



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS
RENOVABLES

TESIS

“Síntesis y Caracterización de TiO_2 -Se para
Procesos de Remediación”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA **EN**
MATERIALES Y SISTEMAS
ENERGÉTICOS RENOVABLES

PRESENTA

ING. LILIANA ELIZABETH GUTIÉRREZ ALVARADO

DIRECTOR

DR. CARLOS ALONSO MEZA AVENDAÑO

CO-DIRECTOR

DR. JORGE ALBERTO BORREGO PÉREZ

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas;

Marzo del 2025





UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

SECRETARÍA ACADÉMICA DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 12 de marzo de 2025

Oficio No. SA/DIP/0242/2025

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

C. Liliana Elizabeth Gutiérrez Alvarado

CVU: 1271656

Candidata al Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables

Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables

UNICACH

Presente

Con fundamento en la **opinión favorable** emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado **Síntesis y Caracterización de TiO_2 -Se para Procesos de Remediación** cuyo Director de tesis es el Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño (CVU: 402165) y Co-Director el Dr. Jorge Alberto Borrego Pérez (CVU: 460429) quienes avalan el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo **autoriza** la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el **Grado de Maestra en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

Atentamente
“Por la Cultura de mi Raza”

Dra. Dulce Karol Ramírez López
DIRECTORA



C.c.p. Dr. José Francisco Pola Albores, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.
Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.
Archivo/minutario.

EPL/DKRL/hyb/jgp/gtr

2025, Año de la mujer indígena
Año de Rosario Castellanos

Ilustración: Noé Zenteno



Ciudad Universitaria, libramiento norte
poniente 1150, col. Lajas Maciel C.P. 29039.
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México
investigacionyposgrado@unicach.mx

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy gracias a Dios y a la Virgen por permitirme llegar a donde estoy, por guiarme en cada momento de mi vida y permitirme culminar la maestría.

Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada a través de la maestría, la cual permitió terminar el trabajo de investigación.

A mi director de tesis, el Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, gracias por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación por orientarme y guiarme. Gracias por aportar sus conocimientos, dedicación y tiempo.

Agradezco al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables y a la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por el apoyo en el uso de los laboratorios y equipos, al Laboratorio de Caracterización de Materiales por su apoyo en las mediciones DRX y UV-VIS. Al Laboratorio de Materiales y Procesos Sustentables (LAMPSUS) por su apoyo en las mediciones de WD- FRX.

También agradezco a la Universidad Politécnica de Chiapas (UPCH), por apoyarme con las mediciones de MEB.

Igualmente, doy gracias a los doctores, amigos, familiares que confiaron y creyeron en mí.

RESUMEN

El TiO_2 es utilizado en múltiples aplicaciones, entre las cuales se distingue la fotocatalisis para la descontaminación ambiental. Con el objetivo de desarrollar materiales con una mejor respuesta fotocatalítica, se ha optado por la incorporación de otros materiales en el TiO_2 , utilizando diferentes parámetros experimentales. Este trabajo resume los aspectos fundamentales de la fotocatalisis y presenta los resultados obtenidos a partir de las síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de polvos de TiO_2 puro y TiO_2 -Se. El TiO_2 puro se sintetizó mediante el método sol-gel, y posteriormente se empleó un proceso de selenización para incorporar selenio en el TiO_2 previamente obtenido. Durante esta etapa, se variaron parámetros experimentales como la concentración de selenio, el tiempo y la temperatura de recocido, con el fin de mejorar las propiedades fotocatalíticas de las muestras. Las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de fluorescencia de rayos X (WD-FRX) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis). El análisis realizado mediante el difractómetro de rayos X indicó que todas las muestras sintetizadas presentaron una estructura tetragonal en fase anatasa. A partir del análisis MEB, se observó que, a medida que aumentaba la concentración de selenio, la morfología de la muestra mostraba una mejor compactación en la superficie del material. Por otro lado, a través de la espectroscopía UV-Vis, se mostró que la incorporación de selenio permitió que el material se desplace al espectro visible. En la evaluación fotocatalítica, los resultados mostraron que la muestra de TiO_2 -Se al 10%, tratada a 500 °C durante 30 minutos, presentó una degradación del colorante azul de metileno de un ~99% en un medio acuoso, a diferencia del TiO_2 puro que presentó una degradación del ~49%, la cual mostró una menor eficiencia de degradación en un tiempo de 180 minutos.

Palabras clave: Fotocatalisis, TiO_2 , TiO_2 -Se, Sol-gel, Azul de metileno.

ABSTRACT

TiO₂ is used in various applications, among which photocatalysis for environmental decontamination stands out. With the aim of developing materials with better photocatalytic response, the incorporation of other materials into TiO₂ has been explored, using different experimental parameters. This work summarizes the fundamental aspects of photocatalysis and presents the results obtained from the synthesis, characterization, and photocatalytic evaluation of pure TiO₂ and TiO₂-Se powders. Pure TiO₂ was synthesized using the sol-gel method, and a selenization process was then employed to incorporate selenium into the previously obtained TiO₂. During this stage, experimental parameters such as selenium concentration, annealing time, and temperature were varied to improve the photocatalytic properties of the samples. The structural, optical, and morphological properties of the obtained samples were characterized using techniques such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF), and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. The analysis performed with the X-ray diffractometer indicated that all synthesized samples exhibited a tetragonal anatase phase structure. From the SEM analysis, it was observed that as the selenium concentration increased, the morphology of the sample showed better compaction on the material's surface. On the other hand, UV-Vis spectroscopy showed that the incorporation of selenium allowed the material to shift into the visible spectrum. In the photocatalytic evaluation, the results showed that the TiO₂-Se 10% sample, treated at 500°C for 30 minutes, exhibited a 99% degradation of methylene blue dye in an aqueous medium, compared to pure TiO₂, which showed a degradation of 49%, demonstrating lower degradation efficiency over a period of 180 minutes.

Keywords: Photocatalysis, TiO₂, TiO₂-Se, Sol-gel, Methylene blue.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE ESQUEMAS	11
LISTA DE TABLAS	11
LISTA DE ACRÓNIMOS	13
INTRODUCCIÓN	14
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
JUSTIFICACIÓN	17
OBJETIVOS	18
Objetivo general.....	18
Objetivos específicos	18
HIPÓTESIS	18
CAPÍTULO I.- GENERALIDADES	19
1.1 Comienzo histórico del TiO ₂ como fotocatalizador.....	19
1.2 Aplicaciones ambientales de materiales fotocatalíticos.....	20
1.3 Colorantes sintéticos	20
1.3.1 Azul de metileno (AM).....	21
1.4 Antecedentes de investigaciones realizadas con TiO ₂	22
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
2.1 Contaminación de aguas residuales	27
2.1.1 Contaminantes característicos de las aguas residuales	28
2.1.2 Datos – cifras del uso y consumo del agua.....	29
2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA)	29
2.2.1 Fotólisis.....	30

2.2.2 Catálisis.....	31
2.2.2.1 Fotocatálisis heterogénea	31
2.2.2.1.1 Proceso de la fotocatalisis heterogénea.....	31
2.3 Semiconductores	33
2.4 Materiales fotocatalizadores	34
2.4.1 Propiedades del Dióxido de titanio	35
2.5 Métodos de síntesis	36
2.5.1 Síntesis sol-gel	36
2.6 Técnicas de caracterización	37
2.6.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	37
2.6.2 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-VIS-NIR).....	38
2.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	40
2.6.4 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).....	41
CAPITULO III.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
3.1 Materiales de laboratorio y reactivos	42
3.1.1 Materiales de laboratorio	42
3.1.2 Reactivos de laboratorio	43
3.1.3 Equipos de laboratorio	43
3.1.4 Equipos de caracterización	43
3.2 Síntesis del fotocatalizador TiO ₂ por el método sol-gel	43
3.3 Síntesis de TiO ₂ .Se por Selenización	44
3.4 Caracterizaciones	46
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	47
3.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS-NIR).....	48
3.4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	49
3.4.4 Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X (WD-FRX)	50
3.5 Evaluación fotocatalítica.....	50
3.5.1 Curva de calibración del colorante AM.....	52
3.5.2 Fotólisis del AM	53
CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
4.1 Estudió de la concentración de Se en TiO ₂	54

4.1.1	Análisis estructural Difracción de Rayos X (DRX).....	54
4.1.1.1	Coeficiente de textura	57
4.1.2	Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	60
4.1.3	Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).....	62
4.1.4	Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR.....	63
4.1.4.1	Reflectancia difusa.....	63
4.1.4.1.1	Brecha de energía.....	64
4.1.4.1.2	Energía de Urbach.....	65
4.1.5	Evaluación fotocatalítica respecto a la concentración	68
4.1.5.1	Gráficas de cinética de degradación respecto a la concentración	69
4.2	Estudió del tiempo de Se en TiO ₂	72
4.2.1	Análisis estructural Difracción de Rayos X.....	72
4.2.1.1.	Coeficiente de textura	75
4.2.2	Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	77
4.2.3	Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).....	79
4.2.4	Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR.....	80
4.2.4.1	Reflectancia difusa.....	80
4.2.4.1.1	Brecha de energía.....	81
4.2.4.1.2	Energía de Urbach.....	82
4.2.5	Evaluación fotocatalítica respecto al tiempo	83
4.2.5.1	Gráficas de cinética de degradación respecto al tiempo	84
4.3	Estudió de la Temperatura de selenización.....	87
4.3.1	Análisis estructural Difracción de Rayos X.....	87
4.3.1.1	Coeficiente de textura	89
4.3.2	Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	91
4.3.3	Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).....	93
4.3.4	Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR.....	93
4.3.4.1	Reflectancia difusa.....	93
4.3.4.1.1	Brecha de energía.....	94
4.3.4.1.2	Energía de Urbach.....	96
4.3.5	Evaluación fotocatalítica respecto a la temperatura.....	96

4.3.5.1 Gráficas cinética de degradación respecto a la temperatura	98
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES.....	100
TRABAJOS A FUTURO	101
ANEXOS.....	102
REFERENCIAS BIBLIOGRÀFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Publicaciones realizadas sobre la fotocatalisis en presencia de luz visible, según los registros de la base de datos de Scopus	20
Figura 2. Estructura molecular del azul de metileno.	21
Figura 3. Agua contaminada de productos químicos usados en el proceso de transformación de las materias prima a telas	28
Figura 4. Diagrama del proceso de fotocatalisis heterogénea	32
Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO ₂ , a) Anatasa, b) Rutilo, y c) Brookita	35
Figura 6. Síntesis método sol-gel.	37
Figura 7. Representación gráfica de la Ley de Bragg.	38
Figura 8. Esquema del espectrofotómetro UV-VIS-NIR	39
Figura 9. Esquema de un equipo de MEB.	40
Figura 10. Proceso de fluorescencia de rayos X (FRX)	41
Figura 11. Síntesis de TiO ₂ por el método de sol-gel.	44
Figura 12. Selenización del TiO ₂	46
Figura 13. Difractómetro de Rayos X (DRX).	48
Figura 14. Espectrofotómetro UV.VIS.NIR.	49
Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).	49
Figura 16. Espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).	50
Figura 17. Reactor para el alcance de la degradación del azul de metileno.	51
Figura 18. a) Evaluación fotocatalítica del AM, b) Curva de calibración del AM.	52
Figura 19. Fotólisis de colorante azul de metileno.	53
Figura 20. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a) TiO ₂ puro b) TiO ₂ -Se 1%/500°C/30 min c) TiO ₂ -Se 5%/500°C/30 min y d) TiO ₂ -Se 10%/500°C/30 min.	54
Figura 21. Difractograma de polvos de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.	55
Figura 22. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%) y b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%).	57

Figura 23. Diagramas de coeficientes de texturas TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.	58
Figura 24. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO ₂ puro, b) TiO ₂ -Se 1%, c) TiO ₂ -Se 5% y d) TiO ₂ -Se a 10%.....	62
Figura 25. Reflectancia difusa de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.....	64
Figura 26. Determinación de la Brecha de energía de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a diferentes concentraciones.....	65
Figura 27. Variación de la Energía de Urbach del TiO ₂ puro y TiO ₂ – Se a diferentes concentraciones (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.....	67
Figura 28. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO ₂ puro, b) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se a 10% 500 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 500 °C 60 min y d) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 500 °C 90 min.	69
Figura 29. Muestra de imagen del colorante azul de metileno sin mineralización a 10 ppm y muestra de agua al haber utilizado el fotocatalizador de TiO ₂ -Se 10% 500 °C 30 min.	69
Figura 30. a) Curvas de cinética de degradación del AM a distintas concentraciones, b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a distintas concentraciones.....	70
Figura 31. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a) TiO ₂ puro b) TiO ₂ -Se 10%/500°C/30 min c) TiO ₂ -Se 10%/500°C/60 min y d) TiO ₂ -Se 10%/500°C/90 min..	72
Figura 32. Difractograma de polvos de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se 10% 500 °C con respecto a tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos.....	73
Figura 33. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a tiempos de recocido 30, 60 y 90 minutos, b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a tiempos de recocido 30, 60 y 90 minutos.....	75
Figura 34. Diagramas de coeficientes de texturas TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a 10% 500 °C a diferentes tiempos de recocidos de 30, 60 y 90 minutos.	76
Figura 35. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO ₂ puro, b) TiO ₂ -Se tratada a 30 minutos, c) TiO ₂ -Se tratada a 60 minutos y d) TiO ₂ -Se tratada a 90 minutos.	79
Figura 36. Espectrofotometría UV-VIS-NIR Reflectancia difusa TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se 10% 500 °C con tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos.....	80

Figura 37. Determinación de la Brecha de energía de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a diferentes tiempos de recocido.	81
Figura 38. Variación de la Energía de Urbach para TiO ₂ puro y TiO ₂ - Se con tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos 10% Se tratada a 500 °C.	83
Figura 39. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO ₂ puro, b) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se a 10% 500 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 500 °C 60 min y d) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 500 °C 90 min.	84
Figura 40. a) Curvas de cinética de degradación del AM utilizando diferentes tiempos de recocido y b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a diferentes tiempos de recocido. ..	85
Figura 41. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a) TiO ₂ puro, b) TiO ₂ -Se 10%/450°C/30 min, c) TiO ₂ -Se 10%/500°C/30 min y d) TiO ₂ -Se 10%/550°C/30 min.	87
Figura 42. Difractograma de polvos de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a 10% tratada a 30 minutos a diferentes temperaturas 450 °C, 500 °C y 550 °C.	88
Figura 43. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C y b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se, a temperaturas de 450°C, 500 °C y 550 °C.	89
Figura 44. Diagramas de coeficientes de texturas de TiO ₂ y TiO ₂ -Se a 10% 30 minutos con variación de temperaturas.	90
Figura 45. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO ₂ puro, b) TiO ₂ -Se tratada a 450 °C, c) TiO ₂ -Se tratada a 500 °C y d) TiO ₂ -Se tratada a 550 °C.	92
Figura 46. Espectrofotometría UV-VIS-NIR reflectancia difusa de TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.	94
Figura 47. Determinación de brechas de energía de TiO ₂ a diferentes temperaturas.	95
Figura 48. Variación de la Energía de Urbach para TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.	96
Figura 49. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO ₂ puro b) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se a 10% 450 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 500 °C 30 min d) Evaluación fotocatalítica TiO ₂ -Se 10% 550 °C 30 min.	97
Figura 50. a) Curvas de cinética de degradación del AM a diferentes temperaturas y b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a diferentes temperaturas.	98

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Métodos físicos y químicos (POA)	30
Esquema 2. Modelo de bandas de un semiconductor.	33
Esquema 3. Energía de Fermi y densidad de estados para semiconductores tipo n, tipo p e intrínseco.....	34

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos y cifras de la contaminación del agua	29
Tabla 2. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO ₂ a distintas concentraciones.....	45
Tabla 3. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO ₂ a distintos tiempos.....	45
Tabla 4. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO ₂ a distintas temperaturas.....	45
Tabla 5. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (D), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.	56
Tabla 6. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica (S_a) con respecto a la concentración.	60
Tabla 7. Composición elemental WD-FRX: % TiO ₂ y % Se respecto a la concentración.....	63
Tabla 8. Parámetros ópticos: Brechas de energía (E_g) y energía de Urbach (E_u) para TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se respecto a la concentración.	68
Tabla 9. Parámetros ópticos: Valores calculados para la cinética (K), vida media ($T_{1/2}$), ajuste lineal (R^2) y eficiencia de degradación del TiO ₂ puro y TiO ₂ - Se respecto a la concentración....	71
Tabla 10. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (D), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO ₂ Y TiO ₂ -Se 10% 500 °C de acuerdo diferentes tiempos de síntesis de 30, 60 y 90 min.....	74

Tabla 11. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica a diferentes tiempos de recocido.	77
Tabla 12. Composición elemental WD-FRX: % TiO ₂ y % Se a diferentes tiempos de recocido.	79
Tabla 13. Parámetros ópticos: Brechas de energía (E_g) y energía de Urbach (E_u) para TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se respecto a diferentes tiempos de recocido.	82
Tabla 14. Parámetros ópticos: Valores calculados para la cinética (K), vida media ($T_{1/2}$), ajuste lineal (R^2) y eficiencia de degradación del TiO ₂ puro y TiO ₂ - Se a diferentes tiempos de recocido.	86
Tabla 15. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (D), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO ₂ y TiO ₂ -Se 10% 500 °C a diferentes temperaturas.	89
Tabla 16. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica (S_a) a distintas temperaturas.	91
Tabla 17. Composición elemental WD-FRX: % TiO ₂ y % Se a diferentes temperaturas.	93
Tabla 18. Valores de la brecha de energía con respecto a la temperatura.	95
Tabla 19. Parámetros ópticos TiO ₂ puro y TiO ₂ -Se 10% 30 minutos con variación de temperatura de 450 °C, 500 °C y 550 °C.	99

LISTA DE ACRÓNIMOS

Abreviatura	Significado
POA	Procesos de oxidación avanzada
AM	Azul de metileno
DRX	Difractómetro de Rayos X
UV-VIS-NIR	Ultravioleta Visible infrarrojo cercano
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
FRX	Fluorescencia de Rayos X
IIER	Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables
UNICACH	Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
UPCH	Universidad Politécnica de Chiapas
UV	Ultravioleta
VIS	Visible
NIR	Cercano al infrarrojo
TiCl ₄	Tetracloruro de titanio
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
TiO ₂	Dióxido de titanio
Se	Selenio
OH	Radicales hidroxilos
ZnO	Óxido de zinc
V ₂ O ₅	Óxido de vanadio
CdS	Sulfuro de cadmio
ZnS	Sulfuro de zinc
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro
WO ₃	Óxido de Wolframio
E _g	Brecha de energía
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
EF	Energía de Fermi
E _u	Energía de Urbach

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la expansión industrial ha generado grandes beneficios a la humanidad; sin embargo, también han generado problemas ambientales cada vez más difíciles de solventar. Si bien, los recursos hídricos se han visto alterados por las descargas de los efluentes con alta carga de contaminantes, incluyendo compuestos orgánicos e inorgánicos, como metales pesados, plásticos, herbicidas, pesticidas, antibióticos, colorantes, entre otros. Provocando un impacto negativo considerable al medio ambiente [1]. Entre estos contaminantes, podemos mencionar los residuos generados por colorantes industriales, los cuales pueden afectar significativamente los medios acuáticos y la salud humana. Incluso si el agua contaminada se ingiere en bajas concentraciones, puede causar daños debido a su capacidad para aumentar los efectos mutagénicos y cancerígenos [2].

Los colorantes se encuentran presentes en más del 54 % de los diferentes tipos de textiles que se producen, y alrededor del 20 % de estos colorantes utilizados en los textiles son liberados a las aguas sin tratamiento previo alguno [3]. La industria textil utiliza aproximadamente para el teñido 10,000 litros de agua por cada 1 kg de prenda fabricada [4]. Por otra parte, se producen aproximadamente más de 7×10^5 toneladas de desechos producidos por las industrias anualmente [5].

Debido a la necesidad de descontaminar las aguas residuales, a lo largo del tiempo se han utilizado varios métodos para la purificación y descontaminación de las aguas, como filtración, coagulación, floculación, ozonización, por mencionar algunos [6]. Sin embargo, estos métodos a menudo presentan limitaciones en términos de eficiencia y costo. En este contexto, la fotocatalisis ha emergido como un proceso de oxidación avanzada (POA) que aprovecha la luz, generalmente luz ultravioleta, para activar un material fotocatalizador semiconductor, como el dióxido de titanio. Este proceso genera pares de electrones/huecos dando como resultados radicales oxidantes en su superficie en la que permite degradar eficientemente una serie de contaminantes orgánicos [7]. Ofreciendo una solución con potencial para el tratamiento de aguas y la descontaminación ambiental.

En la actualidad, TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más prometedores debido a su alta estabilidad química y térmica, alto índice de refracción, baja toxicidad y su alto potencial de oxidación [8]. Sin embargo, el TiO_2 solo puede ser excitado por los rayos UV [7]. Para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , investigadores han optado por el estudio de dopados con otros elementos materiales o su unión con otros semiconductores, esto como estrategia clave para mejorar su eficiencia, ampliar su rango de absorción de luz, reducir la recombinación de pares electrón-hueco y modificar sus propiedades electrónicas y estructurales [9]. Cabe mencionar que el proceso de fotocátalisis tiene la capacidad de degradar a las moléculas orgánicas hasta sus compuestos más simples y estables, como CO_2 y H_2O , sin generar contaminación secundaria [10].

Por otra parte, el TiO_2 se puede encontrar en la naturaleza en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita [[11], [12]], siendo la fase anatasa la más fotoactiva y estable. Debido a las energías en la banda prohibida, la anatasa siempre muestra semiconductividad tipo n, mientras que el rutilo es un tipo p y un semiconductor inestable. La brookita pura es la fase cristalográfica más difícil de producir [3].

El dióxido de titanio tiene una brecha de energía de 3.2 eV, lo que lo hace activarse en el intervalo de la luz UV. Sin embargo, el TiO_2 únicamente aprovecha entre el 3-5% de la radiación incidente [13]. Por este motivo, en este trabajo de investigación, se estudiará el efecto del dopaje de TiO_2 con selenio en busca de aumentar las capacidades fotocatalíticas, con la finalidad de mejorar la eficiencia de degradación de aguas contaminadas con colorantes orgánicos. En la actualidad existe poca literatura sobre la combinación del TiO_2 -Se, sin embargo, estudios con otros elementos metálicos y no metálicos han reportado la reducción de la brecha energética del material, así como el aumento de su estabilidad térmica [14].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, existen diversos tipos de semiconductores, como TiO_2 , V_2O_5 , CdS , ZnS , Fe_2O_3 y ZnO , los cuales se utilizan comúnmente para tratar aguas residuales debido a su alta capacidad de degradación. No obstante, muchos de estos semiconductores presentan desventajas en comparación con el fotocatalizador de TiO_2 [15].

Por tal razón, el dióxido de titanio (TiO_2) ha suscitado gran interés debido a sus propiedades como semiconductor, que incluyen alta estabilidad química y térmica, un elevado índice de refracción, baja toxicidad y gran capacidad de oxidación. Estas características lo convierten en un material prometedor para diversas aplicaciones, como la fotocatálisis y el tratamiento de aguas residuales. [16]. Sin embargo, el TiO_2 presenta desventajas que limitan su eficacia, uno de los principales problemas es su baja capacidad para absorber luz visible, ya que solo se activa en la región ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$) del espectro electromagnético, y de la radiación incidente solo se aprovecha entre el 3%-5% de la energía solar. Esto restringe su uso en aplicaciones donde la luz visible es predominante, lo que a su vez limita su eficiencia y efectividad en procesos que dependen de la absorción de energía luminosa. Además, su alta energía de activación de 3.2 eV representa un obstáculo adicional, haciendo que su activación y funcionamiento sean menos eficientes. Estos desafíos restringen el potencial del TiO_2 para aplicaciones más amplias y eficientes en áreas como la degradación de contaminantes. Para superar estas limitaciones, se están explorando alternativas que combinan el TiO_2 con metales o no metales, con la finalidad de mejorar su capacidad de absorción y activación [17].

Este contexto plantea la necesidad de investigar alternativas que permitan maximizar las ventajas del TiO_2 mientras se mitigan sus desventajas, lo que es crucial para el disminuir las limitantes de este material semiconductor.

JUSTIFICACIÓN

Debido al creciente aumento de la contaminación provocada por los colorantes generados por las industrias textiles, surge la necesidad de adoptar nuevos métodos que ayuden a descontaminar el agua. Por tal motivo, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser la mejor opción para la degradación de contaminantes, ya que esta produce una alta tasa de generación de pares electrón-hueco, lo que ocasiona una mayor capacidad de degradación de contaminantes. El TiO_2 se ha utilizado en distintos campos de la purificación ambiental. Sin embargo, este fotocatalizador solo se activa en el rango del espectro UV absorbiendo alrededor entre el 3% - 5% de la radiación solar, lo cual limita su eficiencia. Por otra parte, debido a su alto valor de su brecha de energía de 3.2 eV, la velocidad de degradación se ve directamente afectada. A consecuencia de esto se propone la inclusión de otro material, el cual permitirá una transición energética de electrones.

