar la naturaleza de los enlaces entre especies puras.
- Ampliar el número de datos experimentales, sintetizar más variables que enriquezcan los resultados.
- Evaluar los materiales modificando la síntesis (ej. Método hidrotermal).

ANEXO - A

1. CÓMO LEER EL DIAGRAMA TERNARIO

Para visualizar a que hacen referencia los diagramas ternarios se usaran como apoyo las **Figura 1A-Figura 2A**. Antes que nada, la escala de 0-1 es una fracción, si se desea conocer la proporción en porcentaje se multiplica la fracción por 100%.

En la **Figura 1A** se puede ver un material ternario. La flecha A (Rojo) tiene su origen en la escala del TiO_2 con un valor aproximado de 0.16, la flecha B (verde) es del CeO_2 y tiene un valor de 0.66, y la flecha C (azul) es del C_3N_4 con un valor de 0.16 aprox. Por lo tanto, en la **Figura 1A** la composición es la siguiente:

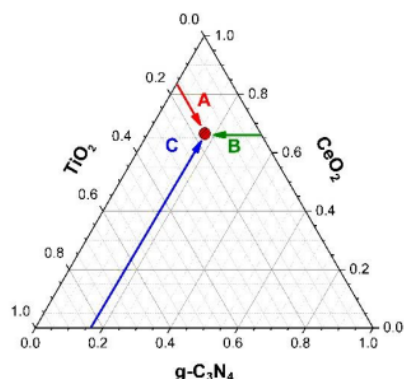


Figura 1A. Ejemplo de una composición ternaria y su respectiva ubicación en un diagrama ternario.

Tabla 1A. Ejemplo de la composición del sistema ternario visto en la **Figura 1A**.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN	COMPOSICIÓN
	FRACCIONARIA	PORCENTUAL
Ti	0.16	16%
Ce	0.66	66%
C-N	0.16	16%

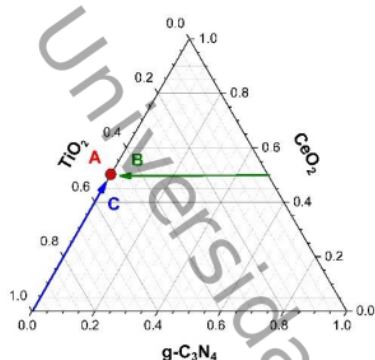


Figura 2A. Ejemplo de una composición binaria y su ubicación en un diagrama ternario.

La **Figura 2A** muestra un material binario, la ubicación del TiO_2 esta en 0.5, la flecha del CeO_2 tiene su origen en 0.5 y el C_3N_4 tiene su origen 0. Por lo tanto, la proporción sería la siguiente:

Tabla 2A. Ejemplo de la composición de un sistema binario visto en la **Figura 2A**.

COMP.	COMP. FRACC.	COMP. PORCENT.
Ti	0.5	50%
Ce	0.5	50%
C-N	0	0%

2. ECUACION DE SCHERRER

Cuando la red cristalina está libre de deformaciones y hay un tipo de cristales predomina de manera general se puede estimar el tamaño promedio de cristales empleando la fórmula de Scherrer. La ecuación de Scherrer es la siguiente:

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

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal

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

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})

θ es la posición del pico de difracción

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

ANEXO - B: CÁLCULOS

1. MASA (gr) DE LOS PRECURSORES EMPLEADOS

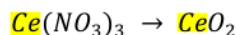
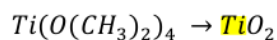
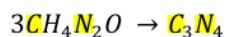
Como ya se mencionó con anterioridad, el modelo empleado para optimizar las muestras requiere que se sinteticen 12 materiales con 10 proporciones másicas distintas (las proporciones se detallan en la **Tabla 4**), para ello se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones; peso molecular, reacciones químicas, peso final esperado (2gr) y las proporciones másicas. El proceso es el siguiente:

Primero se consideran los siguientes valores:

Tabla 1B. Peso molecular de los átomos y moléculas de relevancia.