Por tal razón, en este trabajo se propone realizar la síntesis y caracterización de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, con la expectativa que las propiedades del selenio contribuyan a mejorar la actividad fotocatalítica en función de la radiación incidente. Con la finalidad de desplazarnos al umbral del espectro visible, y reducir la brecha de energía, en el cual generalmente se suelen utilizar métodos de dopaje.

Se ha demostrado que el dopaje permite la creación de niveles de energía en la banda prohibida, lo que favorece la absorción de la luz UV y Visible. Generalmente, el dopaje altera las propiedades de los materiales [18].

Este trabajo se enfoca en investigar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas, del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ aplicado como material fotocatalizador para la degradación de contaminantes por colorantes industriales. Además, se espera poder desplazarnos al umbral del espectro visible y disminuir la energía de activación, con la finalidad de aprovechar la energía solar.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ para la remediación de aguas contaminadas por colorantes industriales.

Objetivos específicos

- 1.- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 por el método de sol-gel modificado.
- 2.- Incorporar selenio en las nanopartículas de TiO_2 a través del recocido en atmósferas de Se/aire con diferentes parámetros: concentración, tiempo y temperatura.
- 3.- Caracterizar la estructura, morfología y óptica de las nanopartículas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ por los métodos de Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de barrido y Espectroscopía UV-VIS-NIR.
- 4.- Evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ bajo irradiación de luz UV-Visible para la degradación de azul de metileno.

HIPÓTESIS

A través del dopado de $\text{TiO}_2\text{-Se}$, se espera reducir la energía de activación del fotocatalizador en comparación del TiO_2 puro, extendiendo su capacidad de absorción al espectro visible. Esto se traduciría en un incremento de la actividad fotocatalítica y, por lo tanto, en una mayor eficiencia para la degradación de colorantes en medios acuosos.

CAPÍTULO I.- GENERALIDADES

En este capítulo se aborda el origen del uso del dióxido de titanio (TiO_2) como semiconductor y material fotocatalítico para la remediación de contaminantes. Se describe su desarrollo histórico, destacando las propiedades fisicoquímicas que lo caracterizan como un material ideal para este tipo de aplicaciones. Por otra parte, se presenta una revisión de investigaciones realizadas por otros autores sobre el uso del TiO_2 incorporando otros materiales para la degradación de contaminantes orgánicos, mostrando los resultados más relevantes obtenidos en cada estudio.

1.1 Comienzo histórico del TiO_2 como fotocatalizador

Los primeros intentos de utilizar activamente el TiO_2 como fotocatalizador comenzaron en la década de 1970, cuando se descubrieron las propiedades fotocatalíticas de este semiconductor. A través de este descubrimiento, se observó que se podía lograr la descontaminación del agua y la purificación ambiental, entre otros beneficios. En la década de 1980, el uso del dióxido de titanio (TiO_2) se convirtió en una tecnología prometedora, gracias a su capacidad de erradicar contaminantes persistentes y nocivos [19].

Desde entonces, el tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocatálisis con TiO_2 ha captado la atención debido a su versatilidad. Este fotocatalizador se utiliza para el tratamiento de efluentes de aguas residuales bajo de radiación de la luz ultravioleta UV, permitiendo la eliminación de contaminantes orgánicos existentes en las aguas contaminadas [20]. Por tal motivo, el uso de este material es considerado hoy en día uno de los materiales fotocatalíticos más promisorios.

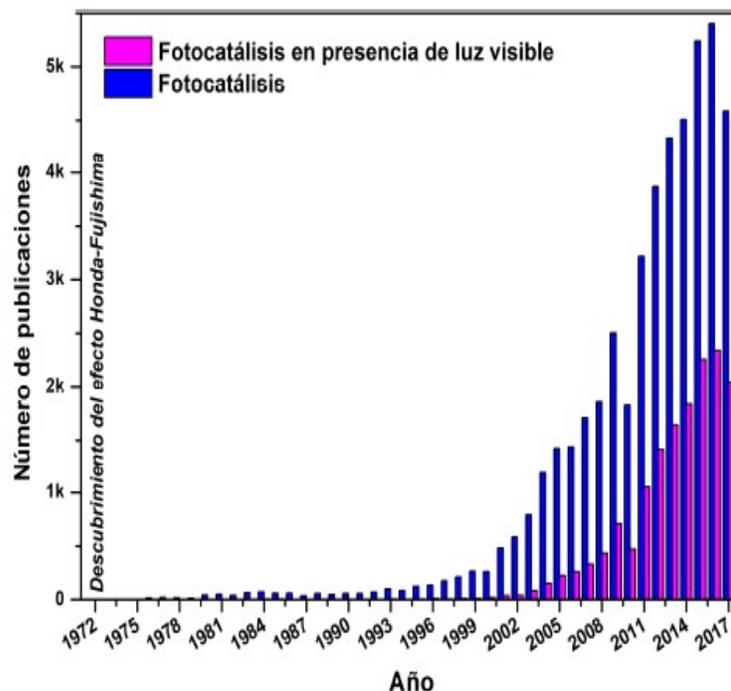


Figura 1. Publicaciones realizadas sobre la fotocatalisis en presencia de luz visible, según los registros de la base de datos de Scopus [21].

A partir de los años 90 la cifra de publicaciones ha crecido de manera considerable, hoy en día el proceso de fotocatalisis, se ve como una de las tecnologías más prometedoras.

1.2 Aplicaciones ambientales de materiales fotocatalíticos

Entre las aplicaciones ambientales que tiene el dióxido de titanio, podemos mencionar la descontaminación del agua, aire y suelo. Lo cual posibilita la degradación de sustancias tóxicas bioresistentes a diferencia de otros métodos de descontaminación [21].

1.3 Colorantes sintéticos

Los colorantes constituyen una clase fundamental de contaminantes orgánicos y son bien conocidos por sus efectos peligrosos, lo cual constituyen daños significativos en la biodiversidad acuática en general y a los seres humanos en particular [22]. Los colorantes sintéticos se utilizan de manera extendida en diferentes sectores industriales, como la textil, papelera, alimentaria, cosmética y farmacéutica. Estos colorantes son resistentes, no biodegradables y están elaborados para conservar el color en diversos materiales mostrando resistencia al agua, detergentes y agentes oxidantes [23]. En la actualidad, los colorantes sintéticos pueden presentar diferentes niveles de

toxicidad dependiendo de su composición química y de cómo se utilizan y manejan. Algunos de estos, incluso han llegado a catalogarse como tóxicos y cancerígenos. Generalmente, este tipo de colorantes son usados en la industria textil, ya que tienen un papel preponderante debido a la gran cantidad de textiles que se producen y consumen a nivel mundial. Sin embargo, las aguas residuales contaminadas por colorantes sintéticos, se pueden tratar usando métodos fisicoquímicos tales como ultrafiltración, coagulación, fotooxidación, entre otros. Pero estos tratamientos han demostrado tener desventajas como formación de contaminantes secundarios [24]. Los inconvenientes que causan estos métodos han motivado a investigar y desarrollar alternativas que ayuden a la eliminación de estos colorantes, como es el caso de la fotocatalisis heterogénea.

1.3.1 Azul de metileno (AM)

El Colorante Azul de Metileno (AM) es un compuesto heterocíclico con un peso molecular de 319.85 g/mol, es un colorante de tiazina primario catiónico, con formula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$, quien presenta un máximo de absorbancia en $\lambda = 664$ nm, es muy soluble en agua, lo que permite ser una solución estable con agua a temperatura ambiente. Se sabe que el colorante Azul de Metileno presenta estabilidad térmica a la luz, lo que ocasiona que este colorante sea resistente a la biodegradación, lo que complica su descomposición molecular empleando métodos habituales [25]. Por tal razón, se han desarrollado los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) con la finalidad de tratar contaminantes orgánicos, como el colorante azul de metileno, sin generar toxinas secundarias. La Figura 2 muestra la estructura molecular del colorante.

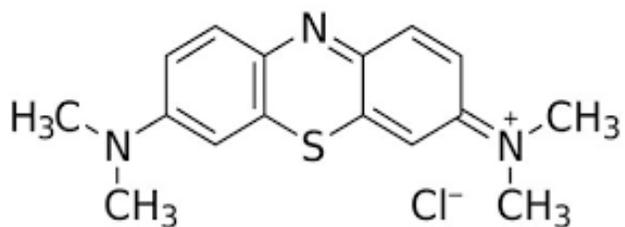


Figura 2. Estructura molecular del azul de metileno [26].

1.4 Antecedentes de investigaciones realizadas con TiO₂

Erin M. Rockaflew et al. (2010), en su trabajo de investigación sobre el “TiO₂ modificado con selenio y su impacto en la fotocatalisis” mediante el método sol-gel, demostraron que el TiO₂-Se presenta una mayor absorción en el rango visible, en comparación con el TiO₂ no dopado. Además, el TiO₂-Se fue capaz de degradar la quinolina a un ritmo ligeramente más rápido que el TiO₂ sin dopar bajo luz ultravioleta. De manera notable, el TiO₂-Se también logró degradar moléculas orgánicas bajo luz visible, alcanzando en un 35% más de eficiencia [27].

Shengchu et al. (2011), estudiaron la “Síntesis de materiales mesoporosos de TiO₂ dopados con Mn y Se y su eficacia antibacteriana bajo irradiación de luz visible”, y reportaron, mediante el análisis de difracción de rayos X en polvo, que el dopaje con Mn y Se exhiben el crecimiento del nanocrystal en la fase de anatasa correspondiente al TiO₂. Además, observaron que estos materiales muestran una actividad antibacteriana fotocatalítica considerable para la bacteria E. Coli, obteniendo un desplazamiento de absorción en la región de la luz visible [28].

K.-J. Hwang et al. (2012), realizaron el estudio titulado “Adsorción y fotocatalisis de partículas nanocristalinas de TiO₂ preparadas por el método sol-gel para la degradación del azul de metileno”, en el que utilizaron un sol coloidal de TiO₂ preparado a partir de tetraisopropóxido de titanio (TTIP). Los resultados indicaron que la cristalinidad y el tamaño de partícula promedio de TiO₂ pueden controlarse con éxito ajustando el tiempo y la temperatura de envejecimiento. Además, evaluaron la degradación del colorante azul de metileno acuoso de 10 ppm bajo una lámpara de vapor de mercurio de alta presión de 32 W, utilizando 100 mg de polvos de TiO₂. Observándose un aumento en la actividad fotocatalítica del polvo de TiO₂ sintetizado a 90 °C [29].

D. Rajamanickam et al. (2015), en su trabajo de investigación titulado “Preparación y caracterización de un fotocatalizador compuesto de SeO₂/TiO₂ con un rendimiento excelente para la degradación del colorante azoico amarillo ocajo bajo iluminación solar natural”, utilizaron el método sol-gel y evaluaron la actividad fotocatalítica de SeO₂/TiO₂ para la degradación del colorante usando una solución acuosa con luz solar, descubriendo que el SeO₂/TiO₂ es más eficiente que el TiO₂ [30].

M.A. López Zavala et al. (2017), en su trabajo de investigación con título. “Síntesis de nanotubos de TiO₂ estables: efecto del tratamiento hidrotérmico, lavado ácido y temperatura de recocido”, evaluaron el efecto del tratamiento hidrotérmico, en el lavado con ácido y la temperatura de recocido sobre la estructura y morfología de los nanotubos de TiO₂ durante el proceso de formación, en el que observaron cambios en la cristalinidad de las nanopartículas precursoras de fase anatasa a fase monoclinica, demostrando que las temperaturas de recocidos entre 400 °C y 600 °C siendo los óptimos para mantener una morfología tubular estable en los nanotubos [31].

C. Sun et al. (2017), en su trabajo de investigación “Síntesis de películas delgadas compuestas de TiO₂/Ag dopadas con selenio con rendimiento fotocatalítico mejorado bajo irradiación de luz visible”, fabricaron películas delgadas compuestas de TiO₂ dopado con selenio y TiO₂/Ag dopada con selenio mediante recubrimiento por rotación, e investigaron el rendimiento catalítico de películas delgadas depositadas en la reacción de degradación del azul de metileno bajo irradiación de luz visible con diferentes muestras, demostrando que la película delgada de Se-TiO₂/Ag-2 mostro mejor rendimiento en la degradación de AM bajo la irradiación de luz visible con una eficiencia del 99.2% [32].

P. Maheswari, et al. (2019), demostraron en su trabajo de investigación con título “Síntesis hidrotermal y caracterización de nanopartículas de TiO₂ biomodificadas con Aqua Rosa y Proteína en polvo para sus aplicaciones biológicas”, Revelaron que las nanopartículas de TiO₂ (NPs) son capaces de inhibir el crecimiento de cepas bacterianas. El TiO₂ puro, TiO₂ modificado con Aqua Rosa y las NP de TiO₂ modificadas con proteína en polvo mostraron un aumento en las actividades antibacterianas y cancerígenas. Mostrando que, los espectros de absorción UV de las muestras modificadas se tuvieron un desplazamiento hacia la región azul con respecto a las nanopartículas de TiO₂ puras [33].

Simona Cavalu et al. (2020), en su trabajo de investigación titulado “Preparación y caracterización físico-química y propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO₂ dopadas con Se”, Aplicaron el método de reacción hidrotermal para la producción de los materiales, demostrando que las nanopartículas de TiO₂ y el TiO₂ dopadas con Se, pueden descomponer eficazmente el azul de

metileno bajo la irradiación de luz visible, pero con el dopado con Se, la capacidad fotocatalítica mejoro significativamente [34].

Snehamol Mathew et al. (2020), en su trabajo de investigación con título “Efecto de los calcógenos (S, Se y Te) sobre la estabilidad de la fase anatasa y la actividad antimicrobiana fotocatalítica del TiO_2 ”. Investigaron el efecto de los calcógenos como el azufre (S), el selenio (Se) y el telurio (Te) en la transición de fase de anatasa a rutilo del dióxido de titanio (TiO_2). Donde se sintetizó 2% en moles de TiO_2 dopado con calcógeno mediante una técnica de sol-gel. Las muestras sintetizadas se calcinaron a diferentes temperaturas desde 500 °C a 800 °C durante 2 h, y los resultados mostraron que el dopaje por sustitución de calcógenos en la red de TiO_2 mejora la absorción de luz visible. Así mismo, probaron la eficiencia fotocatalítica para la desinfección de *Escherichia coli* (*E. coli*) bajo irradiación de luz visible [35].

Sofía Estrada-Flores et al. (2020), realizaron el trabajo de investigación titulado “Relación entre morfología, porosidad y actividad fotocatalítica de TiO_2 obtenido por el método sol-gel asistido con surfactantes iónicos y no iónicos”. Utilizaron dos surfactantes iónicos como el dodecilsulfato sódico, y el bromuro de cetiltrimetilamonio y un surfactante no iónico. También sintetizaron una muestra de TiO_2 fase anatasa sin utilizar surfactantes. Donde demostraron que la muestra de anatasa presentó un valor bajo E_g 2.97 eV [36].

Shankar Sharma et al. (2021), reportaron con el título “Desarrollo de TiO_2 activo en la luz visible X=S Y Se y sus aplicaciones ambientales fotocatalíticas”. Mostraron que materiales como sulfuros de estaño y seleniuros en combinación con el TiO_2 son candidatos potenciales para la purificación del agua debido a las características estructurales, morfológicas, ópticas y fotocatalítica. Consiguieron que materiales como sulfuros de estaño, en combinación con TiO_2 , posean una banda prohibida baja y den una respuesta dentro del espectro visible, entre los diferentes compuestos de sulfuros de estaños 1.32 eV, SnS_2 2.35 eV y Sn_2S_3 0.95 eV, así mismo reportaron que los materiales y propiedades de la heteroestructura TiO_2/SnSe y $\text{TiO}_2/\text{SnSe}_2$ crean diferentes niveles de energía que absorben la radiación en el infrarrojo muy cercano de la región visible y que poseen una banda prohibida en el rango de 0.9 a 1.4 eV y que cubren el rango de la luz solar [37].

A. Zatirostami (2021), realizó el trabajo de investigación titulado “Una mejora espectacular en la eficiencia de las DSSC basadas en TiO_2 mediante la incorporación simultánea de Cu y Se en su red”. En el cual mostraron que este método de co-dopaje permite controlar la cristalinidad, la porosidad, la conductividad, la carga de tinte y las propiedades ópticas del fotoánodo. Y que su mejor celda mostró una eficiencia del 7.60 % con una corriente de cortocircuito de 16.42 mA/cm^2 , un voltaje de circuito abierto de 746 mV y un factor de llenado del 62 %, lo que representa una mejora del 64 % en comparación con nuestra celda de TiO_2 desnuda con 4.63% de eficiencia [38].

Nagaraj S, et al. (2022), en su trabajo de investigación con título “Nanobioesponja de colágeno TiO_2 activo con luz visible para la remediación del agua”, demostraron que la incorporación de TiO_2 en las nanobioesponja, puede degradar el agua contaminada hasta el 95% bajo la irradiación de la luz visible y de la luz solar directa. Ya que la nanobioesponjas tienen gran capacidad de absorción de moléculas de colorantes por el medio acuoso y que su ancho de banda disminuyo a 2.5 eV [2].

M. Dutchke et al. (2022), Con el trabajo de investigación titulado “Degradación de compuestos orgánicos volátiles clorados de aguas subterráneas contaminadas, utilizando un sistema de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ ligado al portador”. Demostraron que sí fue posible alcanzar una tasa de degradación de al menos 98% para cis-dicloroetano, tricloroetano y tetracloroetano y 85% para triclorometano sin formación de productos de transformación [7].

Por otra parte, Guo-yang Liu, et al. (2022), con el título de investigación “El grafeno a base de carbón como promotor de la actividad catalítica de TiO_2 para la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos”. Reportaron que emplearon métodos hidrotermales para la síntesis, para fotodegradar rodamina y naranja de metilo bajo irradiación de luz visible. Reportaron que la incorporación de óxido de grafeno reducido (rGO) mejora su capacidad de adsorción, reduce la brecha de energía 2.45 eV y reduce la tasa de recombinaciones de electrón-hueco [9].

ER Silva-Osuna et al. (2022), reportaron con el título “Estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas semiconductoras de TiO_2 sintetizadas con *Salvia rosmarinus* y su efecto sobre la actividad fotocatalítica”. Hicieron un estudio sobre el efecto del extracto de *Salvia rosmarinus* en

las propiedades ópticas y la actividad fotocatalítica de nanopartículas (NPs) de óxido de titanio (TiO_2) sintetizadas a través de una ruta verde. Donde usaron como fuente tetracloruro de titanio (TiCl_4), mientras que como agente estabilizante utilizaron extracto de *Salvia rosmarinus* en diferentes cantidades (1%, 2% y 4% p/v). Y encontró que los valores de banda prohibida disminuyeron de 3.21 eV a 2.93 eV a medida que aumentaba la concentración de extracto. Las NPs mostraron una gran actividad fotocatalítica bajo la irradiación solar, logrando una degradación superior al 90% para el azul de metileno (AM) en tan solo 20 min. Además, las NP mostraron una gran degradación del naranja de metilo (NM) y la rodamina B (RhB) bajo la radiación UV, y la mejor muestra alcanzó una degradación superior al 90 % en menos de 60 minutos de exposición [39].

T. Wang et al. (2023), elaboraron en su trabajo de investigación titulado “Películas delgadas de heterounión de TiO_2 pn sensibilizadas con selenio con alta resistencia a la oxidación y la humedad para la fotodetección de luz visible autocontrolada”. En el cual prepararon películas delgadas de TiO_2 sensibilizadas con selenio (Se) con un E_g 1.77 eV mediante el recubrimiento por rotación de tintas de Se sobre una capa mesoporosa de TiO_2 , en el que se vio que las películas p-Se/n- TiO_2 muestran una notable estabilidad de fotorespuesta y pueden mantener el 92 % y el 64 % de la fotocorriente del dispositivo prístino después de 2 meses de almacenamiento en aire y 72 h de remojo en agua, respectivamente. Esta buena resistencia al oxígeno y a la humedad de las películas delgadas de Se/ TiO_2 sería prometedora para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos de heterounión ambientalmente estables [40].

CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el presente capítulo se abordarán las bases de la contaminación de las aguas residuales industriales, enfocándose en la contaminación por colorantes. Se exponen datos y cifras que revelan la magnitud del problema a nivel mundial. Los procesos de oxidación avanzada (POA) se presentan como una solución viable para la degradación de contaminantes orgánicos. Se describen las metodologías y técnicas utilizadas en los (POA), tomando en consideración las caracterizaciones necesarias para realizar las mediciones correspondientes.

2.1 Contaminación de aguas residuales

En las últimas décadas, la contaminación de los recursos hídricos ha aumentado de manera considerable. Este fenómeno se debe principalmente a las descargas de aguas no tratadas procedentes de actividades industriales, agrícolas y urbanas, así como al uso masivo de productos químicos sintéticos, como los colorantes, que se liberan durante los procesos industriales y son capaces de permanecer en el medio ambiente por largos períodos. Estos contaminantes no solo deterioran la calidad del agua, sino que también impactan la biodiversidad acuática y constituyen peligros para la salud humana, particularmente en poblaciones que dependen directamente de fuentes de agua contaminadas. La industria textil se ha caracterizado por ser uno de los principales contaminantes de agua, esto debido al alto consumo de este recurso que conlleva la elaboración de textiles. Se considera que alrededor del 5 - 20% del agua que se utiliza genera una considerable contaminación ambiental, a consecuencia de esto, se considera que para año 2025 las aguas contaminadas generadas por colorantes se duplicarán, lo cual traerá como consecuencia la escasez de agua aproximadamente para 1800 millones de personas [41]. El crecimiento de la población y de la economía ha generado un notable incremento en la demanda de agua. Como resultado, el 36% del total de la población mundial reside en lugares con un suministro de agua insuficiente. La eliminación de contaminantes no biodegradables representa un reto difícil de alcanzar, por lo que es importante recalcar que las aguas residuales industriales pueden tratarse a través de los procesos de oxidación avanzada (POA) [42].



Figura 3. Agua contaminada de productos químicos usados en el proceso de transformación de las materias prima a telas [43].

2.1.1 Contaminantes característicos de las aguas residuales

Los contaminantes característicos de las aguas residuales se pueden clasificar de la siguiente manera: físicos, químicos y biológicos. Los contaminantes físicos son aquellos apreciables a los sentidos del cuerpo humano y se caracterizan por no tener cambios químicos. Entre estos se encuentran el color, olor, elementos sólidos y la temperatura. Por otra parte, los contaminantes químicos más comunes en las aguas contaminadas están compuestos por materia orgánica e inorgánica y gases. Finalmente, se consideran contaminantes biológicos a las bacterias presentes en estas aguas [44].

2.1.2 Datos – cifras del uso y consumo del agua

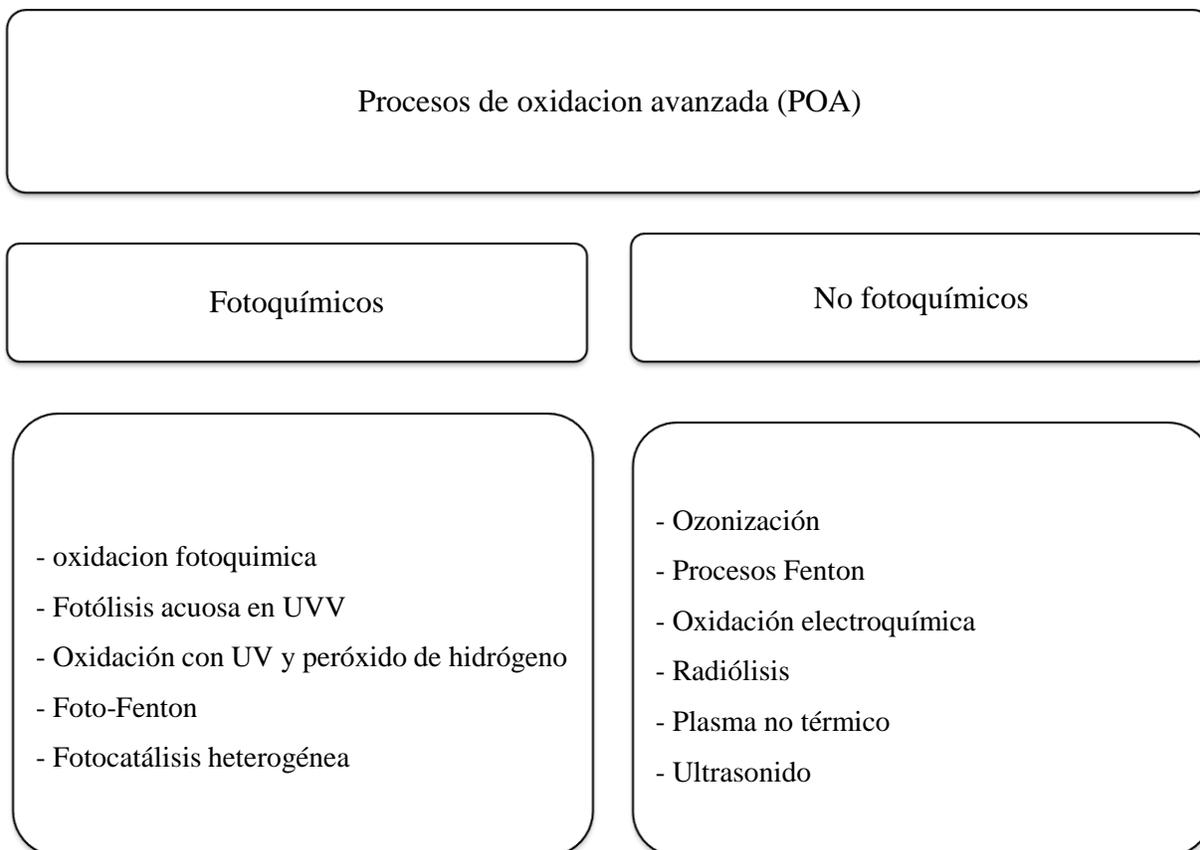
En 2021, más de 2,000 millones de personas enfrentaban la escasez de agua, una situación que podría agravarse debido al cambio climático y al aumento de la población.
En 2022, al menos 1,700 millones de personas consumían agua contaminada con heces, lo que constituía un grave riesgo de intoxicación por contaminación microbiana.
Los principales riesgos químicos en el agua contaminada incluyen arsénico, fluoruros, nitratos, colorantes, fármacos y plaguicidas, entre otros.
Es necesario disponer de suficiente agua potable para asegurar una adecuada higiene, lo que ayuda a prevenir enfermedades diarreicas, respiratorias y otras afecciones.
El agua contaminada con microorganismos puede propagar enfermedades como diarreas, cólera y fiebre tifoidea, lo que resulta en unas 505,000 muertes al año debido a infecciones diarreicas
En 2022, 6,000 millones de personas (el 73% de la población mundial) tenían acceso a agua potable gestionada de forma segura, disponible en el lugar y sin contaminación.