Átomos de interés	M (gr/mol)	Reactivo	M _R (gr/mol)	Producto	M _P (gr/mol)
<i>C</i>	12.011	<i>CH₄N₂O</i>	60.06	<i>C₃N₄</i>	92.061
<i>N</i>	14.007	<i>Ti(O(CH₃))₂</i>	340.32	<i>TiO₂</i>	79.858
<i>O</i>	15.999	<i>Ce(NO₃)₃</i>	434.23	<i>CeO₂</i>	172.908
<i>Ti</i>	47.86				
<i>Ce</i>	140.91				

La transformación química de los precursores se encuentra simplificada a continuación (Las especies resaltadas son aquellas de interés para determinar la cantidad de precursor necesario en cada caso):



1. Se determina X_p de la siguiente manera:

$$X_P = (n \cdot M)/(M_P)$$

Donde n es el número átomos en la molécula (producto) y la M corresponde a la especie cuya masa de precursor nos interesa conocer. Posteriormente se determinan los moles que habrá en el producto:

$$mol = MCP \cdot X_P$$

Donde $MCP = (PFM)(\%peso/100)$. Mientras tanto se debe determinar la X_R , de la siguiente manera:

$$X_R = (n \cdot M)/(M_R)$$

Donde n es el número átomos en la molécula (reactivo). Finalmente, todo converge en la siguiente ecuación:

$$Cantidad\ del\ precursor(gr) = (mol)/(X_R)$$

Tabla 2B. Significado de las abreviaciones empleadas en la síntesis.

ABREVIACIÓN	SIGNIFICADO
CH_4N_2O	Urea
C_3N_4	Nitruro de carbono
$Ti(OBu)_4$	Butóxido de titanio
TiO_2	Oxido de titanio
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$	Nitrato de cerio hexahidratado
CeO_2	Oxido de cerio
$\%peso$	Proporción másica en porcentaje
PFM	Peso final del material (se esperan 2gr)
M	Masa molar
M_R	Masa molar del reactivo o precursor
M_P	Masa molar del producto
X_R	Fracción molar del átomo de interés en los reactivos

X_P	Fracción molar del átomo de interés en los productos
<i>mol</i>	Moles
<i>MCP</i>	Masa del compuesto en el producto

REFERENCIAS

- [1] R. S. Ramalho, *Introduction to Wastewater Treatment Processes*, 2nd Editio. London: Academic Press, 2013.
- [2] Y. Yu and L. Wu, "Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry," *Talanta*, vol. 89, pp. 258–263, 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2011.12.023.
- [3] T. A. Ternes, "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers," *Water Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 3245–3260, 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- [4] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester, "The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment," *Environ. Pollut.*, vol. 145, no. 3, pp. 738–744, 2007, doi: 10.1016/j.envpol.2005.08.077.
- [5] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, and J. N. Lester, "Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 22, no. 12, pp. 1383–1394, 2001, doi: 10.1080/09593330.2001.11090873.
- [6] M. J. Hilton and K. V. Thomas, "Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1015, no. 1–2, pp. 129–141, 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)01213-5.
- [7] J. P. S. Sidhu *et al.*, "Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers," *Sci. Total Environ.*, vol. 463–464, pp. 488–496, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.020.
- [8] L. Spessato *et al.*, "KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 371, no. February, pp. 499–505, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.02.102.
- [9] C. Zwiener and F. H. Frimmel, "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water," *Water Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1881–1885, 2000, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00338-3.
- [10] J. M. Marín, J. A. Navío, L. A. Ríos, and G. Restrepo, "Soporte de nuevas películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre gránulos de poliéster para aplicación en fotocatalisis," *Inf. Tecnol.*, vol. 19, no. 6, pp. 9–20, 2008, doi:

10.1612/inf.tecnol.3979it.07.