Tabla 1. Datos y cifras de la contaminación del agua [45].

2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Hoy en día, existen diversas tecnologías para el tratamiento y eliminación de colorantes de aguas contaminadas procedentes de las industrias textiles. Estos tratamientos comprenden una serie de técnicas y/o métodos para la degradación de colorantes, entre estos destacan los métodos físicos y químicos, los cuales se pueden tratar mediante ozonización, oxidación fotoquímica y oxidación electroquímica, oxidación catalítica foto-fenton, fotolisis, fotocátalisis heterogénea entre otras. A estos métodos comúnmente se les llama Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales consisten en degradar completamente los contaminantes orgánicos mediante una oxidación química. Esto se logra a través de la formación de un agente oxidante, el cual se le denomina comúnmente como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), el cual posee una alta capacidad de oxidar los contaminantes de forma natural. Por tal razón, los (POA) han pasado a ser uno de los procesos más seguros para la remediación de aguas contaminadas por compuestos orgánicos en la actualidad [46].

El Esquema 1. muestra algunos métodos fotoquímicos y no fotoquímicos como los principales procesos de oxidación avanzada (POA).



Esquema 1. Métodos físicos y químicos (POA) [47].

2.2.1 Fotólisis

La fotólisis se realiza a través de la absorción de energía luminosa, lo que ocasiona la desintegración molecular. El proceso inicia cuando un fotón de luz es absorbido, lo que provoca la elevación de un electrón a un nivel energético superior. Esta elevación crea una especie electrónica en un estado excitado dentro de la molécula, lo que da lugar a reacciones de descomposición. Además, las moléculas intervienen en diversas reacciones que incluyen transferencias de electrones y procesos químicos, conduciendo a la mineralización de contaminantes y la descomposición de compuestos orgánicos [48].

2.2.2 Catálisis

La catálisis es un proceso químico ampliamente investigado, que busca alterar la velocidad de una reacción, bien sea acelerándola o retardándola, mediante la adición de un material conocido como catalizador. Hay dos tipos principales de catálisis: homogénea y heterogénea. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en la misma fase, lo que facilita la reacción. Por otro lado, en la catálisis heterogénea, las reacciones ocurren en la superficie de los materiales catalizadores insolubles. [49].

2.2.2.1 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se basa principalmente en procesos fisicoquímicos, que provocan alteraciones en la estructura molecular de los contaminantes. Un catalizador, generalmente conocido como semiconductor acelera el proceso fotoinducido. Colocar el fotocatalizador en un medio acuoso e irradiarlo con luz es uno de los usos más simples de la fotocatálisis heterogénea, permitiendo la degradación o mineralización del contaminante. Por diversas razones, el proceso de tratamiento de aguas a través de la fotocatálisis heterogénea es, actualmente, una de las aplicaciones fotoquímicas más destacadas en la investigación. Además, la fotocatálisis heterogénea trata mezclas complejas de contaminantes y ayuda a eliminar compuestos dañinos como dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, responsables de la lluvia ácida y el calentamiento global [[48], [50]].

2.2.2.1.1 Proceso de la fotocatálisis heterogénea

El proceso de la fotocatálisis heterogénea se basa principalmente en la excitación de las nanopartículas de TiO_2 mediante fotones de luz cuya energía sea igual o mayor a su E_g , lo que promueve la generación de pares electrón (e^-) / hueco (h^+) debido a la migración de electrones. De esta manera, los huecos generados por la radiación reaccionan con las moléculas del agua oxidándose, creando a su vez radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) que degradan directamente al compuesto orgánico e hidrogeno H_2 . Los electrones reducen el oxígeno adsorbido, forman radicales aniónicos superóxidos (O_2^-). Esto debido al desplazamiento de los electrones [51]. Lo que

significa que la luz solar, junto con el catalizador, contribuyen a la aceleración de la reacción química. En la Figura 4 se muestra el proceso que se lleva en la fotocatalisis heterogénea.

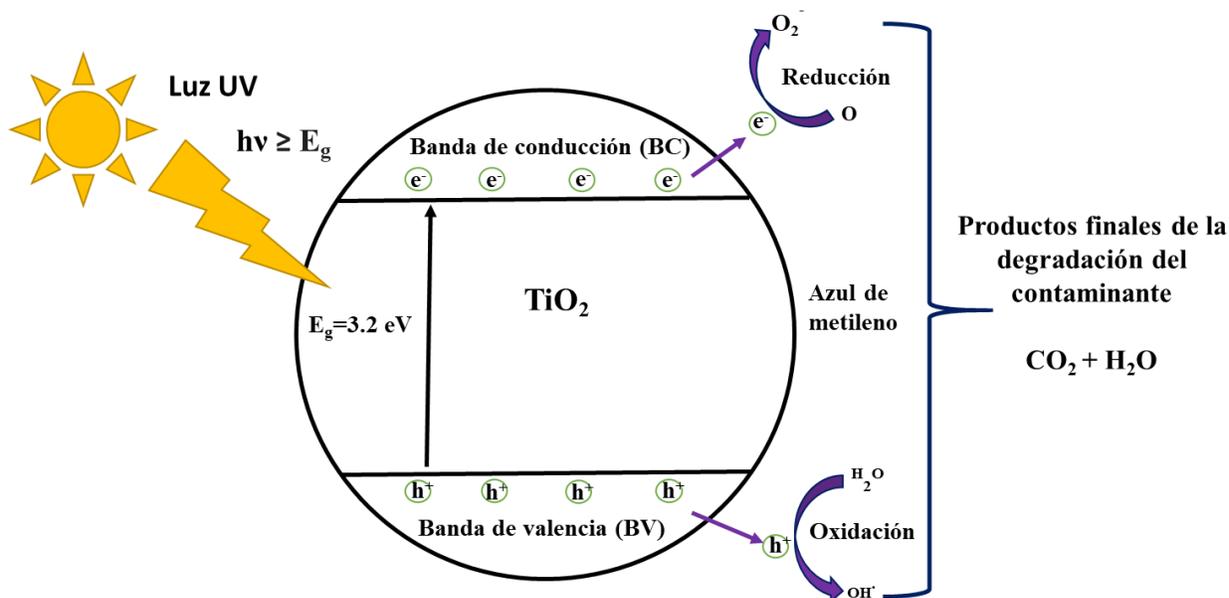
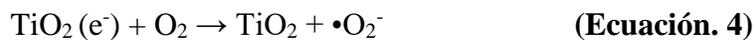
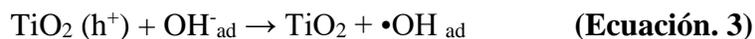


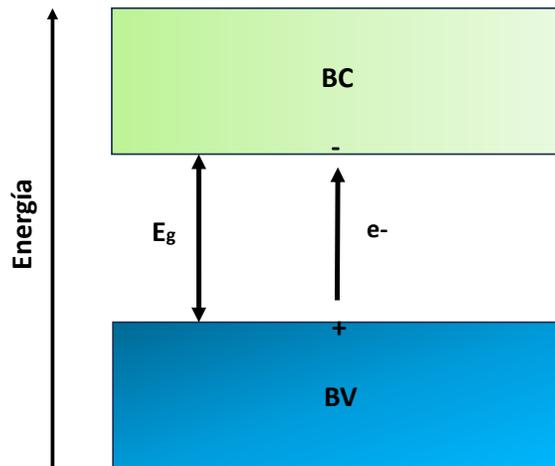
Figura 4. Diagrama del proceso de fotocatalisis heterogénea.

De acuerdo a lo reportado por Hernández Laverde Mónica Sirley et al, En el 2017. Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de óxido-reducción se representan de la siguiente manera:



2.3 Semiconductores

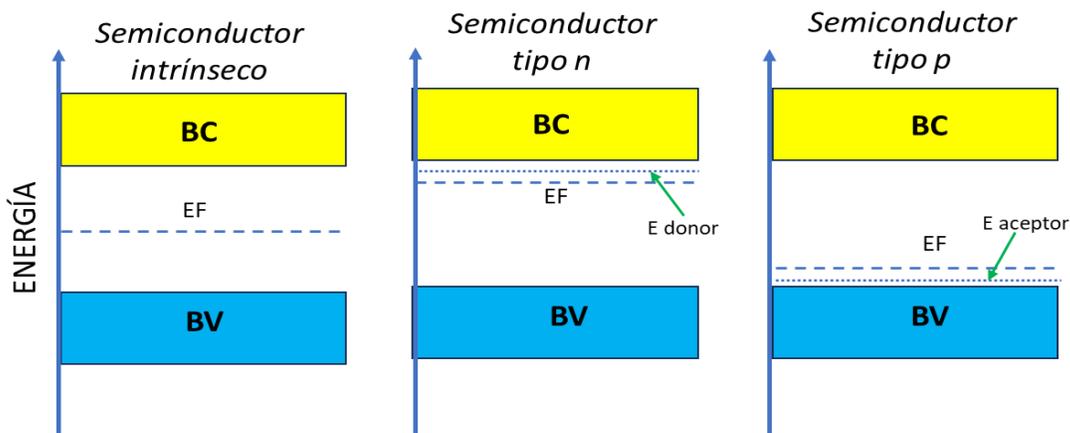
Los semiconductores abarcan una amplia gama de materiales y son de gran importancia. Esto debido a sus propiedades desde una perspectiva fotocatalítica. En el análisis de sus características electrónicas de los estados sólidos se explican comúnmente por la teoría de bandas, el cual describe como un electrón se comporta en los sólidos. Por otra parte, los orbitales enlazantes ocupados forman la banda de valencia (BV), que tienen una energía menor, mientras que los orbitales antienlazantes vacíos crean la banda de conducción (BC), que tienen una energía más alta. Entre estas dos bandas existe una región conocida como (E_g), que se basa entre el mínimo de la BC y el máximo de la BV. Este modelo de bandas se ilustra en el Esquema 2 [52].



Esquema 2. Modelo de bandas de un semiconductor.

La energía de Fermi en relación a las (BC) y (BV), es un factor que diferencia entre metales, semiconductores y aislantes. En los semiconductores, el valor de E_g es lo suficientemente mínimo como para posibilitar la excitación de electrones desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC). No obstante, la conductividad de un material está fuertemente vinculada a la presencia de portadores de carga. En los metales, los portadores de carga son los electrones en una banda de conducción parcialmente llena que se solapan, mientras que, en los semiconductores, los portadores de carga comprenden tanto los electrones en la banda de conducción como los huecos presentes en la banda de valencia. A 0 K la densidad de portadores en la banda de conducción y en la banda de valencia es cero, lo que convierte al material en un aislante [52].

Si consideramos a un material semiconductor que no tiene impurezas ni defectos a concentración de electrones donde su número de electrones es igual al número de huecos, se llaman semiconductores intrínsecos. Sin embargo, si a un semiconductor intrínseco se le introduce una impureza donadora o aceptora sus propiedades eléctricas cambian, convirtiéndose en semiconductor extrínseco. En un semiconductor tipo n, el número de electrones en la banda de conducción (BC) es considerablemente mayor. Caso contrario, la banda de valencia (BV), sus portadores de carga predominantes son los huecos [53].



Esquema 3. Energía de Fermi y densidad de estados para semiconductores tipo n, tipo p e intrínseco.

2.4 Materiales fotocatalizadores

En la actualidad, existen diversos materiales con características específicas que se utilizan como catalizadores, entre los que podemos mencionar, ‘‘ TiO₂, V₂O₅, CdS, ZnS, Fe₂O₃, ZnO etc.’’ [54]. Sin embargo, hoy en día el dióxido de titanio es uno de los materiales más utilizados en los últimos años, debido a que este material representa varias ventajas como son bajo costo, alta actividad fotocatalítica, baja toxicidad y presenta alta estabilidad en medios acuosos [48].

2.4.1 Propiedades del Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un material semiconductor tipo n, las fases cristalográficas más conocidas son: anatasa, rutilo y brookita [55]. La brookita presenta una estructura ortorrómbica mientras que la anatasa y el rutilo presentan estructura tetragonal. La fase brookita ha demostrado ser estable a bajas temperaturas, por lo cual no representa un uso útil, ya que, debido a su complejidad de síntesis rara vez se presenta como un material fotocatalizador idóneo, mientras que la fase anatasa en el TiO_2 presenta estabilidad a temperaturas de $450\text{ }^\circ\text{C}$ y rutilo se obtiene mayor temperatura, alrededor de $850\text{ }^\circ\text{C}$. En general, la anatasa muestra mayor actividad fotocatalítica al momento de su transformación que el rutilo y la brookita. Por tal motivo, la fase anatasa es por hoy el fotocatalizador más eficaz que puede utilizarse en la investigación [56].

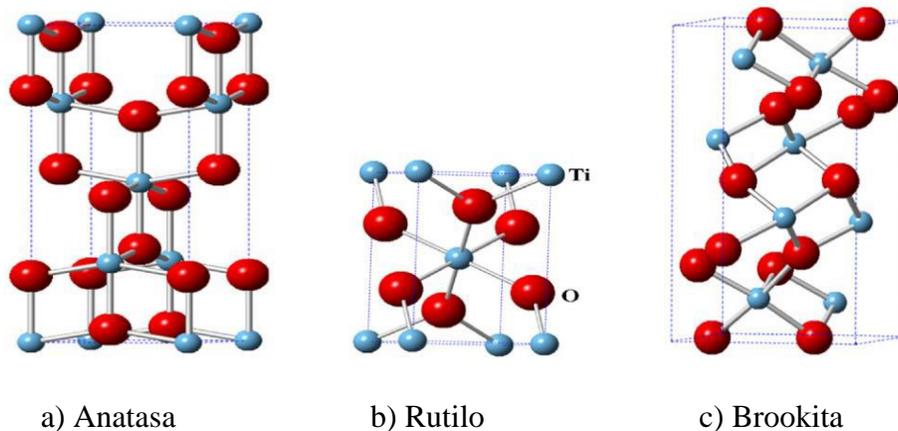


Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO_2 , a) Anatasa, b) Rutilo, y c) Brookita [56].

Si bien, el fotocatalizador TiO_2 , se activa con radiación UV, llámese energía solar o artificial. Este material se ha convertido en uno de los más efectivos en el ámbito de eliminación de contaminantes orgánicos. Esto es debido a que, es una técnica diseñada para realizarse in-situ para tratar la contaminación de compuestos químicos y colorantes de las aguas contaminadas, que son consecuencia de la fabricación de textiles por las industrias, las cuales son liberadas a los efluentes de agua. Cabe destacar que, el uso de radiación solar en procesos de fotólisis y fotocatalisis no conlleva un alto costo energético, lo que convierte a esta fuente de energía en una de las más limpias y respetuosas con el medio ambiente, contribuyendo a la descontaminación [57].

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de titanio es versátil. Sin embargo, este tiene un inconveniente en cuanto su energía de activación. A pesar de esto, otros estudios han demostrado que la fase anatasa exhibe una mayor actividad fotocatalítica. Es importante destacar que, de la radiación solar incidente que llega a la tierra, solo entre el 3% y el 5% se presenta en forma de radiación ultravioleta, en comparación con un 47% que representa la luz visible [55]. Por otra parte, el TiO_2 no tiene actividad fotocatalítica en el rango visible del espectro electromagnético, esto a consecuencia a su brecha de energía de (3,2 eV). Con la finalidad de promover la fotodegradación de este material en el rango visible, el TiO_2 se puede combinar con diferentes materiales para producir compuestos ternarios, dopaje o fabricación de compuestos. Considerando que estas incorporaciones mejoren la absorción de la luz visible y, por tanto, se pueda llevar a cabo la fotocatalisis [58].

2.5 Métodos de síntesis

Actualmente, existen diversos métodos para la formación de nanopartículas, que incluyen métodos físicos como el arco de plasma, la evaporación térmica, la fabricación de películas ultrafinas, la desorción por láser pulsado, la deposición por pulverización y el crecimiento capa por capa. Además, se emplean métodos químicos, tales como la electrodeposición, el proceso sol-gel, la deposición de solución química, la deposición química de vapor, el método de coprecipitación y el método químico húmedo, entre otros. También se ha desarrollado la síntesis verde, que emplea organismos como bacterias, hongos, microalgas (cianobacterias, diatomeas, algas) para la producción de nanopartículas [59].

2.5.1 Síntesis sol-gel

El proceso sol-gel, es un método de síntesis química húmeda, que ha sido utilizada desde mediados del siglo XIX, para la producción de materiales cerámicos y, más recientemente, para la producción de fotocatalizadores [16]. Este método está basado en la transformación de soluciones precursoras en sólidos a través de reacciones de gelificación, permitiendo obtener materiales con alta pureza, característica ideal para aplicaciones en fotocatalisis. Este proceso implica saber, cuando se forma la suspensión coloidal de partículas en un medio líquido seguida de un

endurecimiento, llamado gelificación. El sol puede generarse a partir de precursores tanto orgánicos como inorgánicos [55]. Los materiales base utilizados en el proceso sol-gel son, generalmente, alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, los cuales experimentan diversas reacciones de hidrólisis y policondensación para llegar a formar una dispersión coloidal. Esta dispersión se genera mediante una polimerización lenta, lo que da lugar a la formación del gel. Para la obtención del gel por hidrólisis, se utilizan alcoholes como solventes, los cuales permiten mezclar líquidos que, de otro modo, no se combinarían entre sí. La deshidratación parcial de un gel da lugar a un residuo sólido y flexible denominado xerogel. Posteriormente, este material se deshidrata completamente y se somete a un tratamiento de secado y calcinación con la finalidad de obtener las nanopartículas del material [60].

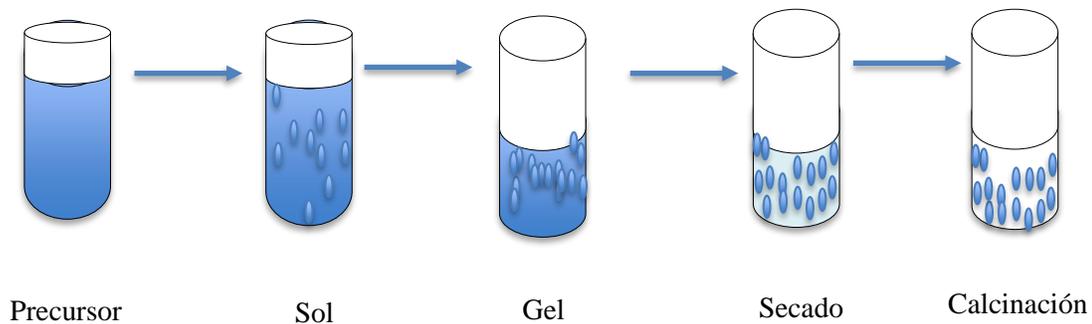


Figura 6. Síntesis método sol-gel.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que permite estudiar la composición química y estructura cristalográfica de polvos y sólidos [61]. En una estructura cristalina, los átomos están organizados en una red tridimensional periódica, con la celda unitaria como el intervalo más pequeño repetido. Las distancias interatómicas, de unas décimas de nanómetro, son similares a las longitudes de onda de rayos X, neutrones y electrones, lo que las hace útiles para estudiar los materiales. La difracción ocurre cuando la radiación interactúa con los átomos, provocando dispersión. En la mayoría de direcciones, las ondas dispersas se cancelan,

pero en algunas direcciones, la disposición ordenada de los átomos produce interferencia constructiva [62]. Este fenómeno se describe mediante la Ley de Bragg y se expresa de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Ecuación. 6})$$

En donde:

d : es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

λ : es la longitud de onda del haz de rayos x proyectados en los planos.

θ : es el ángulo de difracción.

n : es un número entero.

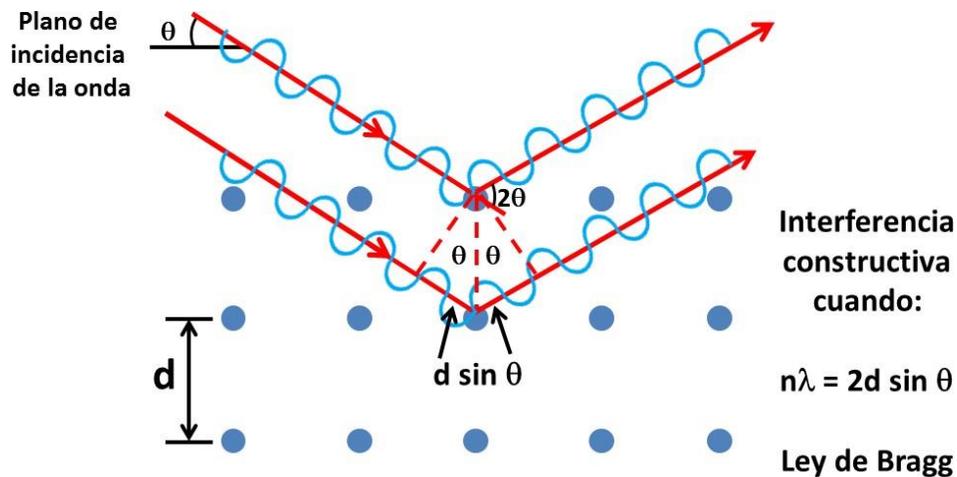


Figura 7. Representación gráfica de la Ley de Bragg [63].

2.6.2 Espectrofotometría Ultravioleta Visible (UV-VIS-NIR)

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS-NIR) es una técnica analítica que mide la absorción de radiación ultravioleta, visible e infrarroja por parte de las moléculas de una sustancia. Esta espectroscopia abarca un rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm y hasta 3500 nm, proporcionando información sobre los estados energéticos, atómicos y moleculares de la muestra. El espectrofotómetro consta de una fuente de radiación UV y visible, como lámparas de deuterio,

wolframio o xenón; Un monocromador compuesto por un colimador de entrada, un dispersor y un colimador de salida, cuya función es elegir la longitud de onda que se dirigirá hacia la muestra. Finalmente, uno o varios detectores se encargan de medir la intensidad de la radiación que proviene de la muestra, generando un espectro de absorción, transmisión o reflectancia según sea necesario [[64], [65]].

Reflectancia

Es la proporción de radiación incidente reflejada por una muestra o superficie de un material induciendo un cambio de dirección al momento de interactuar con esta.

Transmitancia

La transmitancia mide la cantidad de luz que pasa a través de una muestra y puede proporcionar una información cuantitativa basada en el material.

Absorbancia

Las muestras son expuestas a luz y absorben selectivamente la radiación incidente en longitudes de onda determinadas.

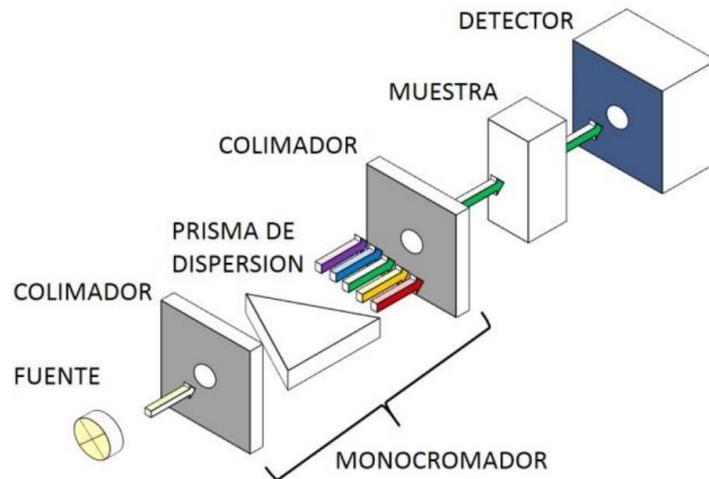


Figura 8. Esquema del espectrofotómetro UV-VIS-NIR [65].

2.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopio electrónico de barrido (MEB), es un tipo de microscopio electrónico, diseñado para estudiar directamente las superficies de objetos sólidos, siendo capaz de tomar una imagen de la muestra, aunque realmente lo que detecta es la respuesta del material al ser impactado por un haz de electrones. La acción del haz de electrones estimula la emisión de electrones dispersados de alta energía y de electrones secundarios de baja energía de la superficie de la muestra, en donde cada una de dichas señales ofrece información autónoma acerca de la topografía, composición y hasta conductividad eléctrica de la muestra. El Microscopio electrónico de barrido se ha usado en estudios de materiales tales como son: semiconductores, nanopartículas, películas delgadas, entre otros. Debido a que este equipo tiene capacidades únicas para el análisis de superficies y produce imágenes en alta magnificación que ayuda en las necesidades de investigación [66].

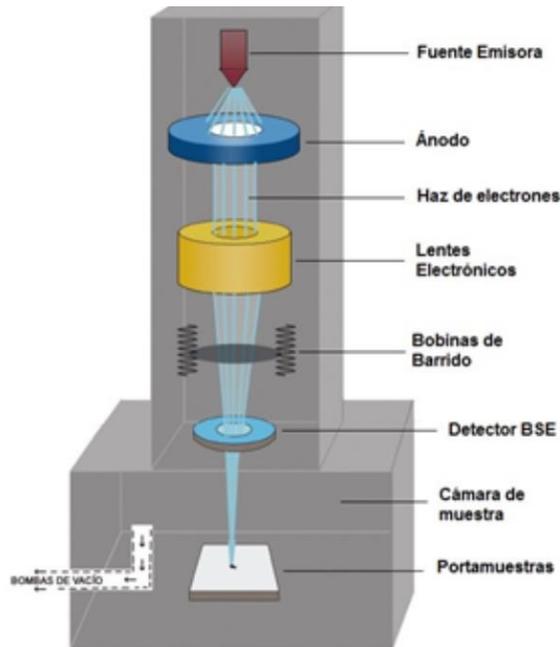


Figura 9. Esquema de un equipo de MEB [67].

La Figura 9 esquematiza los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, esta técnica consiste en irradiar a una muestra conductora con un haz que se mueve en los planos x-y. La interacción luz-materia libera señales que se procesan para obtener una imagen en la que se puede observar la morfología de la muestra. Al emplear electrones en lugar de fotones de luz como fuente de radiación, se obtiene una mayor resolución. A su vez, al irradiar la muestra en modo secuencial, se consigue una gran profundidad de campo y las imágenes adquieren una

representación tridimensional. Además, la disponibilidad de diversos aumentos permite correlacionar imágenes a nivel macroscópico y microscópico [68].

2.6.4 Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX)

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X (WD-FRX) ofrece información importante acerca de las concentraciones que se encuentran presentes en la mayoría de los elementos. Aunque las cuentas por segundo no brindan una medición directa, ayudan a estimar las concentraciones relativas [69]. Este aprovecha el fenómeno de la fluorescencia inducida por rayos X, en el cual los átomos de una muestra emiten radiación secundaria cuando son excitados por rayos X. Cuando una muestra es irradiada con rayos X, los electrones de los átomos de la muestra pueden ser expulsados de sus órbitas internas (generalmente en la capa K o L), lo que crea vacíos en esas órbitas. Para llenar estos vacíos, los electrones de capas exteriores caen a las capas vacías, liberando energía en forma de rayos X de longitud de onda específica. Esta radiación secundaria es propia de los elementos que se encuentran en la muestra [70].

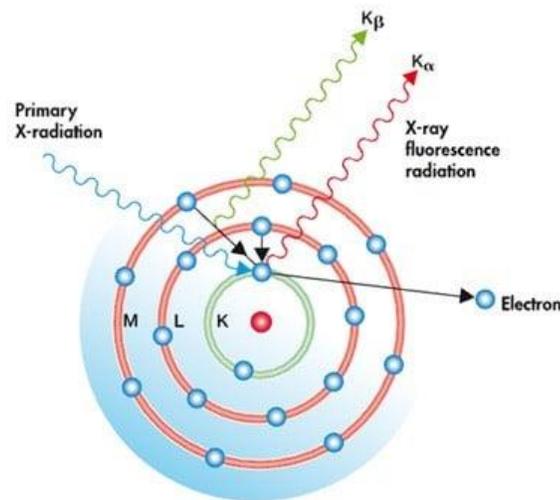


Figura 10. Proceso de fluorescencia de rayos X (FRX) [71].

CAPITULO III.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación se realizó bajo la siguiente metodología, la cual consistió en sintetizar nanomateriales fotocatalizadores de TiO_2 a través del método sol-gel. Posteriormente, se realizó el dopado de estos materiales con Se haciendo variaciones en los parámetros de control. Una vez obtenidos los fotocatalizadores, se procedió a realizar la caracterización estructural, óptica y morfológica de cada material obtenido. La etapa final experimental del trabajo de investigación consistió en la evaluación de la eficiencia de degradación del colorante sintético azul de metileno bajo irradiación UV-Vis.

3.1 Materiales de laboratorio y reactivos

Para realizar la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 mediante el método sol-gel, se emplearán los siguientes materiales, reactivos y equipos de laboratorio, que se detallan a continuación.

3.1.1 Materiales de laboratorio

- Probeta.
- Vaso de precipitado de 200 ml y 100 ml.
- Termo agitador magnético.
- Termómetro.
- Mortero de ágata.
- Espátula.
- Caja Petri.
- Jeringas de 5 ml, y 10 ml.
- Mascarilla.
- Guantes.
- filtros 13mm.
- Cubetas antiestáticas.

3.1.2 Reactivos de laboratorio

- Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) Marca: sigma aldrich, pureza de 99.9%.
- Cloruro de Titanio (TiCl_4) Marca: sigma aldrich, pureza de 99.9%.
- Selenio (Se) Marca: sigma aldrich, pureza de 99.5%.
- Colorante azul de metileno reactivo ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) Marca: Meyer
- Agua desionizada

3.1.3 Equipos de laboratorio

- Parrilla termomagnética Marca: Cimarec.
- Campana de extracción Marca: Labconco.
- Horno Marca: Binder.
- Mufla Marca: Thermolyne.
- Balanza analítica Marca: Optimus.
- Reactor hechizo.

3.1.4 Equipos de caracterización

- Difractómetro de Rayos X (DRX) Marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV.
- Espectrofotómetro (UV-VIS-NIR) Marca SHIMADZU, modelo 3600.
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) Marca JEOL.
- Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX) Marca RIGAKU, modelo SUPERMINI 200.

3.2 Síntesis del fotocatalizador TiO_2 por el método sol-gel

Para la obtención de las nanopartículas de TiO_2 se utilizaron los siguientes reactivos:

- Como precursores metálicos se usó TiCl_4 y como material solvente se utilizó etanol reactivo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

A continuación, se describe los pasos para realizar la síntesis por el método sol-gel [72], como se muestra en la Figura 11 para la obtención de 5 gr de TiO_2 .

En una probeta de 100 ml se midieron 75 ml de etanol reactivo, que se transportaron a un vaso de precipitado de 200 ml. Seguidamente, se sometió a calentamiento y agitación en una Parrilla termomagnética (Cimarec) a una temperatura de 95 °C con una velocidad de agitación de 550 rpm aproximadamente por 20 minutos, hasta que el etanol alcanzó una temperatura de 60 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se adicionaron 7.5 ml de TiCl₄ como precursor metálico, manteniendo las condiciones de temperatura y agitación continua durante 3 hrs dejando reaccionar la suspensión hasta formar un gel de coloración amarillenta. Posteriormente, el gel se sometió a un proceso de secado en un horno a 70 °C durante 18 hrs con la finalidad de evaporar el solvente. Al finalizar el proceso de secado, se obtuvo un polvo de color blanco. Este polvo se trató térmicamente en una mufla a 450 °C durante 2 hrs con el fin de inducir la cristalización del material. El polvo obtenido fue pesado y posteriormente macerado en un mortero de agata. Luego se almacenó en bolsas herméticas. Por último, la muestra sintetizada fue caracterizada mediante difracción de rayos X y espectroscopia UV-VIS-NIR para corroborar su calidad.

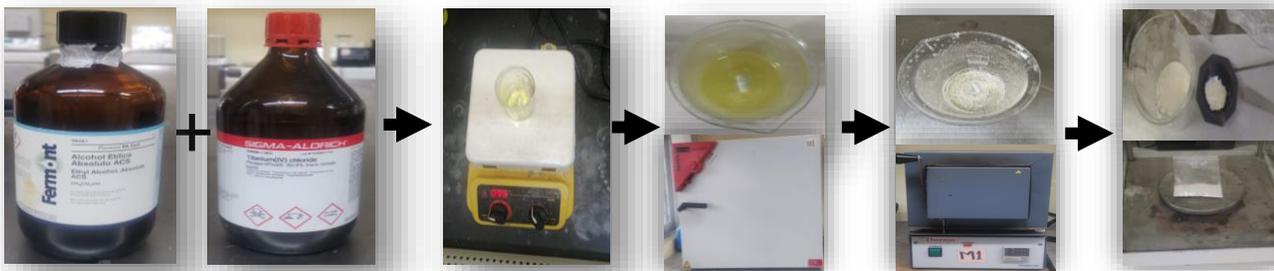


Figura 11. Síntesis de TiO₂ por el método de sol-gel.

3.3 Síntesis de TiO₂-Se por Selenización

Una vez realizada la caracterización y síntesis de TiO₂ por el método sol-gel, se realizó un diseño experimental con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas para el proceso de selenización del material fotocatalizador. Para ello se utilizó el diseño experimental, este contempla la variación de los siguientes parámetros:

- **Concentración de selenio (Se) en TiO₂:** Se ajustó en proporciones de 1%, 5%, y 10% en (p/p), manteniendo una temperatura constante de 500 °C y un tiempo de calcinación de 30 minutos.
- **Tiempo de calcinación:** Se evaluaron períodos de 30, 60, y 90 minutos a una temperatura de 500 °C con una concentración de 10% p/p de Se adicionado al TiO₂.
- **Temperatura de reacción:** Se tomo en consideración tres temperaturas diferentes 450 °C, 500 °C, y 550 °C, con una concentración de 10% p/p de Se incorporado al TiO₂ y un tiempo de calcinación de 30 minutos.

Este enfoque permitió determinar las condiciones experimentales para la eficiencia del proceso de selenización para la mejora de la actividad fotocatalítica del TiO₂, como se muestran en las siguientes Tablas.

Tabla 2. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO₂ a distintas concentraciones.

Muestra	Concentración (%p/p)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
TiO ₂ -Se	1%	30	500
TiO ₂ -Se	5%	30	500
TiO ₂ -Se	10%	30	500

Tabla 3. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO₂ a distintos tiempos.

Muestra	Concentración (%p/p)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
TiO ₂ -Se	10%	30	500
TiO ₂ -Se	10%	60	500
TiO ₂ -Se	10%	90	500

Tabla 4. Diseño de experimentos, para el proceso de incorporación de Se al TiO₂ a distintas temperaturas.

Muestra	Concentración (%p/p)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
TiO ₂ -Se	10%	30	450
TiO ₂ -Se	10%	30	500
TiO ₂ -Se	10%	30	550

Para la incorporación del Se a las nanopartículas de TiO_2 se utilizaron los siguientes reactivos:

- Como material a incorporar se utilizó Selenio y el material semiconductor obtenido de la síntesis de las nanopartículas del TiO_2 .

A continuación, se detalla los procedimientos llevados a cabo para la incorporación de TiO_2 -Se, los cuales se ilustran en la Figura 12.

Se realizaron 3 muestras de TiO_2 -Se con distintas relaciones de selenio (p/p), utilizando las siguientes cantidades: 495 mg de TiO_2 y 5 mg de Se (1% p/p), 475 mg de TiO_2 y 25 mg de Se (5% p/p) y finalmente 450 mg de TiO_2 y 50 mg de Se (10% p/p) para cada uno de los procedimientos se utilizó una caja de Petri, la cual fue sellada herméticamente con papel de aluminio para evitar la contaminación y la pérdida de material durante el proceso. Seguidamente, cada muestra fue sometida a un tratamiento térmico en una mufla, de acuerdo con el diseño experimental previamente establecido. Las condiciones específicas del recocido, incluyendo temperatura y duración, se ajustaron de acuerdo a lo mencionado con anterioridad.



Figura 12. Selenización del TiO_2 .

3.4 Caracterizaciones

Una vez obtenido los materiales sintetizados, se procederá a caracterizar según las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Para ello, se emplearán las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS-NIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX). Estas técnicas permitirán evaluar en detalle las propiedades del material sintetizado. A continuación, se detallan los equipos utilizados y los parámetros empleados.

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La caracterización estructural de difracción de rayos X de los catalizadores de TiO₂ y TiO₂-Se, se llevaron a cabo con un equipo Difractómetro de Rayos X (marca Rigaku, modelo Ultima IV), Usando radiación CuK α ($\lambda=1.5418$ Å), a través del método de Bragg Brentano ($\theta /2\theta$) y una velocidad de barrido 2° por minuto, abarcando un intervalo de 10° a 80°. El equipo integrado con un software (PDXL2), permitió identificar las fases de los materiales sintetizados.

Para la preparación de las muestras, los polvos obtenidos en las síntesis anteriores se compactaron en un porta muestras del mismo equipo. Posteriormente, se colocaron en el dispositivo para continuar con la caracterización previamente descrita. Cabe destacar que estas mediciones se realizaron tanto para el dióxido de titanio puro como para el diseño experimental propuesto.

Para el cálculo del tamaño del cristal, se obtuvo mediante la ecuación de Williamson-Hall, que a continuación se describe:

Ecuación de Williamson-Hall

$$\beta \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (\text{Ecuación. 7})$$

Donde: D es el valor del tamaño del cristal, K es la constante del factor de forma 0.9, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho del pico a la altura máxima media (FWHM), θ es el ángulo de Bragg y ε es la microtensión.



Figura 13. Difractómetro de Rayos X (DRX).

3.4.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS-NIR)

El espectro de reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, se obtuvo a través de un espectrofotómetro (marca Shimadzu, modelo 3600 UV.VIS.NIR). El espectrofotómetro estaba equipado con una esfera integradora, que asegura una distribución uniforme de la radiación incidente sobre la superficie de las muestras. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de longitud de onda de 250 a 1500 nm.

Para el cálculo de los valores de la brecha de energía, se utilizó la ecuación de Tauc, que consiste en relacionar las medidas de reflectancia con la absorbancia, tomando en consideración la longitud de onda correspondiente a la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^Y = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Ecuación. 8})$$

Mediante este ajuste lineal representado por la Ecuación 8, Donde α es el coeficiente de absorción y corresponde a $F(R)$ en la ecuación de Kubelka-Munk, $h\nu$ es la energía del fotón (constante de plank (h) y frecuencia de la luz (ν)), A es la constante de energía independiente, E_g es la brecha de energía y Y es el coeficiente de la naturaleza de transición.



Figura 14. Espectrofotómetro UV.VIS.NIR.

3.4.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

La caracterización morfológica de los materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (marca Jeol, modelo JSM-7100F). Las mediciones se realizaron bajo las siguientes condiciones: voltaje de aceleración de 15 kV, amplificación de x150,000, resolución de 100 nm y una distancia focal de la muestra de 10 mm. Este microscopio emplea detectores de electrones secundarios y retrodispersos, lo que permite una mejor visualización del material obtenido.



Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

3.4.4 Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X (WD-FRX)

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X proporcionará datos sobre la composición elemental de las muestras sintetizadas, así como el porcentaje de incorporación de selenio. Para este análisis, se utilizó un espectrómetro de rayos X (WD-FRX marca RIGAKU, modelo Supermini 200), con un generador de rayos X Max. 50 Kv, 4 mA y tubo de rayos X objetivo Pd, 200 W refrigerado por aire el cual nos permitirá determinar el porcentaje de los componentes químicos presentes en nuestras muestras.



Figura 16. Espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX).

3.5 Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados, TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, se seleccionó el colorante azul de metileno (AM) como caso de estudio, la degradación de dicho colorante se realizó en un reactor hechizo, equipado con una lámpara de 32 W para la irradiación de luz UV y una lámpara de 20 W para la luz visible.

La actividad fotocatalítica de cada material se determinó con el porcentaje final de remoción del contaminante, obtenido mediante la técnica colorimétrica, la cual consiste en realizar una curva de calibración con solución del contaminante a diferentes concentraciones conocidas y relacionar su absorbancia. A continuación, se describe con mayor detalle la metodología aplicada para la evaluación fotocatalítica.

Se preparó una solución de azul de metileno a una concentración de 10 ppm en 1000 ml de agua desionizada. Posteriormente, se realizó una curva de calibración para el azul de metileno con el propósito de establecer un patrón de linealidad para las evaluaciones futuras.

Para las evaluaciones fotocatalíticas, se empleó un vaso de precipitados de 100 ml, en el cual se añadieron 50 ml de la solución de AM y 100 mg del fotocatalizador a evaluar. Inicialmente, se tomó una muestra de 5 ml de la solución contaminante utilizando una jeringa y se filtró a través de un filtro con membranas de 13 mm. Esta muestra se colocó en una cubeta de cuarzo de aproximadamente 4 ml y se midió su absorbancia inicial utilizando un espectrofotómetro. Posteriormente, se colocó el vaso de precipitado dentro de un fotoreactor equipado con una parrilla termomagnética, se añadió el material fotocatalizador a este, y se procedió a realizar mediciones regulares de absorción y desorción del contaminante cada 15 minutos durante 1 hora, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción. Una vez alcanzado este equilibrio, se prendieron las lámparas UV-Visible, situadas a una distancia de 20 cm de la superficie de la solución contaminante. Se tomaron muestras de absorbancia cada 30 minutos durante un período de 300 minutos para evaluar la degradación del azul de metileno y observar la disminución progresiva de la coloración de la solución. Durante las evaluaciones, la muestra se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 550 rpm desde el inicio en el reactor. Todas las tomas de muestras de absorbancia, se realizaron utilizando una jeringa con filtro, para posteriormente colocarlas en las cubetas de cuarzo y proceder con las mediciones en espectrofotómetro para su análisis.



Figura 17. Reactor para el alcance de la degradación del azul de metileno.

3.5.1 Curva de calibración del colorante AM

Con el propósito de efectuar las evaluaciones fotocatalíticas, se realizó una curva de calibración con la finalidad de cumplir con la linealidad entre la absorbancia y la concentración del colorante, lo que permitió calcular la concentración del AM. Para determinar la concentración, se preparó una solución a 10 ppm. Esta solución se colocó en una celda de cuarzo y se sometió a medición utilizando un espectrofotómetro UV-VIS-NIR marca SHIMADZU, donde se estableció que la longitud de onda de máxima absorción del AM es $\lambda = 663.5$ nm. A partir de esta base, se realizaron las mediciones de absorbancia a diferentes concentraciones (10, 8, 6, 4, 2 y 0 ppm) respectivamente, como se representa en la Figura 18 a). A partir de los datos obtenidos se procedió a realizar la gráfica de absorbancia contra concentración, como se muestra en la Figura 18 b). Ya que a través de estos gráficos se nos permite corroborar que nuestros datos cumplan con la linealidad tomando como referencia R^2 . Ya que esta nos indica que entre más cerca estemos al valor de 1 mayor fiabilidad tiene nuestra curva de calibración. Para obtención de estos datos nos basamos en la ecuación de la recta que se define de la siguiente manera $A=mC+b$.

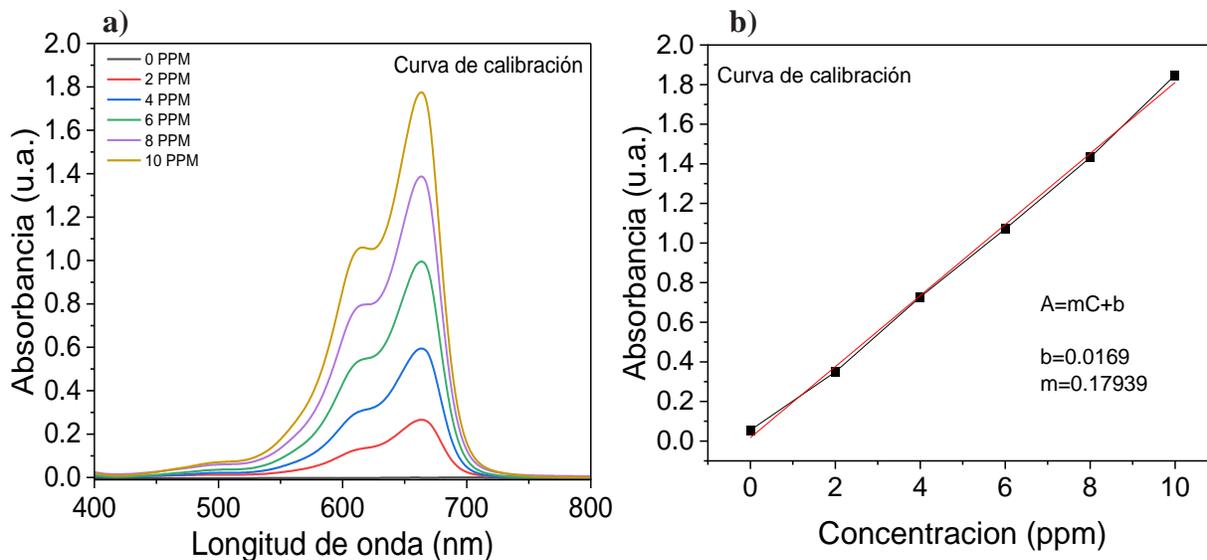


Figura 18. a) Evaluación fotocatalítica del AM, b) Curva de calibración del AM.

3.5.2 Fotólisis del AM

Para las evaluaciones fotocatalíticas del colorante AM, se hicieron pruebas de fotólisis con la finalidad de determinar si los resultados de las pruebas se verían influenciados o no por el proceso de fotólisis. En todas las evaluaciones, se realizaron pruebas de adsorción-desorción en condiciones de oscuridad durante 60 minutos, se realizaron mediciones de la concentración del colorante cada 15 minutos para asegurar que no se produjeran cambios significativos en la concentración. Al concluir el periodo de 60 minutos, se procedió a prender las lámparas UV-Vis y se continuó con el monitoreo de los cambios en la concentración de la solución cada 30 minutos durante 5 horas. Los resultados indicaron una mínima influencia del proceso de fotólisis. Como se muestra en la Figura 19.

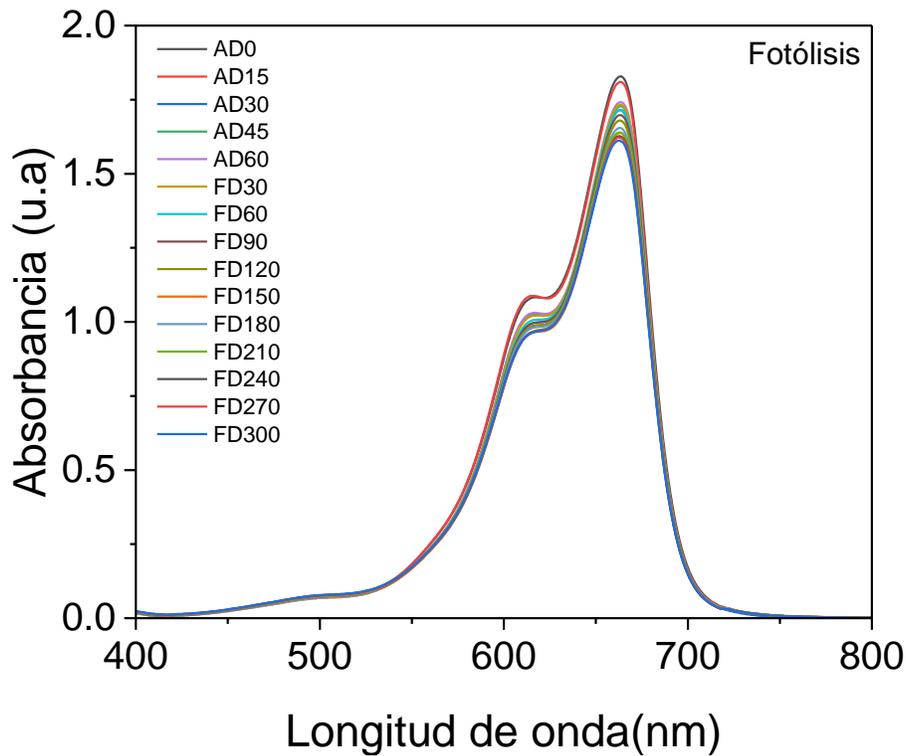


Figura 19. Fotólisis de colorante azul de metileno.

CAPITULO IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se presentan y analizan los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de TiO_2 puro y TiO_2 -Se. Así mismo, se realiza un análisis de las caracterizaciones realizadas a través de sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas. Adicionalmente, se exponen y discuten los resultados obtenidos a través de las evaluaciones fotocatalíticas, orientadas a determinar la eficiencia de los materiales sintetizados para la degradación del colorante azul de metileno.

4.1 Estudió de la concentración de Se en TiO_2

Las nanopartículas de TiO_2 obtenidas a partir del método de sol gel, se usaron como precursoras para la preparación por selenización de TiO_2 -Se. De forma visual se notaron cambios en la coloración de los polvos, pasando del color blanco a tonalidades beige y naranjas de acuerdo al porcentaje de Se presente en las muestras y el tratamiento térmico aplicado como se describió en la Tabla 2.