- [11] R. L. Pozzo, M. A. Baltanás, and A. E. Cassano, "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art," *Catal. Today*, vol. 39, no. 3, pp. 219–231, 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(97)00103-X.
- [12] C. L. Sheen *et al.*, "QJM to the health-care system," pp. 609–619, 2002.
- [13] L. Alvari, "EVALUACIÓN DEL RIESGO ACUÁTICO DE SIETE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS SOBRE *Daphnia magna* AQUATIC RISK ASSESSMENT OF SEVEN PHARMACEUTICAL PRODUCTS ON *Daphnia magna*," vol. 8, no. 2, 2009.
- [14] M. Microbiología, T. Ambiental, and E. Ingeniería, "en la salud humana y el ambiente Toxic effects of paracetamol on human health and the environment Efeitos tóxicos do paracetamol na saúde humana E fectos tóxicos del paracetamol," pp. 139–150.
- [15] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, and S. C. Pillai, "Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 244, no. September 2018, pp. 1021–1064, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.080.
- [16] T. Zhang, Y. Jin, Y. Shi, M. Li, J. Li, and C. Duan, "Modulating photoelectronic performance of metal–organic frameworks for premium photocatalysis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380. Elsevier B.V., pp. 201–229, 01-Feb-2019, doi: 10.1016/j.ccr.2018.10.001.
- [17] S. Agrawal, N. J. English, K. R. Thampi, and J. M. D. MacElroy, "Perspectives on ab initio molecular simulation of excited-state properties of organic dye molecules in dye-sensitised solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 35, pp. 12044–12056, 2012, doi: 10.1039/c2cp42031g.
- [18] M. Reza Gholipour, C. T. Dinh, F. Béland, and T. O. Do, "Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting," *Nanoscale*, vol. 7, no. 18, pp. 8187–8208, 2015, doi: 10.1039/c4nr07224c.
- [19] H. K. Hektisch, J. Dennis, and J. I. Hanoka, *Crystal growth in gels*, vol. 26, no. 3. Penn. State Univ. Press, University Park, Pa., 1965.
- [20] Jhon Regalbuto, *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, vol. 2007, no. 2. CRC press, 2007.
- [21] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 2013.
- [22] C. Pacheco and A. Felipe, "USE OF PRASEODYMIUM DOPED CERIUM OXIDE IN SOFC USE OF PRASEODYMIUM DOPED CERIUM OXIDE IN SOFC," 2017.
- [23] D. B. Hernández-Uresti A, S. A. Obregón Alfaro, and A. B. Vázquez Dimas A

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, "Acoplamiento de CdS/g-C 3 N 4 en la degradación fotocatalítica de tetraciclina," 2016.

- [24] S. V. Aurobind, K. P. Amirthalingam, and H. Gomathi, "Sol-gel based surface modification of electrodes for electro analysis," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 121, no. 1–3, pp. 1–7, 13-Sep-2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.04.001.
- [25] W. G. H. George E. Box, J. Stuart Hunter, *Estadística para investigadores: diseño, innovación y descubrimiento*, 2da ed. Barcelona, España: Editorial Reverté, 2008.
- [26] C. Zhang, W. Wong, and H. Peng, "Dual-objective optimal mixture designs," *Aust. New Zeal. J. Stat.*, vol. 54, no. 2, pp. 211–222, 2012, doi: 10.1111/j.1467-842X.2012.00670.x.
- [27] Y. Kaya, G. F. Piepel, and E. Caniyilmaz, "Development of a rubber-based product using a mixture experiment: A challenging case study," *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 123–150, 2013, doi: 10.1177/147776061302900301.
- [28] L. Yang, L. E. Yu, and M. B. Ray, "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO 2 photocatalysis," vol. 42, pp. 3480–3488, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [29] A. Ramamoorthy and T. Esvaramoorthy, "Visible light proven Si doped TiO 2 Nanocatalyst for the Photodegradation of Organic dye," *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 1760–1769, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.275.
- [30] X. Zheng *et al.*, "Synthesis of X-architecture CeO2 for the photodegradation of methylene blue under UV-light irradiation," *J. Alloys Compd.*, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.110.
- [31] X. Wen, C. Zhang, C. Niu, L. Zhang, G. Zeng, and X. Zhang, "Highly enhanced visible light photocatalytic activity of CeO 2 through fabricating a novel p – n junction BiOBr / CeO 2," *CATCOM*, vol. 90, pp. 51–55, 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2016.11.018.
- [32] G. Jiang, X. Yang, Y. Wu, Z. Li, Y. Han, and X. Shen, "A study of spherical TiO 2 / g-C 3 N 4 photocatalyst: Morphology , chemical composition and photocatalytic performance in visible light," vol. 432, pp. 232–241, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2016.12.026.
- [33] E. Pérez, M. Farfán, G. Morales, and V. Murgia, "Synthesis of N-TiO 2 Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 649–655, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.04.121.
- [34] W. Mekprasart and W. Pecharapa, "Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO 2 and its photocatalytic activity enhancement under visible light," *Energy Procedia*, vol. 9, pp. 509–514, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.09.058.