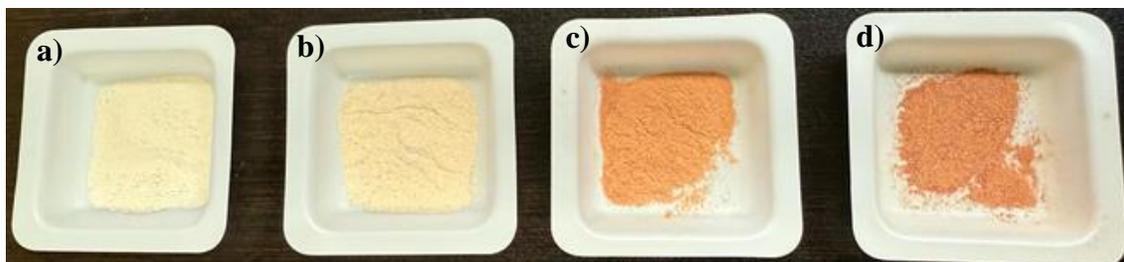


Figura 20. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO_2 puro y TiO_2 -Se, a) TiO_2 puro b) TiO_2 -Se 1%/500°C/30 min c) TiO_2 -Se 5%/500°C/30 min y d) TiO_2 -Se 10%/500°C/30 min.

4.1.1 Análisis estructural Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras a diferentes porcentajes de concentración se caracterizaron a través del difractómetro de rayos X con la finalidad de analizar la fase y estructura cristalina de los materiales. Estas muestras se trataron a diferentes concentraciones con temperatura y tiempo constante de TiO_2 -Se 1%/500 °C/30 min, TiO_2 -Se 5%/500 °C/30 min y TiO_2 -Se 10%/500 °C/30 min. En la Figura 21, se observa los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras de los materiales en polvo del TiO_2 puro y TiO_2 -Se a diferentes concentraciones de Se.

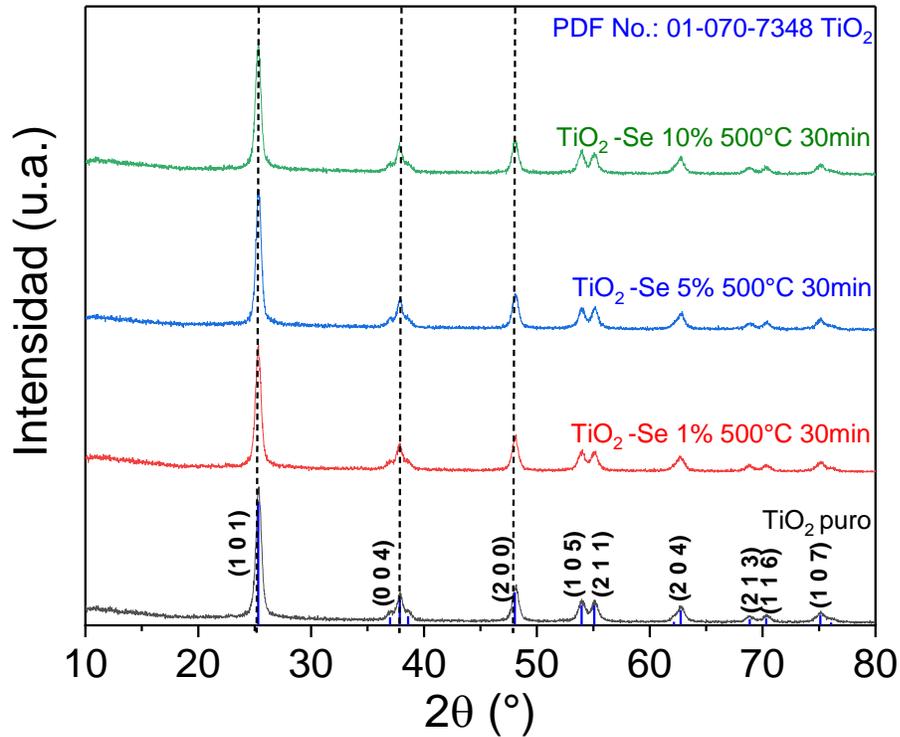


Figura 21. Difractograma de polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ (1%, 5% y 10%) tratadas a 500°C durante 30 minutos.

Se puede observar que los polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ presentan los picos de difracción definidos en los ángulos de 2θ a 25° , 37° , 48° , 53° , 55° y 62° en los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4) respectivamente [73]. Estos patrones son los más característicos y se ajustan al patrón de referencia correspondiente a la fase anatasa según la carta cristalográfica (PDF No.: 01-070-7348). Sin embargo, podemos notar que los polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ en incorporaciones de 1%, 5% y 10% presentan similitudes en la intensidad. Por otro lado, se puede apreciar que no se exhibieron picos adicionales, lo que muestra que la incorporación de selenio no presenta cambios en la fase del TiO_2 .

Para los cálculos del tamaño de cristalito y microtensión de los polvos sintetizados se utilizó la fórmula de Williamson-Hall (Ecuación. 7). Los valores fueron tomados de las señales más intensas de θ y β de los planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4) de acuerdo a la carta antes mencionada. En el cual se determinó que los valores D (tamaño de cristal) se encuentran en el rango de 17.90–19.68 nm, descritos con mayor precisión en la Tabla 5, y representados gráficamente en la Figura 22 a).

El cálculo de la densidad de dislocación (δ) se realizó a través de la siguiente ecuación, donde D es el tamaño del cristal:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (\text{Ecuación. 9})$$

Los datos correspondientes a los parámetros de red se calcularon utilizando la siguiente ecuación, en la cual d : denota la distancia interplanar y $h k l$ corresponden a los índices de Miller del plano cristalino.

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ecuación. 10})$$

Tabla 5. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (D), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO_2 puro y TiO_2 -Se (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.

Muestra (concentración)	D (nm)	ϵ	δ (cm^{-2})	Parámetros de red (Å)			Volumen de la celda Å ³
				a	b	c	
TiO_2	19.68	2.75×10^{-3}	2.58×10^{-3}	3.7811	3.7811	9.4764	135.48
TiO_2 -Se 1% 500 °C 30 min	18.45	2.24×10^{-3}	2.94×10^{-3}	3.7849	3.7849	9.5167	136.33
TiO_2 -Se 5% 500 °C 30 min	18.16	1.69×10^{-3}	3.03×10^{-3}	3.7810	3.7810	9.4982	135.79
TiO_2 -Se 10% 500 °C 30 min	17.90	1.51×10^{-3}	3.12×10^{-3}	3.7854	3.7854	9.5171	136.37
PDF No: 01-070- 7348	-----	-----	-----	3.7840	3.7840	9.50	136.03

A partir de los análisis realizados mediante el método de Williamson-Hall, se determinaron los valores de las microtensiones para las muestras evaluadas. Como se muestra en la Figura 22 b), se observa que la mayor microtensión corresponde a la muestra de TiO_2 puro. Este valor está relacionado con el tamaño del cristalito. Además, se puede observar que a medida que se incrementa la incorporación de selenio en el catalizador, el tamaño del cristalito disminuye, mientras que la densidad de dislocaciones aumenta.

Los valores de los parámetros de red para una estructura tetragonal en los polvos de TiO_2 son reportados según la carta No: 01-070-7348, donde $a=3.7840 \text{ \AA}$ y $c=9.50 \text{ \AA}$. Sin embargo, al realizar el cálculo para encontrar los valores de a y c en los materiales sintetizados, como se muestra en la Figura 22 a), se observa que el volumen de las celdas varía de forma aleatoria respecto a la concentración de Se. Aunque el volumen de la celda se ve afectado por la incorporación de Se, esta variación es no lineal. La variación no lineal en el volumen de las celdas unitarias de cristales semiconductores, con diferentes concentraciones de impurezas, se debe a una combinación de factores físicos y químicos, como los estructurales [74] [42], morfológicos y ópticos [17], [18]. Estos factores hacen que la relación entre la concentración de impurezas y el volumen no sea simple ni lineal, especialmente cuando las concentraciones son altas y las interacciones entre las impurezas empiezan a dominar [75].

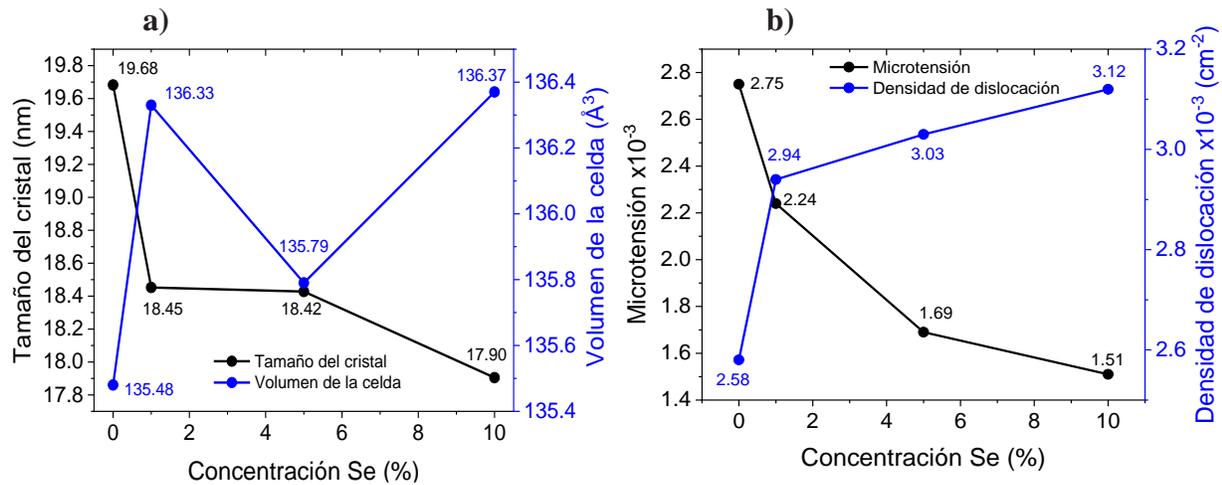


Figura 22. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ (1%, 5% y 10%) y b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ (1%, 5% y 10%).

4.1.1.1 Coeficiente de textura

El coeficiente de textura indica la orientación preferencial del crecimiento cristalino del material. Si los valores de P_i para un plano en particular son superiores a 1, se considera que dicho plano determinado por los índices de Miller ($h k l$), presenta una orientación preferencial. Los cuales se calcularon a través de la Ecuación 11. Donde P_i es el coeficiente de textura, N es el número de picos de rayos X utilizados para el análisis, l_i es la intensidad medida de las muestras y l_{i_0} es la normalizada [76]. En la Figura 23, se observa una orientación preferencial en los planos (0 0 4) para la muestra de 0%, el cual hace referencia al TiO_2 puro. En contraste, para las muestras

sintetizadas con concentraciones 1%, 5% y 10% p/p de selenio, se identificó una orientación preferencial en el plano (2 0 4).

$$P_{i(hkl)} = \frac{N \left[\frac{I_{i(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]}{\sum \left[\frac{I_{i(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]} \quad (\text{Ecuación. 11})$$

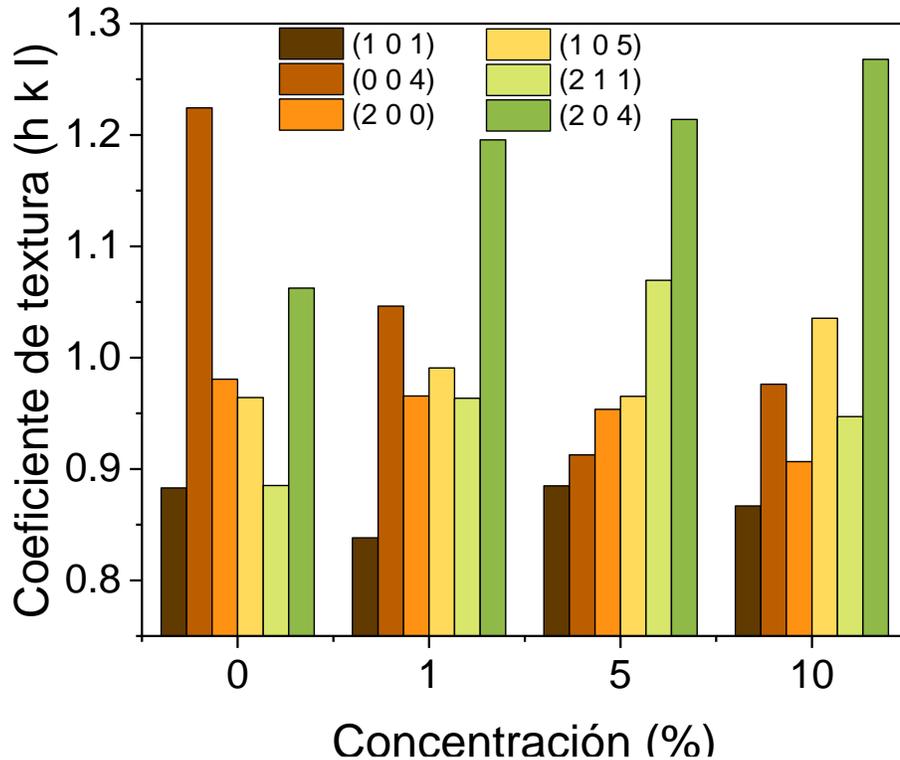


Figura 23. Diagramas de coeficientes de texturas TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.

Con los datos obtenidos de los coeficientes de textura, se calculó el grado de orientación preferida de las muestras, mediante la desviación estándar (σ) de los valores de P_i para cada muestra, donde P_{i0} es el coeficiente de textura, que siempre es 1. La desviación estándar (σ) indica el grado de orientación de la muestra y permite compararlas. Un valor de σ igual a 0 indica orientación aleatoria, mientras que si σ es mayor o igual a 0.6, la orientación de la muestra es significativa [77]. El cálculo de la desviación estándar se realizó utilizando la siguiente ecuación.

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (P_i - P_{io})^2}}{N} \quad (\text{Ecuación. 12})$$

A través de los valores obtenidos de los parámetros estructurales, se calculó el área de superficie específica (S_a) de las muestras sintetizadas utilizando las siguientes ecuaciones [78].

$$S_a = \frac{6}{D\rho} \quad (\text{Ecuación. 13})$$

Donde D es el tamaño promedio de los cristalitos y ρ es la densidad, la cual se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{nM}{NV} \quad (\text{Ecuación. 14})$$

Donde n es el número de átomos por celda unitaria, M es el peso molecular, N es la constante de Avogadro y V es el volumen de la celda unitaria.

En la Tabla 6 se detallan los parámetros obtenidos para la desviación estándar, calculados a partir de la Ecuación 12. Los resultados indican que los valores obtenidos son aleatorios, lo que sugiere que el grado de orientación no es significativo en las muestras. Sin embargo, como se puede observar, anteriormente en cálculo de coeficiente de textura las muestras dopadas de 1%, 5% y 10% p/p de selenio, tienen una orientación preferencial 204. Adicionalmente, se calcularon las áreas de superficie específica (S_a) de las muestras sintetizadas. Las muestras incorporadas con selenio en diferentes concentraciones presentaron un aumento en el área de superficie específica en comparación con la muestra de TiO_2 puro. Este incremento en la (S_a) se ve reflejado en mayor cantidad en la muestra sintetizada de TiO_2 -Se a 10% ($36.23 \text{ m}^2/\text{g}$) esto se asocia con un mayor número de sitios activos en la superficie [79].

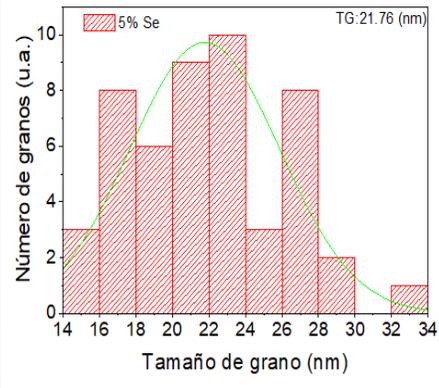
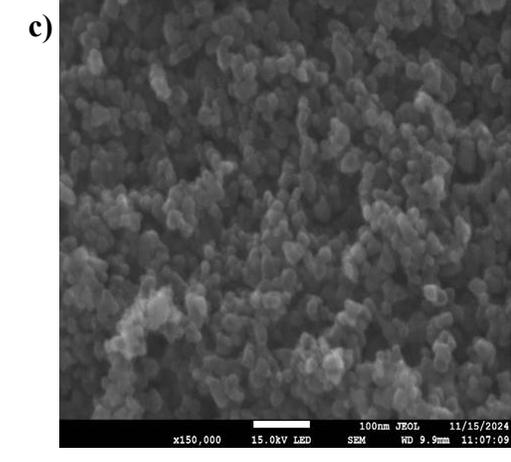
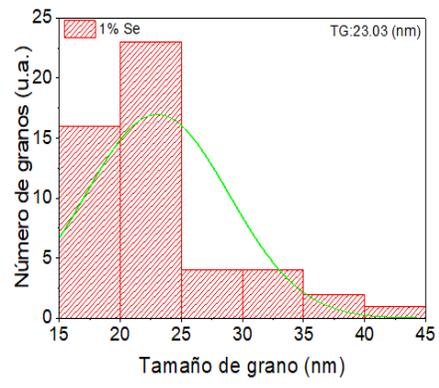
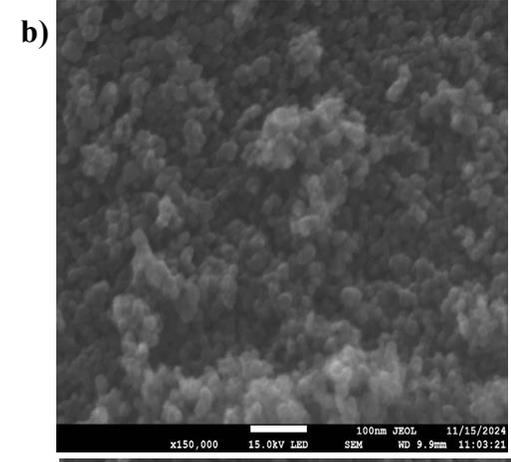
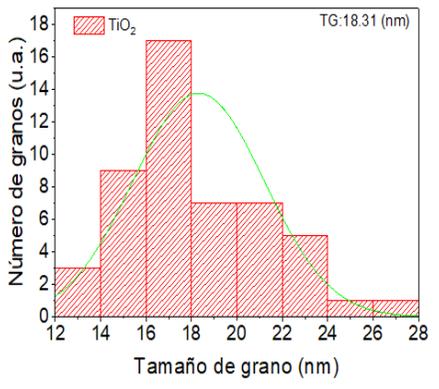
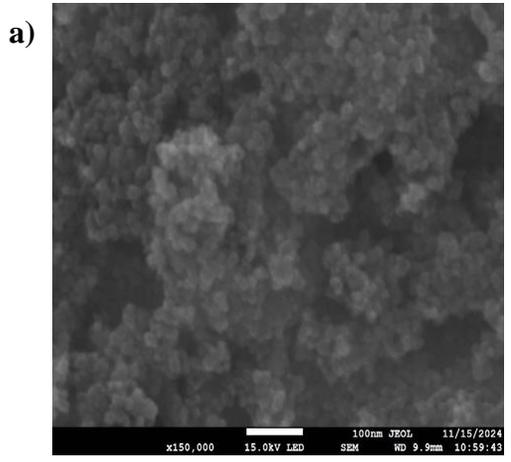
Tabla 6. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica (S_a) con respecto a la concentración.

Muestra	σ	S_a (m^2/g)
TiO ₂ puro	0.1175	32.74
TiO ₂ -Se 1% 500 °C 30 min	0.1074	35.14
TiO ₂ -Se 5% 500 °C 30 min	0.1117	35.56
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 30 min	0.1309	36.23

4.1.2 Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 24 (a-d) se muestra la morfología de las nanopartículas sintetizadas de TiO₂ y TiO₂-Se a concentraciones de 1%, 5% y 10% a partir de la técnica de MEB, se observó que las muestras de TiO₂ puro presentan una forma de grano esférica con zonas de aglomeraciones notables. Las muestras a concentraciones de 1% y 5% muestran una reducción en la aglomeración y una superficie más compacta. Además, se observó que la muestra a 10% de selenio presenta una distribución más homogénea de las nanopartículas de TiO₂-Se y menor aglomeración.

Por otro lado, se calcularon los tamaños promedio de los granos, los cuales oscilaron entre 18 y 23 nm. Se puede observar un efecto directamente proporcional respecto a la relación de concentración de Se y el tamaño de grano. Estos resultados sugieren que la incorporación de selenio durante la síntesis influye en la dispersión de las nanopartículas, promoviendo la formación de nanopartículas con tamaños más homogéneos. Una de las principales causas de la aglomeración de partículas observada en el TiO₂ puro podría estar relacionada con su radio iónico. El selenio tiene un radio iónico mayor que el titanio o el oxígeno, lo que podría influir en este fenómeno. Este comportamiento podría estar relacionado con las propiedades físicas y químicas del material [80]. La controlada formación de nanopartículas es relevante para aplicaciones en las que la uniformidad y la minimización de aglomerados son cruciales para mejorar el rendimiento del material.



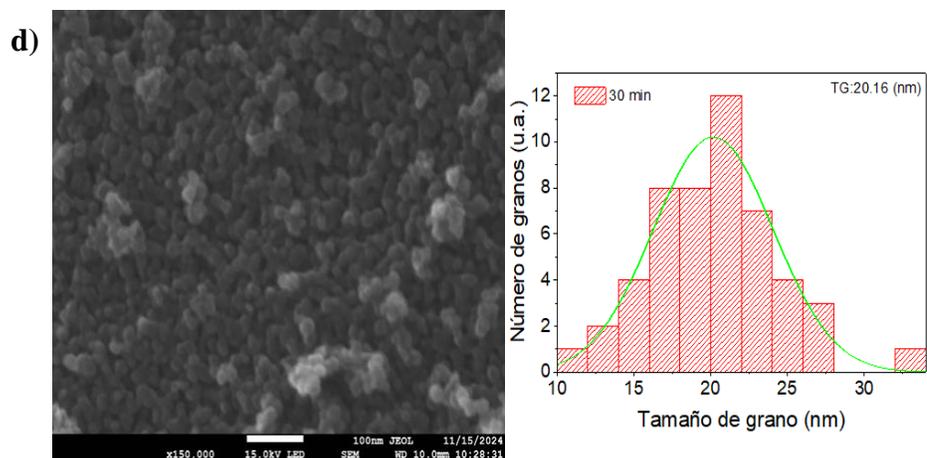


Figura 24. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 1%, c) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 5% y d) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a 10%.

4.1.3 Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX)

La fluorescencia de rayos X (WD-FRX) se utilizó para determinar la composición porcentual de los materiales sintetizados, como se muestra en la Tabla 7. Los resultados obtenidos muestran un contenido de TiO_2 puro de 99.6% en la muestra sintetizada por el método sol-gel. Por otro lado, la incorporación de selenio en diferentes concentraciones de 1%, 5% y 10% al TiO_2 puro previamente obtenido reveló la presencia de impurezas en el material, con una tendencia exponencial. Los resultados muestran una relación significativa entre la cantidad de selenio incorporado y la concentración en cada muestra sintetizada. Se observó que en la muestra con 1% de selenio, la incorporación fue total, mientras que en la muestra con 5% de selenio, se incorporó un 4.07% y en la muestra de 10% de selenio, la incorporación alcanzó un 5.08%. Esto revela que no todo el selenio utilizado durante el tratamiento térmico se incorporó completamente en las muestras, como se detalla en la tabla.

Tabla 7. Composición elemental WD-FRX: % TiO₂ y % Se respecto a la concentración.

Muestra	Contenido TiO₂ (%) WD-FRX	Contenido Se (%) WD-FRX
TiO ₂ puro	99.6	-----
TiO ₂ .Se 1% 500 °C 30 min	98.87	1.13
TiO ₂ .Se 5% 500 °C 30 min	95.93	4.07
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 30 min	94.92	5.08

4.1.4 Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR

4.1.4.1 Reflectancia difusa

Las propiedades ópticas se realizaron a través del espectro de reflectancia difusa en el espectrofotómetro UV-VIS-NIR de los polvos sintetizados de TiO₂ puro y TiO₂-Se, donde se reafirmó que el dióxido de titanio tiene mayor absorción por debajo de los 380 nm en el espectro electromagnético específicamente en la región UV similar a muchos trabajos, como se observa en la Figura 25 [81]. Los resultados de la incorporación de selenio efectivamente revelan que el borde de absorción se desplaza ligeramente a la región visible en un rango de 425-625 nm, este efecto se ve reflejado en todas las concentraciones de dopaje de selenio, mayormente en la incorporación de 10%/500 °C/30 min.