- [35] S. Varnagiris, A. Medvids, M. Lelis, D. Milcius, and A. Antuzevics, "Chemistry Black carbon-doped TiO₂ films: Synthesis, characterization and photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 382, no. February, p. 111941, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.111941.
- [36] V. Y. Safitri, "Degradation of Paracetamol by Photolysis Using C-N-codoped TiO₂ Vanny Yula Safitri, et.al Degradation of Paracetamol by Photolysis Using C-N-codoped TiO₂," pp. 189–195, 2017, doi: 10.20884/1.jm.2017.12.2.378.
- [37] B. Ljiljana Rožić, Srđan Petrović, Davor Lončarević and V. J. and J. L. Grbić, Nenad Radić, Stevan Stojadinović, "Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂-CeO₂ nanopowders," *Ceram. Int.*, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.153.
- [38] J. J.-B. Y. Lara-López, G. García-Rosales, "Synthesis and characterization of carbon-TiO₂-CeO₂ composites and their applications in phenol degradation," *J. RARE EARTHS*, vol. 35, no. 6, pp. 551–558, 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60947-5.
- [39] M. J. Mu, M. Fernández-garcía, and A. Kubacka, "Environmental Promotion of CeO₂ – TiO₂ photoactivity by g-C₃N₄: Ultraviolet and visible light elimination of toluene," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 261–270, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.037.
- [40] A. Kumar, M. Khan, X. Zeng, and I. M. C. Lo, "Development of g-C₃N₄ / TiO₂ / Fe₃O₄ @ SiO₂ Heterojunction via Sol-gel Route : A Magnetically Recyclable Direct Contact Z-scheme Nanophotocatalyst for Enhanced Photocatalytic Removal of Ibuprofen from Real Sewage Effluent under Visible Light," *Chem. Eng. J.*, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.07.153.
- [41] A. C. Jaramillo, A. M. Echavarría, and A. Hormaza, "Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción del colorante azul ácido sobre residuos de flores," *Ing. y Cienc.*, vol. 9, no. 18, pp. 75–91, 2013, doi: 10.17230/ingciecia.9.18.4.
- [42] X. Y. Hu, K. Zhou, B. Y. Chen, and C. T. Chang, "Graphene/TiO₂ /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, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.192.
- [43] R. Fretwell and P. Douglas, "An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film-preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants," 2001.
- [44] T. Hisanaga, K. Harada, and K. Tanaka, "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂," 1990.
- [45] S. Deng, Z. Li, J. Huang, and G. Yu, "Preparation, characterization and application of a Ce-Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 1014–1021, Jul. 2010, doi:

- 10.1016/j.jhazmat.2010.03.106.
- [46] X. Gao, X. Sen Du, L. W. Cui, Y. C. Fu, Z. Y. Luo, and K. F. Cen, "A Ce-Cu-Ti oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 4, pp. 255–258, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2010.09.029.
 - [47] A. Khaleel, "Titanium-doped alumina for catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether at relatively low temperatures," *Fuel*, vol. 90, no. 7, pp. 2422–2427, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.03.008.
 - [48] D. De La Cruz Romero, G. T. Torres, J. C. Arévalo, R. Gomez, and A. Aguilar-Elguezabal, "Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: Photocatalytic activity for phenol degradation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 56, no. 3, pp. 219–226, Dec. 2010, doi: 10.1007/s10971-010-2297-3.
 - [49] L. E. B. L.V. Azaroff, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. New York: McGraw-Hill, 1985.
 - [50] B. F. Warren, *X-Ray Diffraction*. MA: Addison-Wesley, 1969.
 - [51] A. Guiner, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Bodies, and Amorphous Bodies*. San Francisco: W.H. Freeman and Co, 1963.
 - [52] A. S. W. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr., *Encyclopedia of Materials Characterization*. Greenwich: Gulf Professional Publishing, 1992.
 - [53] D. M. Young and A. D. Crowl, *Physical Adsorption of Gases*. London: Butterworths, 1962.
 - [54] D. J. C. Yates, "On the location of adsorbed ethylene in a zeolite," *J. Phys. Chem.*, vol. 70, pp. 3693–3697, 1966, doi: <https://doi.org/10.1021/j100883a054>.
 - [55] E. G. M. Che, *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Amsterdam, 1990.
 - [56] Q. Ma, H. Zhang, R. Guo, Y. Cui, and X. Deng, "A novel strategy to fabricate plasmonic Ag / AgBr nano-particle and its enhanced visible photocatalytic performance and mechanism for," vol. 0, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.06.033.
 - [57] O. Nasr, O. Mohamed, A. Al-shirbini, and A. Abdel-wahab, "Chemistry Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag , Au and Pt loaded TiO₂ using solar light," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 374, no. October 2018, pp. 185–193, 2019, doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.01.032.
 - [58] D. R. Paul, R. Sharma, S. P. Nehra, and A. Sharma, "Loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution," pp. 15381–15391, 2019, doi: 10.1039/c9ra02201e.

- [59] J. M. Chem, F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, and S. C. Lee, "Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts †," pp. 15171–15174, 2011, doi: 10.1039/c1jm12844b.
- [60] M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, and M. Toyoda, "Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials," *Carbon N. Y.*, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.082.
- [61] M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, and T. Morishita, "Nitrogen-doped carbon materials," *Carbon N. Y.*, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.024.
- [62] S. A. Alim, T. S. Rao, I. M. Raju, M. R. Kumar, and K. V. D. Lakshmi, "Fabrication of visible light driven nano structured Copper , Boron codoped TiO₂ for photocatalytic removal of Lissamine Green B," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, no. 1, pp. 92–103, 2019, doi: 10.1016/j.jscs.2018.05.005.
- [63] S. Abbad *et al.*, "Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. January, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.103718.
- [64] Q. Wang, X. Wei, J. Dai, J. Jiang, and X. Huo, "Influence of annealing process on ferromagnetism of undoped TiO₂ nanoparticles prepared by sol – gel method," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 21, pp. 111–115, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.01.004.
- [65] M. L. Nobre FX, Mariano FAF, dos Santos FEP, Rocco MLM and B. W. de Matos JME, Couceiro PRC, "Heterogeneous Photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO₂," *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103501.
- [66] W. Yin, B. Wen, C. Zhou, A. Selloni, and L. Liu, "Excess electrons in reduced rutile and anatase TiO₂," *Surf. Sci. Rep.*, 2018, doi: 10.1016/j.surfrep.2018.02.003.
- [67] Z. M. Yang H, Xu B, Yuan S, Zhang Q and O. T., "Synthesis of Y-doped CeO₂/PCN nanocomposited photocatalyst with promoted photoredox performance," *Applied Catal. B, Environ.*, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.057.
- [68] Y. J. Chang S, Harle G, Ma J, "The effect of textural Properties of CeO₂-SiO₂ mixed oxides on NH₃-SCO activity of Pt/CeO₂-SiO₂ catalyst," *Appl. Catal. A, Gen.*, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117775.
- [69] T. M. Wandre *et al.*, "Sol – gel synthesized TiO₂ – CeO₂ nanocomposite : an efficient photocatalyst for degradation of methyl orange under sunlight," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3823-4.
- [70] Y. Q. Y. Ma, W. Gao, Z. Zhang, S. Zhang, Z. Tian, Y. Liu, J.C. Ho, "Regulating the surface of nanoceria and its applications in heterogeneous catalysis," *Surf. Sci. Rep.*, 2018, doi: 10.1016/j.surfrep.2018.02.001.
- [71] X. Xu, L. Lai, J. Jiang, Z. He, and S. Song, "C,N-Codoped TiO₂ with a