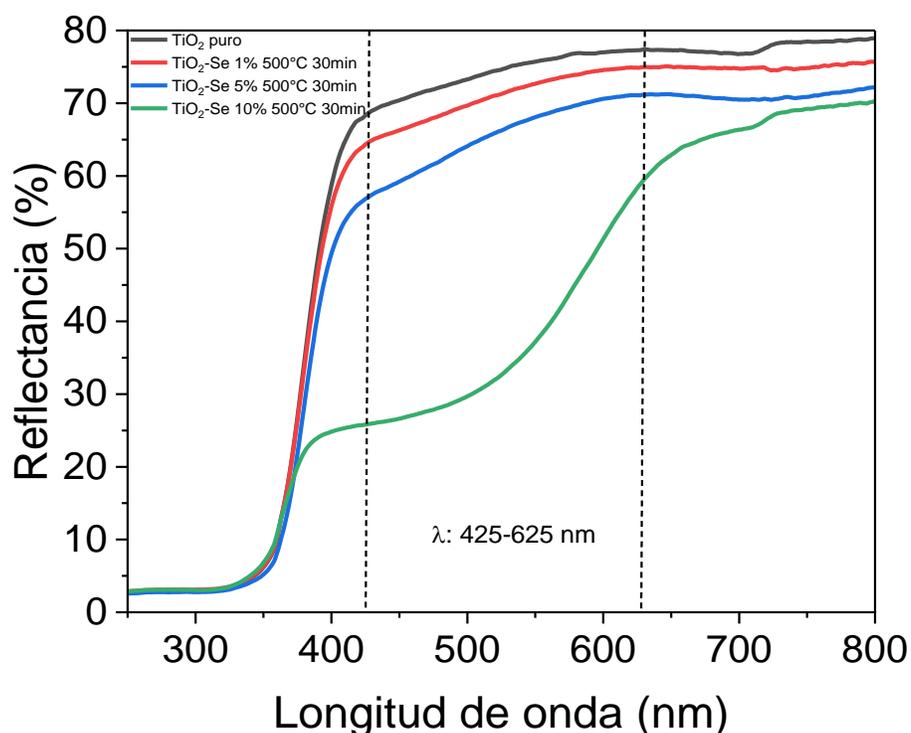


Figura 25. Reflectancia difusa de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ (1%, 5% y 10%) tratadas a 500 °C durante 30 minutos.

4.1.4.1.1 Brecha de energía

Una relación del coeficiente de absorción óptico y la reflectancia difusa, se describe en la ecuación de Kubelka-Munk, la cual se describe a continuación.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Ecuacion. 15})$$

Según la ecuación de Tauc mencionada en la Ecuación 8 y la ecuación de Kubelka-Munk, los valores de la banda de energía de las nanopartículas sintetizadas a diferentes concentraciones, se determinaron a partir de la gráfica de $(F(R) \, hv)^2$ contra hv , mediante la extrapolación de la recta al eje x de energía en $\alpha = 0$ para la transición directa. Según los ajustes de la ecuación de Tauc representados en la Figura 26, el valor de brecha de energía (E_g) se estima en un valor para el TiO_2 puro de 3.22 eV, $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 1% 3.17 eV, $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 5% 2.27 eV y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 2.12 eV respectivamente, como se muestra en la Tabla 8. (Pág. 68).

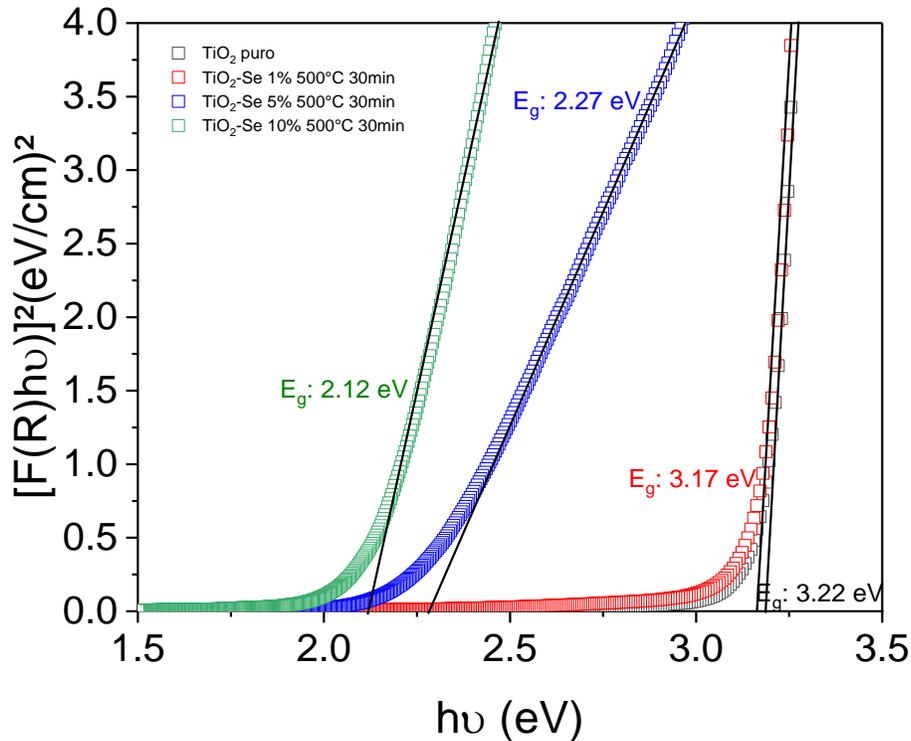


Figura 26. Determinación de la Brecha de energía de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a diferentes concentraciones.

4.1.4.1.2 Energía de Urbach

La energía de Urbach está relacionada con un desorden estructural en las bandas de los semiconductores, resultante de las desviaciones estequiométricas, vacancias en la red cristalina y la formación de pares de defectos donadores-aceptores que describe la variación del coeficiente de absorción (α) a bajas energías, justo por debajo de la brecha de un material [82]. Cuando la E_u es baja, la cola de absorción se hace estrecha y la transmisión del material disminuye rápidamente hacia la región visible. En cambio, con una E_u alta, la cola de absorción se ensancha y la transmisión disminuye más lentamente. Asimismo, la energía de Urbach afecta tanto las propiedades ópticas y eléctricas del material. En semiconductores, un valor alto E_u reduce la eficacia de conversión de energía, ya que menos luz absorbida se transforma en energía eléctrica. En materiales aislantes, una E_u alta puede limitar la transmisión de luz, afectando sus propiedades [83].

Como puede observarse en la Tabla 8, la incorporación de selenio redujo significativamente la brecha de energía, lo que provocó un desplazamiento de la E_g hacia el espectro visible. Este cambio puede atribuirse a la formación de defectos estructurales (Energía de Urbach). Sin embargo, también se observa que el valor de Urbach indica un mayor desorden estructural en la muestra sintetizada con un 10% de selenio.

Para obtener el valor de la energía de Urbach se utilizó la siguiente ecuación.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{E_u}\right) \quad (\text{Ecuación. 16})$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica, $h\nu$ es la energía del fotón, α_0 es una constante que indica la amplitud de la absorción, E_g es la brecha de energía, y E_u es la energía de Urbach.

La Figura 27 muestra la energía de Urbach, la cual está relacionada con los defectos presentes en los materiales sintetizados. Específicamente, la energía de Urbach corresponde a la energía mínima requerida para excitar electrones desde el estado fundamental hacia niveles localizados dentro de la brecha de energía [83]. Para calcular la energía de Urbach se empleó la Ecuación 16, donde se gráfica el ln del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón $h\nu$. A partir de esto, se realiza un ajuste lineal cuya pendiente esta inversamente relacionada con la energía de Urbach, que se expresa como $\frac{1}{E_u}$.

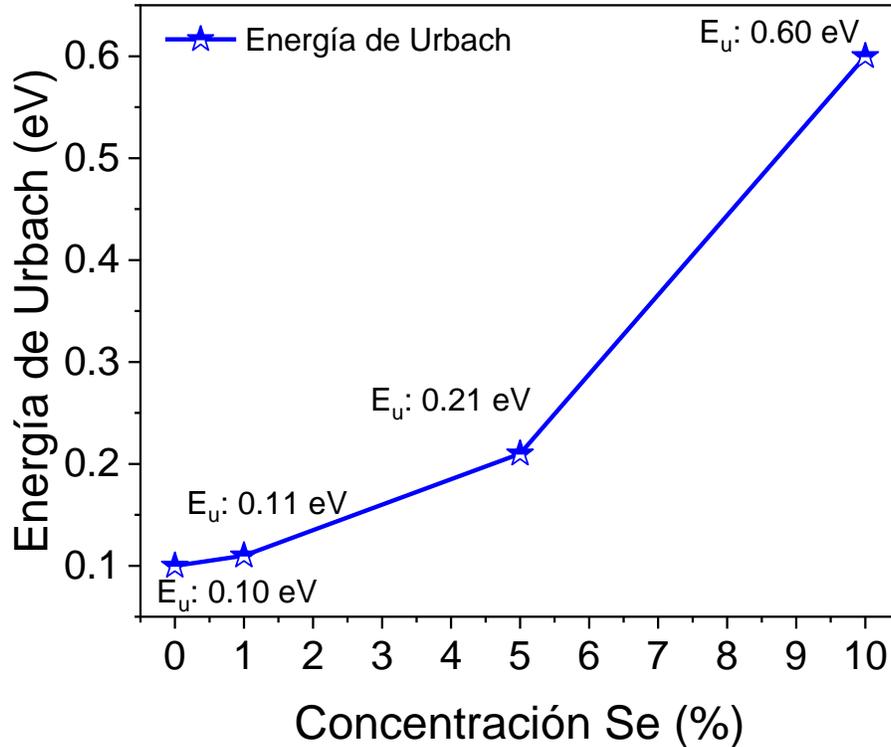


Figura 27. Variación de la Energía de Urbach del TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a diferentes concentraciones (1%, 5% y 10%) tratadas a 500°C durante 30 minutos.

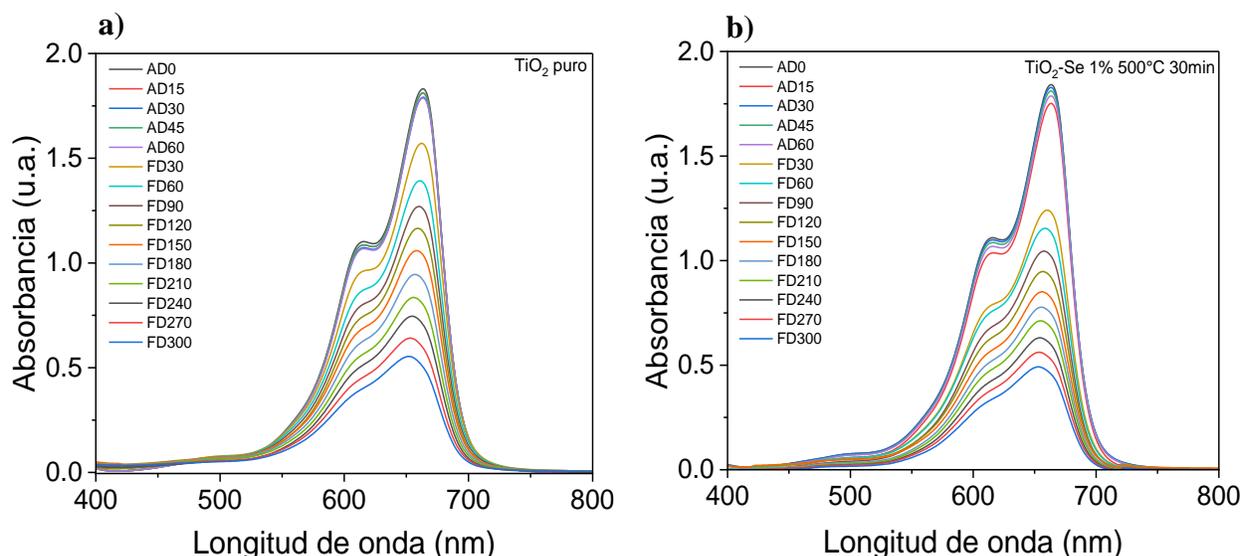
La energía de Urbach se calculó para verificar los cambios en la brecha de energía de los materiales sintetizados [84]. La Tabla 8 muestra que los valores obtenidos para las muestras incorporadas con selenio presentaron un aumento progresivo en la energía de Urbach, particularmente en los porcentajes de 1%, 5% y 10%. Es importante destacar que un incremento en la energía de Urbach se asocia típicamente con la presencia de impurezas y defectos en la estructura cristalina del material [85]. El aumento de la energía de Urbach confirmó la distorsión en los materiales sintetizados, lo que provoca la reducción de la brecha de energía [86]. Esto puede indicar la sustitución o incorporación del material en la red, obteniendo como resultado el desplazamiento hacia la región del espectro visible [84]. Si bien, la reducción de la brecha de energía está relacionada directamente con incorporación proporcional del selenio.

Tabla 8. Parámetros ópticos: Brechas de energía (E_g) y energía de Urbach (E_u) para TiO_2 puro y TiO_2 -Se respecto a la concentración.

Muestra	E_g (eV)	E_u (eV)
TiO_2 puro	3.22	0.10
TiO_2 -Se 1% 500 °C 30min	3.17	0.11
TiO_2 -Se 5% 500 °C 30min	2.27	0.21
TiO_2 -Se 10% 500 °C 30min	2.12	0.60

4.1.5 Evaluación fotocatalítica respecto a la concentración

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 puro y TiO_2 -Se a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 30 minutos, utilizando concentraciones del 1%, 5% y 10% de selenio, respectivamente. Las evaluaciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones experimentales empleada en la prueba de fotólisis. Los espectros presentados en la Figura 28 (a, b, c y d) muestran una disminución de los picos de absorción, lo cual indica una posible desintegración de las moléculas, lo que a su vez refleja un decremento en la concentración del colorante AM. Las curvas de mineralización del contaminante AM evidencian que la incorporación de selenio, especialmente a concentraciones del 5% y 10% mejora significativamente la mineralización del contaminante en comparación con el TiO_2 puro y TiO_2 -Se 1%.



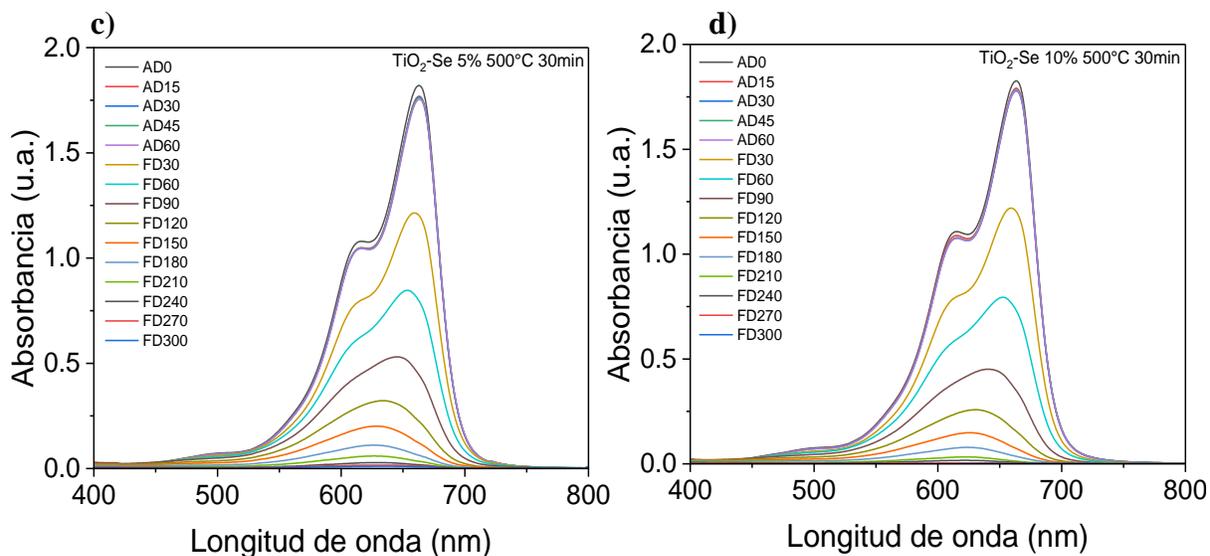


Figura 28. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 puro, b) Evaluación fotocatalítica TiO_2 -Se a 10% 500 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica TiO_2 -Se 10% 500 °C 60 min y d) Evaluación fotocatalítica TiO_2 -Se 10% 500 °C 90 min.



Figura 29. Muestra de imagen del colorante azul de metileno sin mineralización a 10 ppm y muestra de agua al haber utilizado el fotocatalizador de TiO_2 -Se 10% 500 °C 30 min.

4.1.5.1 Gráficas de cinética de degradación respecto a la concentración

En la Figura 30 a) se presenta el comportamiento de las muestras evaluadas durante el proceso de fotocatalisis, observándose la evolución de la degradación del colorante en el rango de 0 a 180 minutos. Los resultados indican que la muestra TiO_2 -Se 10%/500 °C/30 minutos muestra una mayor velocidad de degradación del colorante en comparación con las demás muestras evaluadas.

En la Figura 30 b) se muestra la eficiencia de degradación para cada muestra analizada, permitiendo una comparación cuantitativa de su desempeño fotocatalítico. Para este análisis, se utilizó la siguiente ecuación para calcular el porcentaje de degradación.

$$\% \text{ Degradación} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Ecuación. 17})$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C es la concentración final.

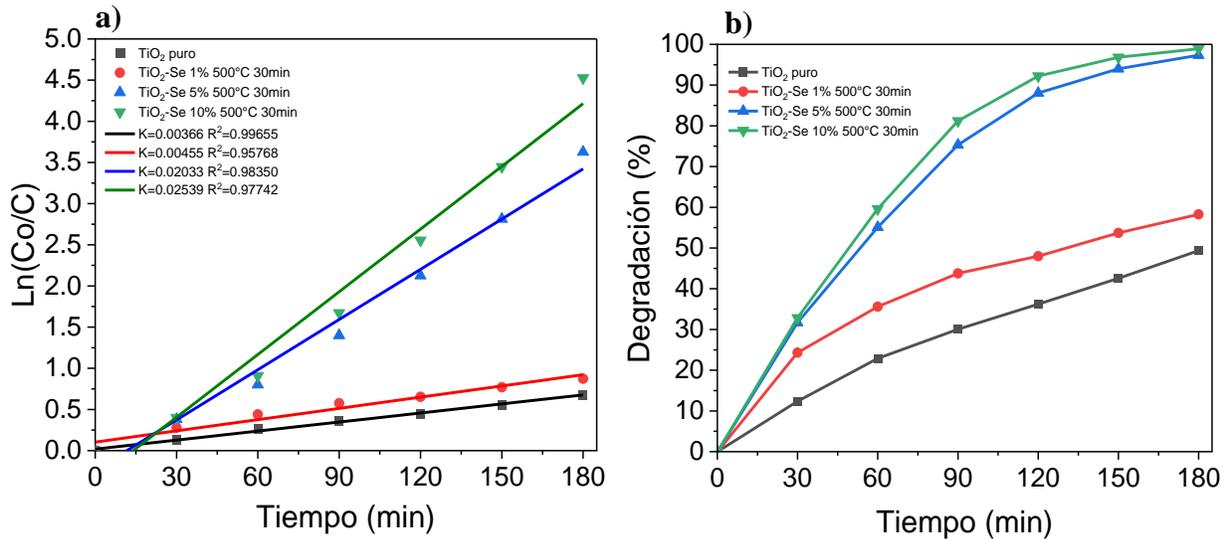


Figura 30. a) Curvas de cinética de degradación del AM a distintas concentraciones, b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a distintas concentraciones.

Es importante destacar que la muestra $\text{TiO}_2\text{-Se 10\% 500}^\circ\text{C 30 minutos}$ muestra los mejores resultados de degradación, según los valores reportados en la Tabla 9. Por otro lado, se observa que el incremento en la incorporación porcentual de selenio, a partir del 5%, tiene un efecto positivo sobre la actividad fotocatalítica. Este fenómeno podría estar relacionado con los sitios activos del material, como se discute en el apartado 4.1.1.1.

Tabla 9. Parámetros ópticos: Valores calculados para la cinética (K), vida media ($T_{1/2}$), ajuste lineal (R^2) y eficiencia de degradación del TiO_2 puro y TiO_2 - Se respecto a la concentración.

Muestra (Concentración)	K(min⁻¹)	T_{1/2}(min)	R²	Eficiencia de degradación (%)
TiO ₂ puro	0.00336	189.38	0.99655	49.33
TiO ₂ – Se 1% 500 °C 30 min	0.00435	159.34	0.95768	58.25
TiO ₂ – Se 5% 500 °C 30 min	0.02033	34.09	0.98350	97.34
TiO ₂ – Se 10% 500 °C 30 min	0.02539	27.30	0.97742	98.91

4.2 Estudió del tiempo de Se en TiO₂

A través del estudio de la síntesis por selenización, se llevaron a cabo tratamientos térmicos a 500 °C durante periodos de recocidos de 30, 60 y 90 minutos, con una concentración del 10% Se incorporado al TiO₂, previamente obtenido. Como resultado, se obtuvieron materiales con tonalidades naranjas, observándose que los polvos sometidos a un mayor tiempo de recocido presentan una disminución decoloración naranja.

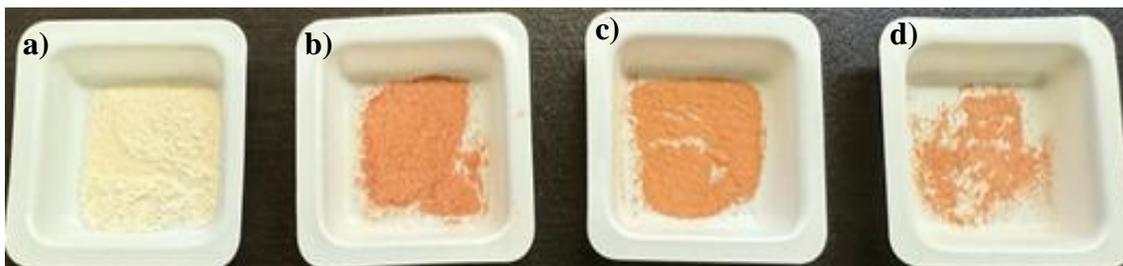


Figura 31. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO₂ puro y TiO₂-Se, a) TiO₂ puro b) TiO₂-Se 10%/500°C/30 min c) TiO₂-Se 10%/500°C/60 min y d) TiO₂-Se 10%/500°C/90 min.

4.2.1 Análisis estructural Difracción de Rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en los materiales sintetizados a una concentración de 10% de selenio y a 500 °C, variando el tiempo de recocido en 30, 60 y 90 minutos. En la Figura 32 se presentan los patrones de difracción de las muestras en polvo del TiO₂ puro y TiO₂- Se, los cuales fueron comparados con la carta cristalográfica No: 01-070-7348. Los picos de difracción observados en las muestras analizadas coinciden con lo reportado en dicha carta, confirmando que las muestras exhiben una estructura cristalina tetragonal correspondiente a la fase de anatasa.

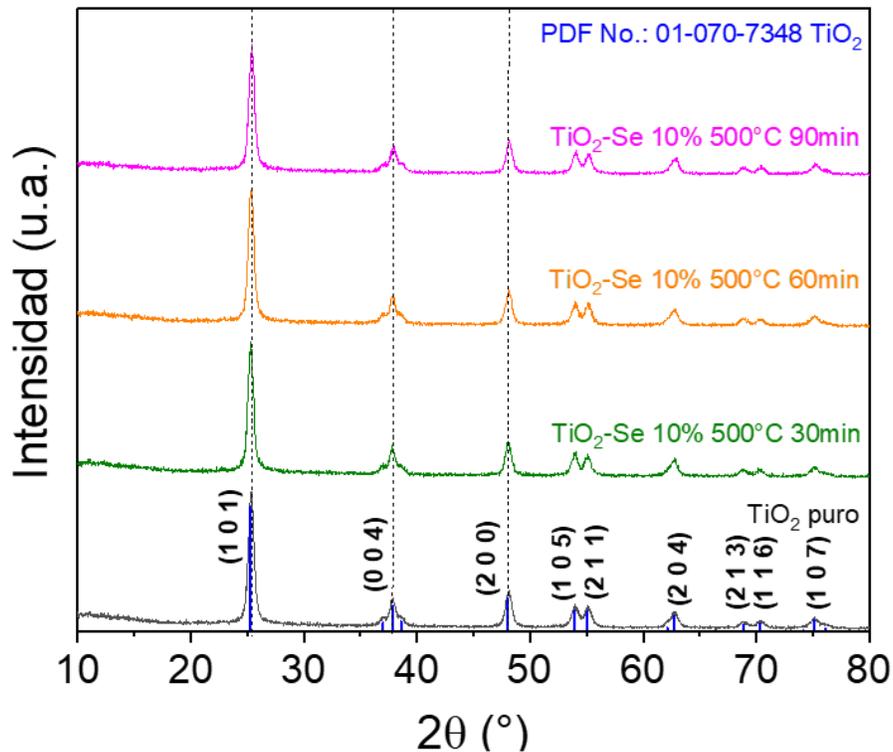


Figura 32. Difractograma de polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500°C con respecto a tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos.

Para todos los materiales sintetizados, se observa que los polvos TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ presentan sus picos de difracción en los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4), lo que indica la presencia de fases cristalinas características del TiO_2 . Sin embargo, podemos notar que los polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ en tiempos de recocido de 30 y 90 minutos sus picos se localizan en los ángulos de 2θ a 25° , 37° , 48° , 53° , 55° y 62° . En contraste, la muestra recocida a 60 minutos muestra una ligera variación en la posición de un pico, con ángulos en 2θ a 25° , 37° , 48° , 54° , 55° y 62° . Esta diferencia podría estar relacionada con cambios en la estructura cristalina debido al tiempo de recocido, lo que sugiere una posible transición o reordenamiento en la fase cristalina de TiO_2 .

El tamaño de los cristalitos de los polvos sintetizados fue determinado mediante el análisis de las señales de difracción más intensas correspondientes a los planos cristalinos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4), según la carta cristalográfica previamente mencionada. Para ello, se utilizó la ecuación de Williamson-Hall, que permite estimar el tamaño de cristalito a partir de la

anchura de los picos de difracción (β) y los ángulos de 2θ . Los resultados obtenidos indicaron que el tamaño de los cristalitos varía en un rango de 16.94 a 21.48 nm.

Tabla 10. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (D), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO_2 Y TiO_2 -Se 10% 500 °C de acuerdo diferentes tiempos de síntesis de 30, 60 y 90 min.

Muestra (Tiempo)	D (nm)	ϵ	δ (cm^{-2})	Parámetros de red (Å)			Volumen de la celda Å ³
				a	b	c	
TiO ₂ puro	19.68	2.75x10 ⁻³	2.58 x10 ⁻³	3.7811	3.7811	9.4764	135.48
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 30 min	17.90	1.51x10 ⁻³	3.12 x10 ⁻³	3.7854	3.7854	9.5171	136.37
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 60 min	21.48	2.96x10 ⁻³	2.17 x10 ⁻³	3.7801	3.7801	9.4992	135.74
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 90 min	16.94	1.65x10 ⁻³	3.48 x10 ⁻³	3.7782	3.7782	9.3855	133.97
PDF No: 01-070-7348	-----	-----	-----	3.7840	3.7840	9.50	136.03

Los valores de los parámetros de red para la estructura tetragonal de los polvos de TiO₂ se obtuvieron a partir del PDF descrito en la Tabla 10. Sin embargo, al calcular los parámetros de la celda unitaria (a, b, y c) de los materiales sintetizados, se observó una variación en el volumen de la celda. En la Figura 33 a) se presenta un mayor volumen de celda para la muestra de TiO₂ al 10% recocida a 500 °C durante 30 minutos, con un volumen de celda de 136.37 Å³, mientras que la muestra recocida durante 90 minutos a la misma temperatura presentó un volumen de celda menor, de 133.97 Å³. Estos resultados sugieren que el tiempo de recocido influye en la expansión o contracción del material a nivel estructural.

En la Tabla 10 se observa que las microtensiones en los materiales sintetizados no siguen un patrón definido, sino que se distribuyen de manera aleatoria con respecto al tiempo de recocido. Además, se observó que el tamaño del cristalito está inversamente relacionado con la densidad de dislocaciones: a medida que el tamaño del cristalito crece, la densidad de dislocaciones disminuye. Este comportamiento se ilustra en la Figura 33 b).

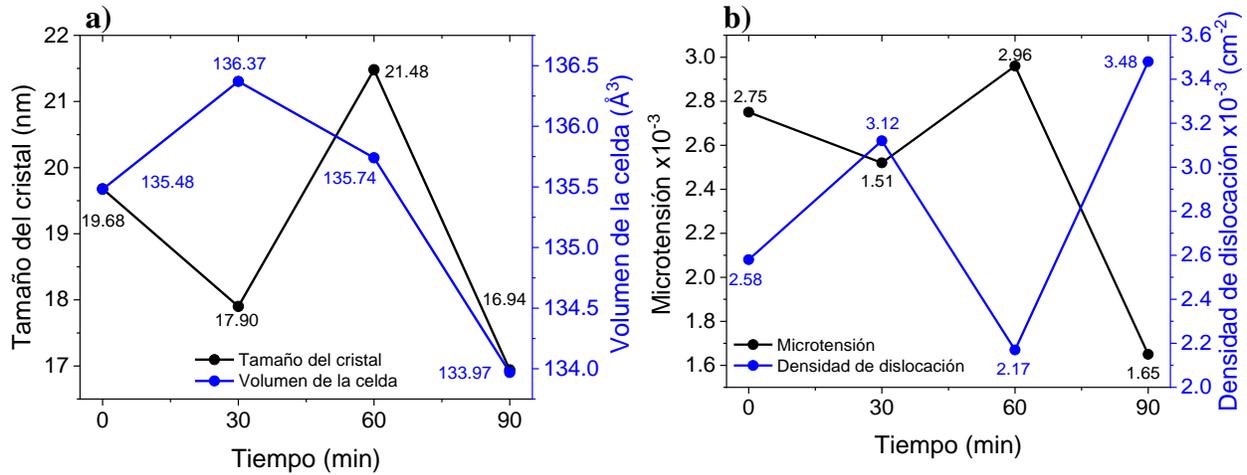


Figura 33. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, a tiempos de recocido 30, 60 y 90 minutos, b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, a tiempos de recocido 30, 60 y 90 minutos.

4.2.1.1. Coeficiente de textura

La Figura 34 muestra los coeficientes de textura obtenidos a partir de las intensidades más definidas en los patrones de difracción de rayos X. Estos coeficientes proporcionan información sobre la preferencia de orientación en el crecimiento cristalino del material. Las síntesis se realizaron a una concentración del 10% y a una temperatura de 500 °C. Se observa una tendencia de orientación preferencial en los planos (0 0 4) para el TiO_2 puro con un tiempo de recocido de 0 minutos, en el plano (2 0 4) para el tiempo de recocido de 30 minutos, y nuevamente en el plano (0 0 4) para los tiempos de recocido de 60 y 90 minutos. El cambio en la orientación del plano (2 0 4) podría estar influenciado por las condiciones de síntesis aplicadas, lo que sugiere una posible mejora en las propiedades fotocatalíticas del material. Sin embargo, se observa un cambio notable al aumentar el tiempo de recocido, ya que este no influye favorablemente, pues los planos preferenciales tienden a cambiar.

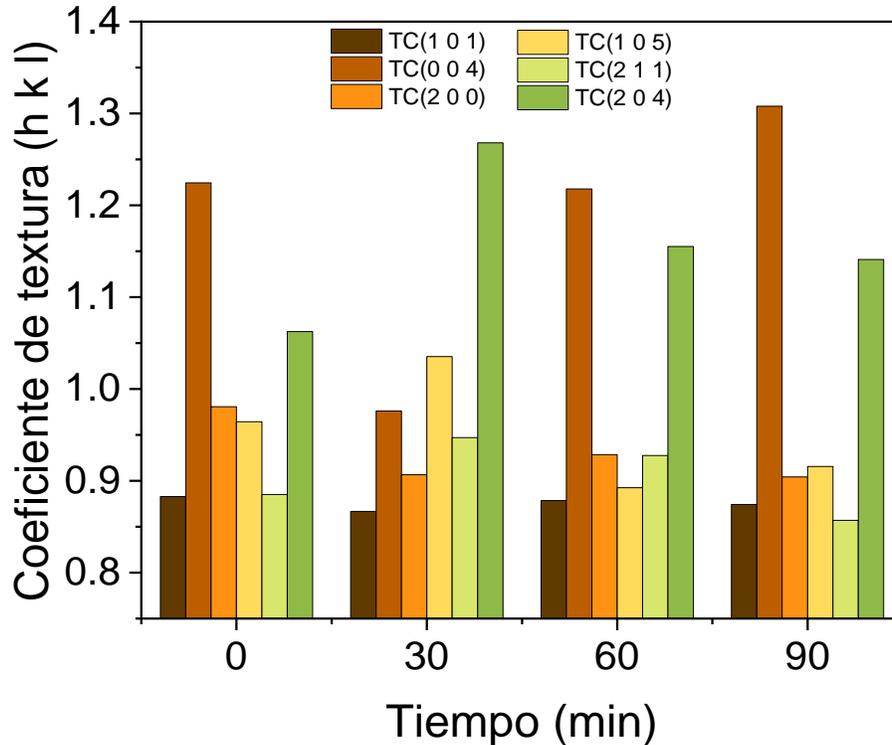


Figura 34. Diagramas de coeficientes de texturas TiO_2 puro y TiO_2 -Se a 10% 500 °C a diferentes tiempos de recocidos de 30, 60 y 90 minutos.

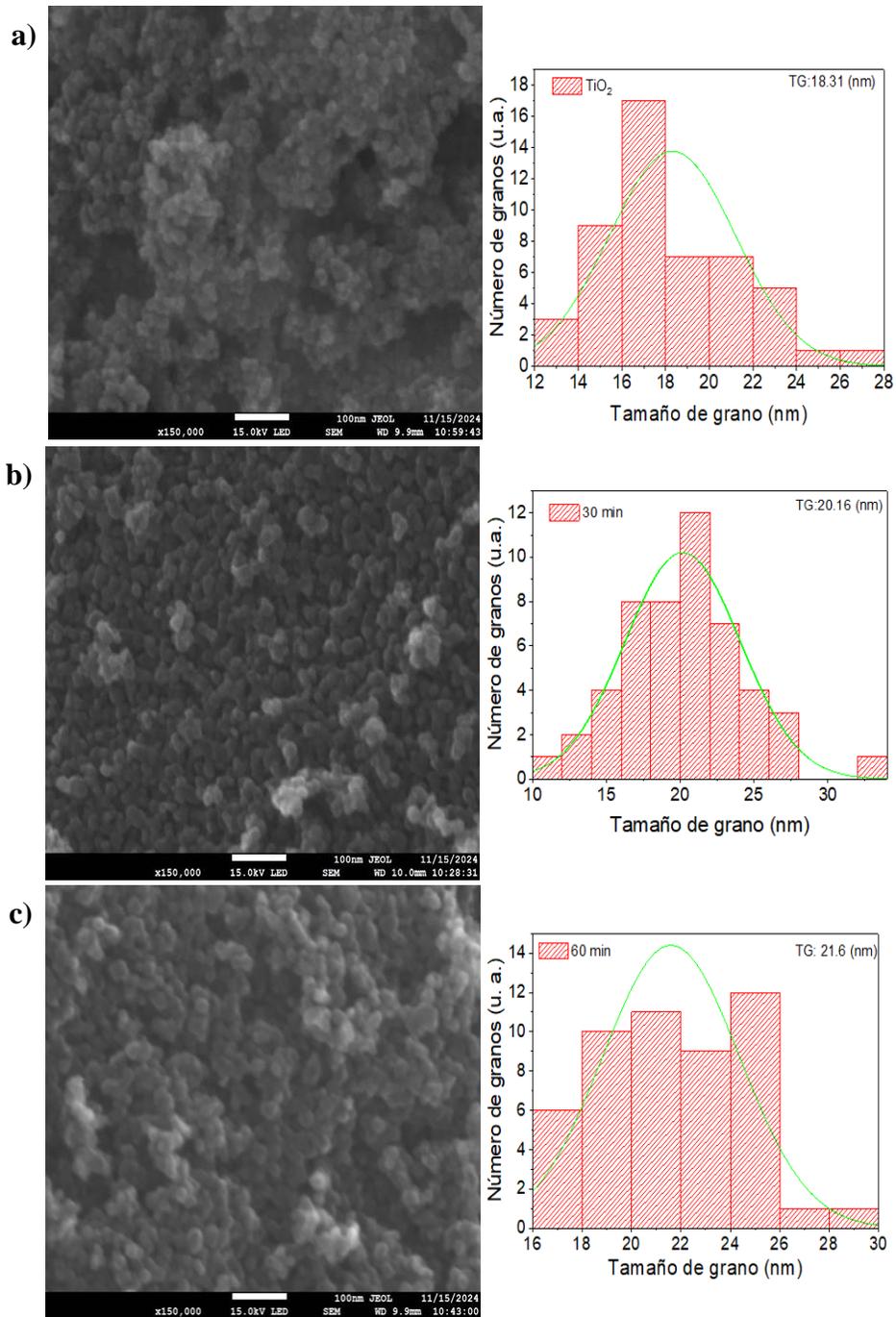
Los valores calculados para la desviación estándar y el área superficial específica (S_a) se presentan en la Tabla 11. Donde se observó un incremento en la desviación estándar de los planos preferenciales de cada polvo, lo que indica que existe una variabilidad significativa en los planos preferenciales cuando se incrementa el tiempo de reacción. Por otra parte, en el área específica de cada muestra se presenta una disminución en el área superficial para la muestra tratada durante 60 minutos, en contraste con las muestras tratadas durante 30 y 90 minutos, que exhiben un comportamiento distinto.

Tabla 11. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica a diferentes tiempos de recocido.

Muestra	σ	S_a (m²/g)
TiO ₂ puro	0.1175	32.74
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 30 min	0.1309	36.23
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 60 min	0.1343	30.05
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 90 min	0.1670	37.61

4.2.2 Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los materiales sintetizados a distintos tiempos de recocido, así como del TiO₂ puro, se presentan en la Figura 35, la cual evidencia la formación de nanopartículas. Estas imágenes proporcionan información detallada sobre los tamaños de grano de los nanomateriales, permitiendo describir su morfología a nivel nanométrico [87]. Las nanopartículas de TiO₂ muestran un tamaño de grano promedio de 18.71 nm, como se ilustra en el histograma de la Figura a. En las muestras de TiO₂-Se sometidas a diferentes tiempos de recocido, los histogramas muestran los siguientes tamaños de grano: 20.16 nm para un recocido de 30 minutos, 21.06 nm para 60 minutos y 20.32 nm para 90 minutos. Se observa que, a medida que aumenta el tiempo de recocido, el tamaño de grano incrementa, como se muestra en el histograma de la Figura b y c. Sin embargo, la muestra correspondiente a la Figura d, se aprecia una disminución en el tamaño del grano. Las nanopartículas presentan una morfología predominantemente esférica en todas las muestras. En cuanto a la distribución, las muestras de TiO₂ puro y recocidas durante 60 y 90 minutos exhiben aglomeraciones de las nanopartículas. En contraste, la muestra recocida durante 30 minutos muestra una distribución más homogénea y un mejor ordenamiento de los granos de nanopartículas.



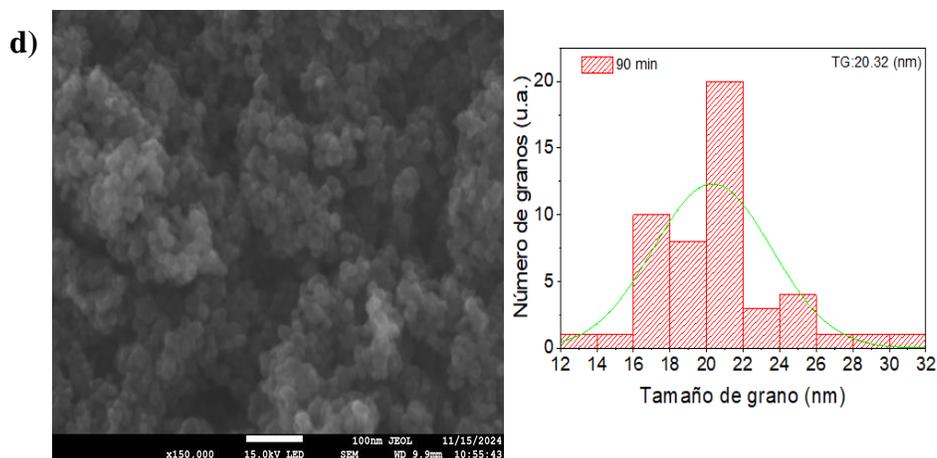


Figura 35. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a 30 minutos, c) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a 60 minutos y d) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a 90 minutos.

4.2.3 Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX)

Los análisis de fluorescencia de rayos X (WD-FRX) muestra que la variación en el tiempo de tratamiento no conduce a una mejora significativa en la incorporación porcentual de selenio, como se observa en la Tabla 12. Este comportamiento sugiere que la modificación en la duración del tratamiento no tiene un efecto favorable sobre las propiedades del material, ya que se evidencia una disminución en la incorporación de selenio a medida que se incrementa el tiempo de recocido. Coincidiendo con lo predicho con los resultados de los coeficientes de textura calculados para estas muestras. La muestra tratada a 10% /500 °C/ 30 minutos muestra una incorporación de selenio del 5.08%, mientras que la muestra tratada a 10% /500 °C/ 60 minutos presenta una incorporación de 4.02%. Por otro lado, la muestra sometida a 10% /500 °C/ 90 minutos mostró una incorporación de selenio de 3.19%, Observándose una tendencia descendente del contenido de Se en los materiales conforme al aumento del tiempo de reacción, como se describe en la siguiente Tabla.

Tabla 12. Composición elemental WD-FRX: % TiO_2 y % Se a diferentes tiempos de recocido.

Muestra	Contenido TiO_2 (%) WD-FRX	Contenido Se (%) WD-FRX
TiO_2 puro	99.6	-----
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 30 min	94.92	5.08
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 60 min	95.98	4.02
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 90 min	96.81	3.19

4.2.4 Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR

4.2.4.1 Reflectancia difusa

La Figura 36 muestra una comparación de los espectros de reflectancia difusa, obtenidos mediante espectrofotometría UV-VIS-NIR, de los materiales sintetizados. En los espectros se observa que los materiales dopados con selenio exhiben un ligero desplazamiento hacia la región visible del espectro electromagnético, siendo este fenómeno más notable en la muestra tratada térmicamente durante 30 minutos. El comportamiento óptico de los materiales sintetizados corrobora que el aumento del tiempo de reacción perjudica las propiedades deseadas para el material fotocatalítico.

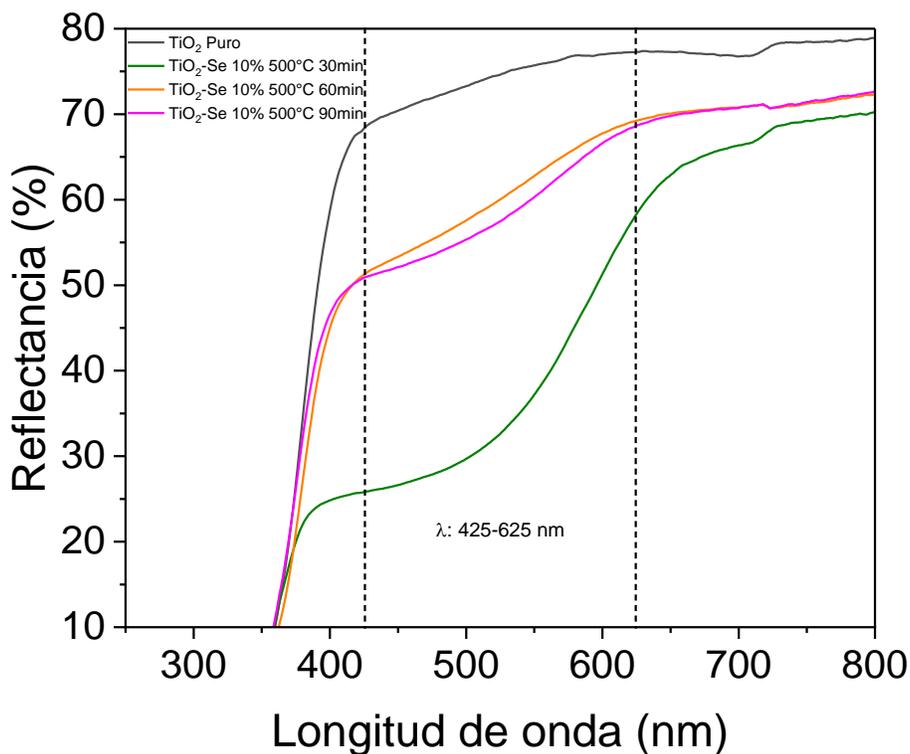


Figura 36. Espectrofotometría UV-VIS-NIR Reflectancia difusa TiO₂ puro y TiO₂-Se 10% 500 °C con tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos.

4.2.4.1.1 Brecha de energía

Las brechas de energía de los materiales fueron determinadas utilizando el método de Tauc. La Figura 37 presenta gráficamente los valores de la brecha de energía (E_g) para las muestras de TiO_2 puro y TiO_2 incorporado con selenio. La muestra de TiO_2 puro mostró una brecha de energía de 3.2 eV, mientras que las muestras dopadas con 10% de selenio, tratada a 500 °C durante 30, 60 y 90 minutos, exhibieron una disminución en la brecha de energía. Esta reducción sugiere que la incorporación de selenio al TiO_2 mejora su actividad fotocatalítica, al requerir una menor energía de activación para los procesos fotoquímicos.

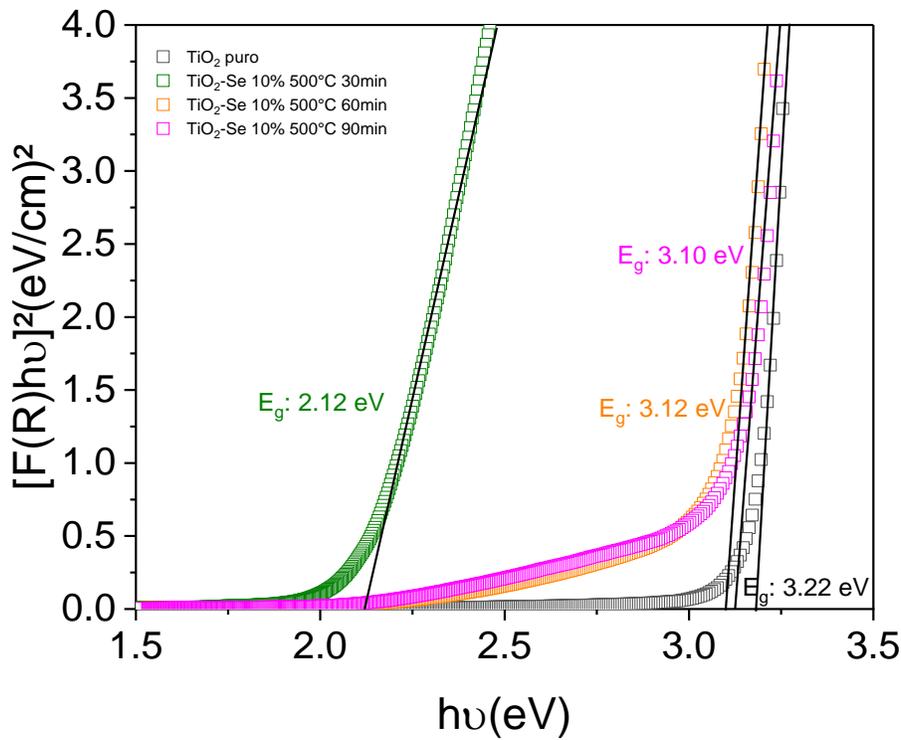


Figura 37. Determinación de la Brecha de energía de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a diferentes tiempos de recocido.

En la Tabla 13 se muestran los valores de brecha de energía obtenidos para cada material sintetizado. En ella se observa que el material con menor brecha de energía corresponde al $\text{TiO}_2\text{-Se}$ sintetizado con un 10% p/p, a 500 °C y con un tiempo de recocido de 30 min, el cual obtuvo un valor de 2.12 eV respecto a los 3.2 eV del TiO_2 . Este resultado puede atribuirse a las condiciones empleadas durante de la síntesis. Un mayor tiempo de reacción es contraproducente para las

características deseadas en el material, tal como se esperaba de acuerdo a los resultados obtenidos en las caracterizaciones previamente descritas.

Material	E_g (eV)	E_u (eV)
TiO ₂ puro	3.22	0.10
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 30 min	2.12	0.60
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 60 min	3.12	0.14
TiO ₂ -Se 10% 500 °C 90 min	3.10	0.25

Tabla 13. Parámetros ópticos: Brechas de energía (E_g) y energía de Urbach (E_u) para TiO₂ puro y TiO₂-Se respecto a diferentes tiempos de recocido.

4.2.4.1.2 Energía de Urbach

En la Figura 38 se observa una relación inversa entre la energía de Urbach y el ancho de la brecha de energía: a medida que la energía de Urbach aumenta, el ancho de la brecha de energía disminuye. Este fenómeno puede atribuirse a la formación de sub-bandas entre las bandas de valencia y conducción, lo que resulta en un estrechamiento de la brecha de energía [88]. Sin embargo, se destaca que, a pesar del aumento en el tiempo de tratamiento térmico, no se observa una reducción significativa en el valor de la brecha de energía, para los tiempos de tratamiento de 60 y 90 minutos.

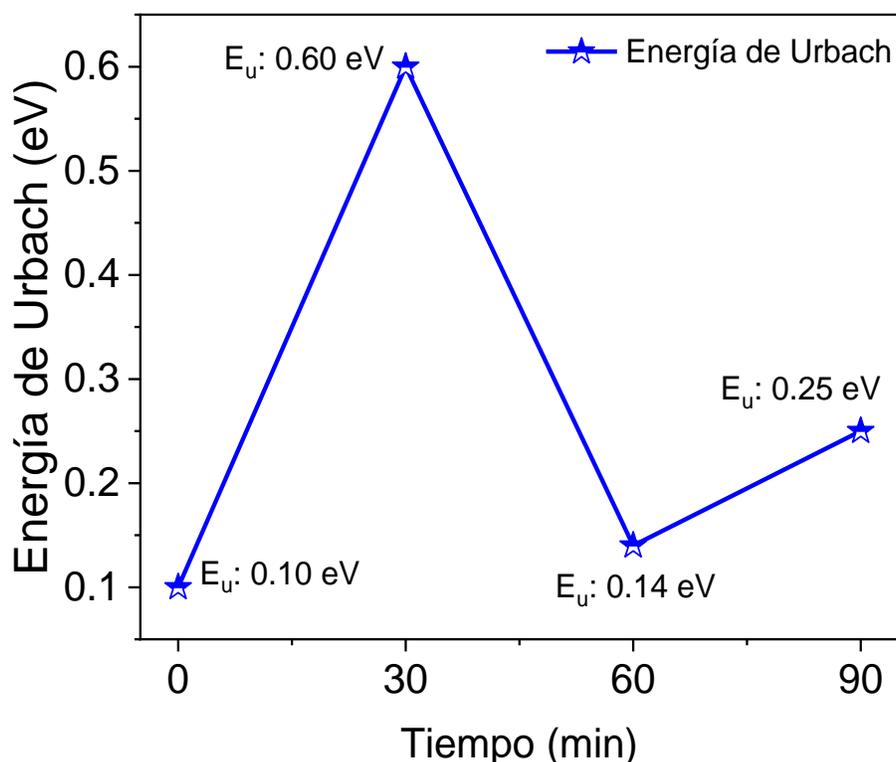


Figura 38. Variación de la Energía de Urbach para TiO₂ puro y TiO₂-Se con tiempos de recocido de 30, 60 y 90 minutos 10% Se tratada a 500 °C.