- Nitrogen-Doped Carbon Coating Derived from 2,6-Diaminopyridine for Visible Light-Induced Photocatalytic Hydrogen Evolution," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, pp. 9702–9712, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b00561.
- [72] X. Wang and T. Lim, "Solvothermal synthesis of C – N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 355–364, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.012.
- [73] T. Jia, F. Fu, D. Yu, J. Cao, and G. Sun, "Facile synthesis and characterization of N-doped TiO₂/C nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance," *Appl. Surf. Sci.*, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.024.
- [74] S. M. Lee, H. H. Lee, and S. C. Hong, "Influence of calcination temperature on Ce / TiO₂ catalysis of selective catalytic oxidation of NH₃ to N₂," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 470, pp. 189–198, 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2013.10.057.
- [75] M. J. Mu, A. Kubacka, M. N. Gómez-cerezo, D. Tudela, and M. Fernández-garcía, "Environmental composite systems : A kinetic study," vol. 141, pp. 626–635, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.04.071.
- [76] F. Rojas, R. Alexander-katz, T. Lo, A. Balankin, and A. Buljan, "Porosity , structural and fractal study of sol – gel TiO₂ – CeO₂ mixed oxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1873–1885, 2004, doi: 10.1016/j.jssc.2004.01.013.
- [77] V. Nair, P. Dhar, and R. Vinu, "Production of phenolics via photocatalysis of ball milled lignin-TiO₂ mixtures in aqueous suspension," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 22, pp. 18204–18216, 2016, doi: 10.1039/c5ra25954a.
- [78] X. Wang and T. Lim, "Effect of hexamethylenetetramine on the visible-light photocatalytic activity of C – N codoped TiO₂ for bisphenol A degradation : evaluation of photocatalytic mechanism and solution toxicity," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 399, no. 1–2, pp. 233–241, 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.04.002.
- [79] H. Zangeneh, M. Farhadian, and A. A. Zinatizadeh, "Journal of Environmental Chemical Engineering N (Urea) and C e N (L-Asparagine) doped TiO₂ - CuO nanocomposites : Fabrication , characterization and photodegradation of direct red 16," vol. 8, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103639.
- [80] K. S. W. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [81] K. K. Neimark, A. V.; Ravikovitch, P.I.; Grün, M.; Schüth, F.; Unger, "Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 207, pp. 159–169, 1998, doi: 10.1006/jcis.1998.5748.

- [82] G. López, R.H.; Vidales, A.M.; Zgrablich, "Percolation effects on adsorption-desorption hysteresis," *Langmuir*, vol. 16, pp. 6999–7005, 2000, doi: 10.1021/la991465+.
- [83] S. Tomova, D.; Iliev, V.; Eliyas, A.; Rakovsky, "Promoting the oxidative removal rate of oxalic acid on gold-doped CeO₂/TiO₂ photocatalysts under UV and visible light irradiation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 156, pp. 715–723, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.10.070.
- [84] W. Ding, J.; Long, G.; Luo, Y.; Sun, R.; Chen, M.; Li, Y.; Zhou, Y.; Xu, X.; Zhao, "Photocatalytic reductive dechlorination of 2-chlorodibenzo-p-dioxin by Pd modified g-C₃N₄ photocatalysts under UV-vis irradiation: Efficacy, kinetics and mechanism," *J. Hazard. Mater.*, vol. 355, pp. 74–81, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.014.
- [85] M. Galindo, F.; Gómez, R.; Aguilar, "Photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on nanocrystalline TiO₂-CeO₂ sol-gel catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 281, pp. 119–125, 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2007.10.008.
- [86] M. K. Ranjithkumar, R.; Lakshmanan, P.; Devendran, P.; Nallamuthu, N.; Sudhahar, S.; Kumar, "Investigations on effect of graphitic carbon nitride loading on the properties and electrochemical performance of g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for energy storage device applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 121, p. 105328, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105328.
- [87] D. S. Wang, X.R.; Li, Y.; Tang, L.P.; Gan, W.; Zhou, W.; Zhao, Y.F.; Bai, "Fabrication of Zn-Ti layered double hydroxide by varying cationic ratio of Ti⁴⁺ and its application as UV absorbent," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 28, pp. 394–399, 2017, doi: 10.1016/j.cclet.2016.09.002.
- [88] J. G. García-Hernández, L.E.; Frías-Márquez, D.M.; Gpe Pacheco-Sosa, J.; Cervantes-Urbe, A.; Carlos Arévalo-Pérez, J.; Pérez-Vidal, H.; Silahua-Pavón, A.A.; Antonia Lunagómez-Rocha, M.; Torres-Torres, "2-Chlorophenol degradation by catalytic wet air oxidation using copper supported on TiO₂-CeO₂-ZrO₂," *Water Sci. Technol.*, vol. 80, pp. 911–919, 2019, doi: 10.2166/wst.2019.330.
- [89] Y. Shen, Z.; Xia, Q.; Li, Y.; Yin, C.; Ge, Z.; Li, X.; Wang, "Adsorption-enhanced nitrogen-doped mesoporous CeO₂ as an efficient visible-light-driven catalyst for CO₂ photoreduction," *J. CO₂ Util.*, vol. 39, pp. 2–7, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101176.
- [90] K. Palummo, M.; Giorgi, G.; Chiodo, L.; Rubio, A.; Yamashita, "The nature of radiative transitions in TiO₂-based nanosheets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 18495–18503, 2012, doi: 10.1021/jp304618n.
- [91] Y. Jiang, B.; Zhang, S.; Guo, X.; Jin, B.; Tian, "Preparation and photocatalytic activity of CeO₂/TiO₂ interface composite film," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp.

- 5975–5978, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.01.049.
- [92] J. Lei, J.; Chen, Y.; Shen, F.; Wang, L.; Liu, Y.; Zhang, "Surface modification of TiO₂ with g-C₃N₄ for enhanced UV and visible photocatalytic activity," *J. Alloys Compd.*, vol. 631, pp. 328–334, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.080.
- [93] N. Serpone; E. Pelizzetti, "Photocatalysis: Fundamentals and Applications," 1st ed., Chichester: Wiley, 1985, p. 650.
- [94] M. E. Contreras-García, M. L. García-Benjume, V. I. Macías-Andrés, E. Barajas-Ledesma, A. Medina-Flores, and M. I. Espitia-Cabrera, "Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 183, no. 1, pp. 78–85, 2014, doi: 10.1016/j.mseb.2014.01.007.
- [95] Octave Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas*, Second. Barcelona, España: EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1987.
- [96] M. Gohel, R. Parikh, P. Aghara, S. Nagori, R. Delvadia, and M. Dabhi, "Application of Simplex Lattice Design and Desirability Function for the Formulation Development of Mouth Dissolving Film of Salbutamol Sulphate," *Curr. Drug Deliv.*, vol. 6, no. 5, pp. 486–494, 2009, doi: 10.2174/156720109789941696.
- [97] D. P. Lambrakis, "Experiments with Mixtures: A Generalization of the Simplex-Lattice Design," *J. R. Stat. Soc. Ser. B*, vol. 30, no. 1, pp. 123–136, 1968, doi: 10.1111/j.2517-6161.1968.tb01511.x.
- [98] 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," *Pharm. Weekbl. Sci. Ed.*, vol. 6, no. 5, pp. 185–194, 1984, doi: 10.1007/BF01999941.

SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE LAS PROPORCIONES MÁSCAS DEL SISTEMA TERNARIO TiO2\ CeO2\C-N PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE PARACETAMOL

INFORME DE ORIGINALIDAD

1 %

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	es.scribd.com Internet	71 palabras — < 1 %
2	eprints.uanl.mx Internet	35 palabras — < 1 %
3	hdl.handle.net Internet	22 palabras — < 1 %
4	tesis.ipn.mx Internet	22 palabras — < 1 %
5	www.ptolomeo.unam.mx:8080 Internet	16 palabras — < 1 %
6	repositorio.umariana.edu.co Internet	15 palabras — < 1 %
7	eprints.ucm.es Internet	10 palabras — < 1 %
8	doi.org Internet	8 palabras — < 1 %

EXCLUIR CITAS	ACTIVADO	EXCLUIR FUENTES	DESACTIVADO
EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA	ACTIVADO	EXCLUIR COINCIDENCIAS	< 5 PALABRAS