4.2.5 Evaluación fotocatalítica respecto al tiempo

Las evaluaciones de fotodegradación de los polvos de TiO₂ y TiO₂-Se se realizaron mediante el monitoreo de la concentración del AM. Las mediciones de absorbancia se realizaron en el intervalo de 400 a 800 nm, ubicándose el espectro de absorción del AM ubicado entre los 580 y 700 nm. Los resultados obtenidos indican que la incorporación de selenio en diferentes tiempos de síntesis favorece a tener una mejor mineralización. En particular, la evaluación fotocatalítica con TiO₂-Se al 10%, tratado a 500 °C durante 30 minutos como se aprecia en la Figura 39 b), mostró la mayor eficiencia de remoción del contaminante orgánico, lo que se alinea a los resultados esperados en función de los valores de la brecha de energía calculados.

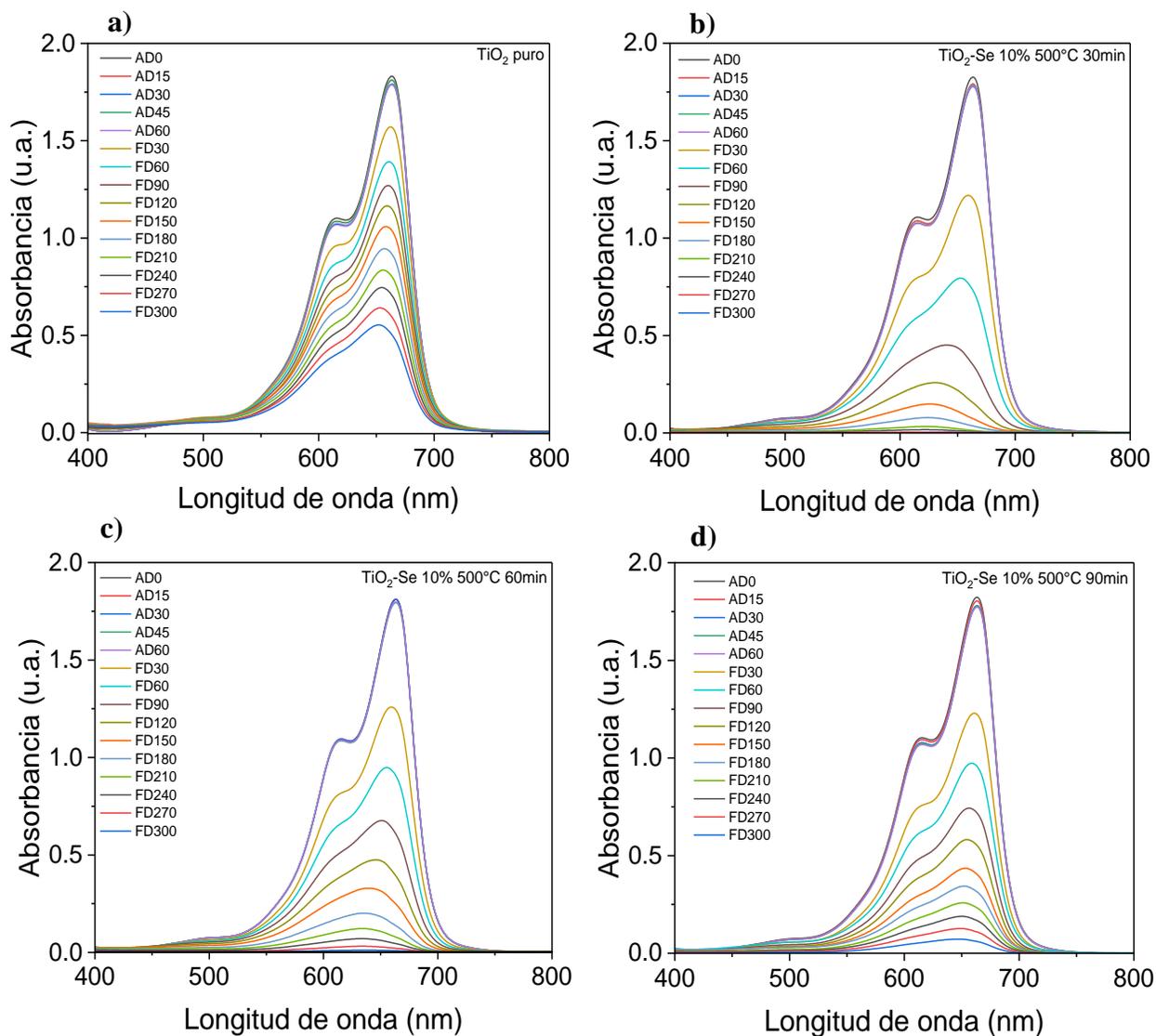


Figura 39. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 puro, b) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a 10% 500 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 60 min y d) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 90 min.

4.2.5.1 Gráficas de cinética de degradación respecto al tiempo

Se realizó la gráfica de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo, como se muestra en la Figura 40 a), a partir de estas gráficas se obtuvo un conjunto de datos con una tendencia lineal. La pendiente de cada recta representa la constante de velocidad (k) de la reacción fotocatalítica, mientras que (R^2) indica la fiabilidad de los resultados obtenidos [52]. Se observó que el catalizador 10%, tratado a 500 °C durante 30 minutos, incrementó la velocidad de reacción en un 50% en comparación con

el TiO_2 puro. Además, la muestra de $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10%/500 °C/ 30 minutos mostró una mayor linealidad en los resultados, lo que sugiere una mejor eficiencia en el proceso fotocatalítico. En la Figura 40 b) se presentan las eficiencias de degradación de los materiales evaluados, complementadas por los datos detallados en la Tabla 10, que muestran los resultados porcentuales obtenidos al finalizar las pruebas. Los resultados indican que el $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% / 500 °C /30 minutos, fue el más eficiente para la degradación del contaminante, alcanzando una eficiencia de degradación del 98.91%. Según la tendencia observada en la degradación, se puede inferir que, al prolongar el tiempo de evaluación fotocatalítica, el material podría llegar a degradar completamente el contaminante. Esto se debe a las propiedades del selenio, al alineamiento de los cristalitas con el plano preferencial (2 0 4) y al tiempo óptimo de tratamiento térmico. Para determinar la eficiencia de degradación de cada material sintetizado, se utilizó la Ecuación 17.

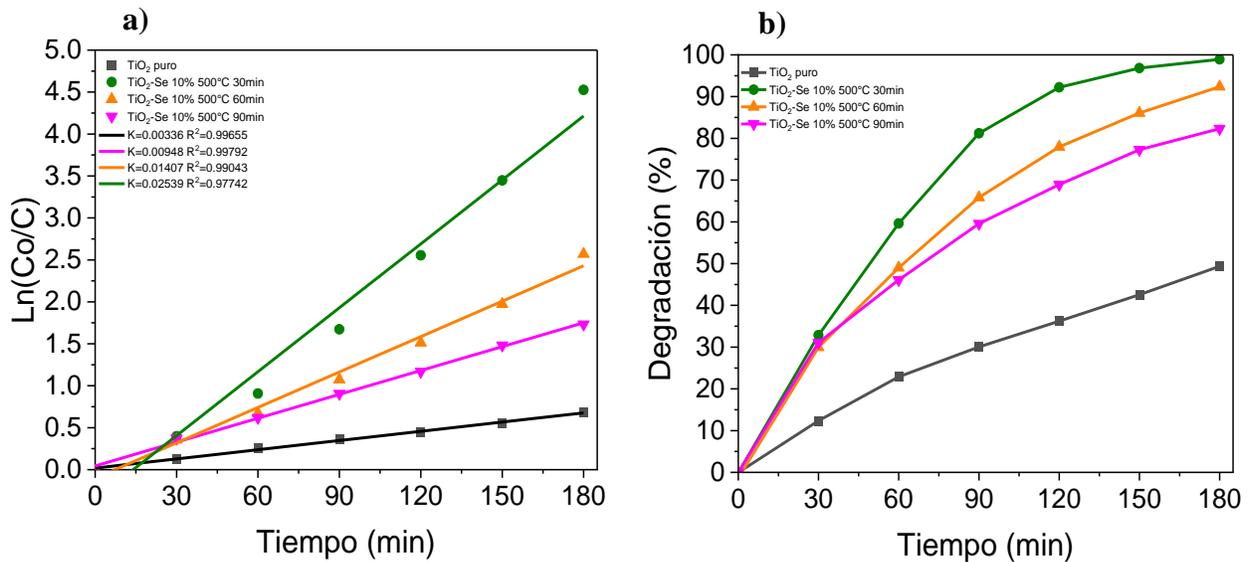


Figura 40. a) Curvas de cinética de degradación del AM utilizando diferentes tiempos de recocido y b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a diferentes tiempos de recocido.

Los valores calculados se muestran en la Tabla 14 para todos los fotocatalizadores bajo irradiación UV-Visible.

Tabla 14. *Parámetros ópticos: Valores calculados para la cinética (K), vida media ($T_{1/2}$), ajuste lineal (R^2) y eficiencia de degradación del TiO_2 puro y TiO_2 - Se a diferentes tiempos de recocido.*

Muestra (Tiempo)	K(min⁻¹)	T_{1/2}(min)	R²	Eficiencia de degradación (%)
TiO ₂ puro	0.00336	189.38	0.99655	49.33
TiO ₂ – Se 10% 500 °C 30 min	0.02539	27.30	0.97742	98.91
TiO ₂ – Se 10% 500 °C 60 min	0.01407	49.26	0.99043	92.34
TiO ₂ – Se 10% 500 °C 90 min	0.00948	73.11	0.99792	82.30

4.3 Estudió de la Temperatura de selenización

Mediante una comparación, se observaron variaciones en la coloración de los fotocatalizadores incorporados con selenio (Se), exhibiendo que los materiales sintetizados a diferentes temperaturas de recocido exhibían tonalidades naranjas. Particularmente, este cambio se aprecia en mayor coloración en la muestra tratada a 500 °C.

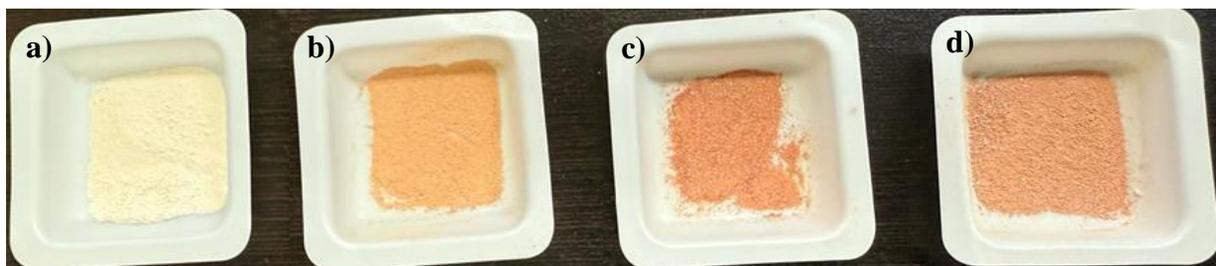


Figura 41. Polvos obtenidos a partir de la síntesis del TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10%/450°C/30 min, c) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10%/500°C/30 min y d) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10%/550°C/30 min.

4.3.1 Análisis estructural Difracción de Rayos X

La Figura 42 muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los polvos de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ sometidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico: 450 °C, 500 °C Y 550 °C. Estos patrones fueron comparados con la carta cristalográfica No: 01-070-7348, también incluida en la figura. Se observa, que todos los patrones de difracción presentan picos que coinciden, destacándose los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) y (2 0 4), con las mayores intensidades, lo que corrobora que los materiales presentan una estructura tetragonal correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 . Así mismo, se demuestra que los cambios en la temperatura de recocido y el porcentaje de incorporación de selenio en el método de síntesis empleado no afectan la estructura característica del material fotocatalizador base.

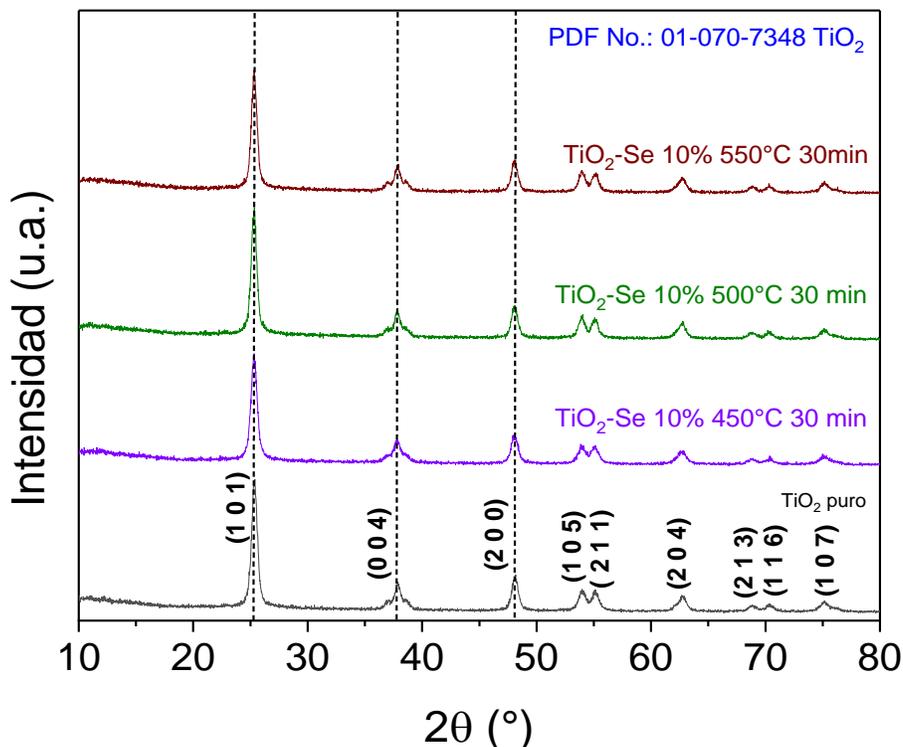


Figura 42. Difractograma de polvos de TiO_2 puro y TiO_2 -Se a 10% tratada a 30 minutos a diferentes temperaturas 450 °C, 500 °C y 550 °C.

En relación con los materiales sintetizados, se observó que la temperatura de recocido no influye en la estructura del cristal, pero si influye en el tamaño de los cristalitos, siendo que, al aumentar la temperatura, el tamaño de los cristalitos disminuye. Esta tendencia se puede analizar utilizando la ecuación de Williamson-Hall, que permite determinar el tamaño de los cristalitos. Según los resultados obtenidos, los tamaños oscilan entre 19.68 nm y 12.51 nm, como se muestra en la Figura 43 a). En relación con los parámetros de red y el volumen de las celdas unitarias de los materiales, se observó que la variación de temperatura produjo diferencias significativas. Adicionalmente, se observó que las microtensiones presentaron variaciones en función de los cambios térmicos aplicados. Por último, la densidad de dislocación mostro una correlación con el tratamiento térmico, tal como se presenta en la Figura 43 b).

Tabla 15. Análisis de parámetros estructurales: Tamaño de cristal (*D*), Microtensión (ϵ), Densidad de dislocación (δ) TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C a diferentes temperaturas.

Muestra (Temperatura)	D (nm)	ϵ	δ (cm^{-2})	Parámetros de red (Å)			Volumen de la celda Å ³
				a	b	c	
TiO_2 puro	19.68	2.75×10^{-3}	2.58×10^{-3}	3.7811	3.7811	9.4764	135.48
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 450 °C 30 min	18.28	3×10^{-3}	2.99×10^{-3}	3.7849	3.7849	9.5060	136.22
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 30 min	17.90	1.51×10^{-3}	3.12×10^{-3}	3.7854	3.7854	9.5171	136.37
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 550 °C 30 min	12.51	4.40×10^{-4}	6.39×10^{-3}	3.7782	3.7782	9.6168	135.97
PDF No: 01-070- 7348				3.7840	3.7840	9.50	136.03

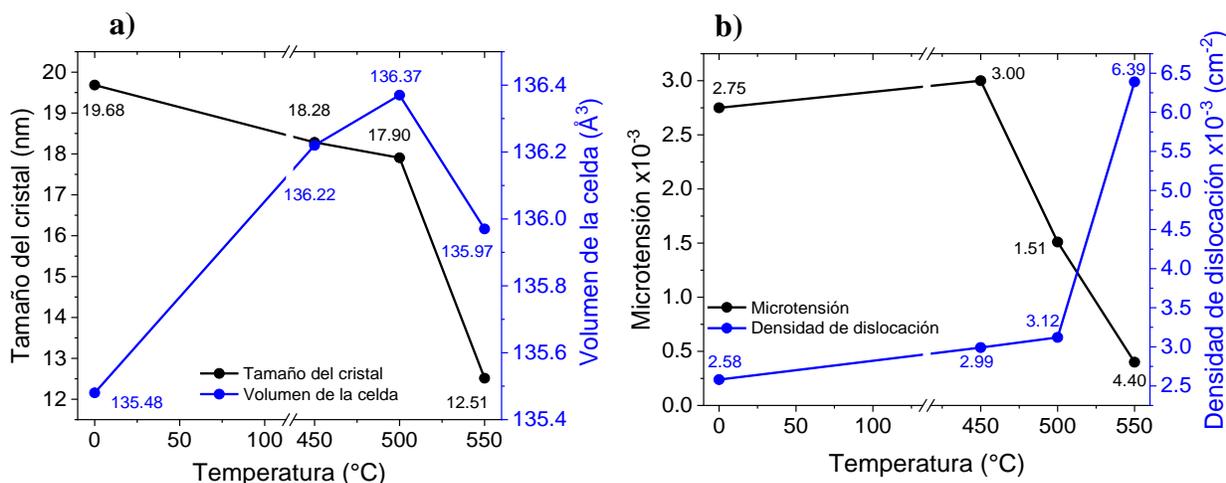


Figura 43. a) Gráficas de tamaño de cristal y volumen de celda de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C y b) Gráficas de microtensión y densidad de dislocación de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$, a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.

4.3.1.1 Coeficiente de textura

En la Figura 44 se muestran los coeficientes de textura obtenidos a partir de los planos más intensos a través del difractómetro de rayos X. Los resultados indican que las muestras de 10% /450 °C/30 minutos y de 10% /550 °C/30 minutos exhiben una orientación preferencial hacia al plano cristalino (0 0 4). Mientras que la muestra de 10%/500 °C/30 minutos muestra una orientación preferencial al plano (2 0 4). Sin embargo, de acuerdo a los resultados presentados en las secciones

anteriores, donde el fotocatalizador más eficaz presenta orientaciones preferenciales en los planos (2 0 4), se establece que la temperatura óptima para la síntesis es de 500 °C.

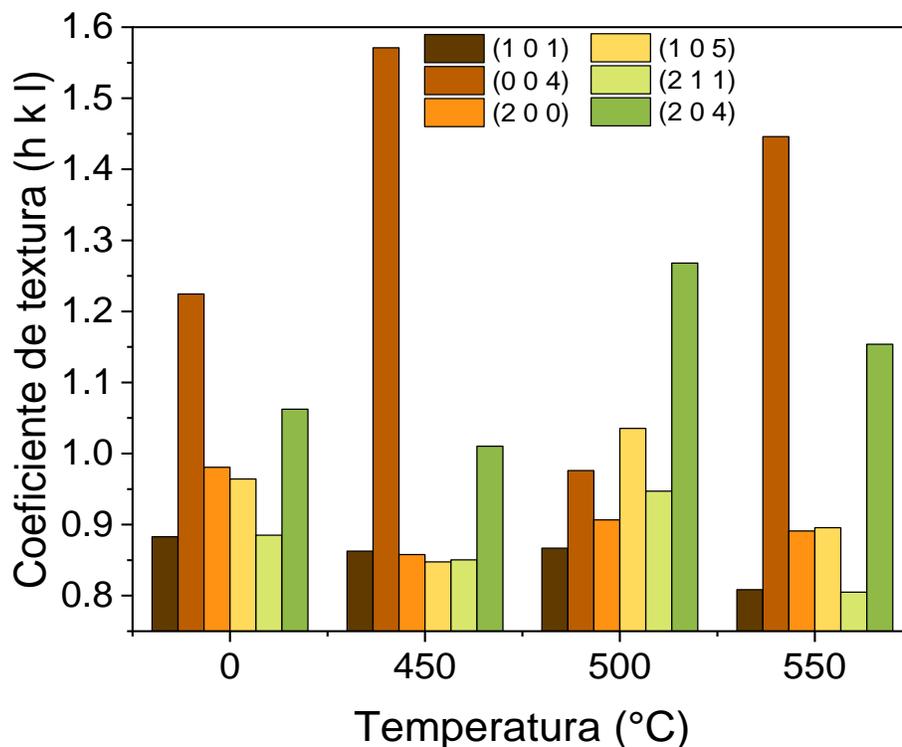


Figura 44. Diagramas de coeficientes de texturas de TiO₂ y TiO₂-Se a 10% 30 minutos con variación de temperaturas.

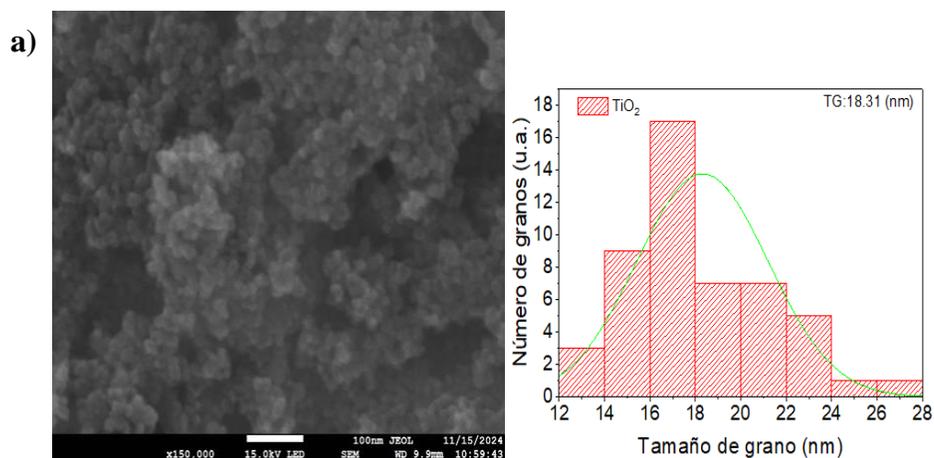
En la Tabla 16 se presentan los valores obtenidos mediante el cálculo de la desviación estándar, los cuales se muestran valores aleatorios. Estos reflejan un comportamiento más variado para las muestras a 450 °C y 550 °C, mientras que, para la muestra a 500 °C, la variación entre el coeficiente de textura de sus planos preferenciales es ligeramente mayor al del TiO₂ puro. Por otro lado, los valores calculados para el área específica de los materiales indican un aumento gradual conforme se incrementa la temperatura, como se detalla en la tabla. Sin embargo, un aumento en el área específica no implica necesariamente una mejora en la actividad fotocatalítica.

Tabla 16. Análisis de parámetros estructurales: Desviación estándar del coeficiente de textura (σ), Área específica (S_a) a distintas temperaturas.

Muestra	σ	S_a (m ² /g)
TiO ₂ puro	0.1175	32.74
TiO ₂ .Se 10% 450 °C 30 min	0.2616	35.44
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 30 min	0.1309	36.23
TiO ₂ .Se 10% 550 °C 30 min	0.2310	51.69

4.3.2 Análisis morfológico Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de las nanopartículas de TiO₂ puro y TiO₂-Se se presentan en la Figura 45. Las imágenes obtenidas a través de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de TiO₂-Se, tratadas a 10% / 30 minutos a temperaturas de (450 °C, 500 °C y 550 °C), muestran formas esféricas, similar a las observadas en el TiO₂ puro. No obstante, las imágenes correspondientes a las Figura a y d muestran cúmulos aglomerados más predominantes. Por otra parte, en la Figura 45 (b y c), muestran una distribución más homogénea de los tamaños de grano. Los tamaños de granos observados en las nanopartículas oscilan aleatoriamente entre 17.90 nm y 20.16 nm respectivamente. Las aglomeraciones observadas pueden ser atribuibles a las condiciones térmicas aplicadas durante los procesos de síntesis, ya que al inducir más temperatura no se observa una mejor uniformidad de las partículas.



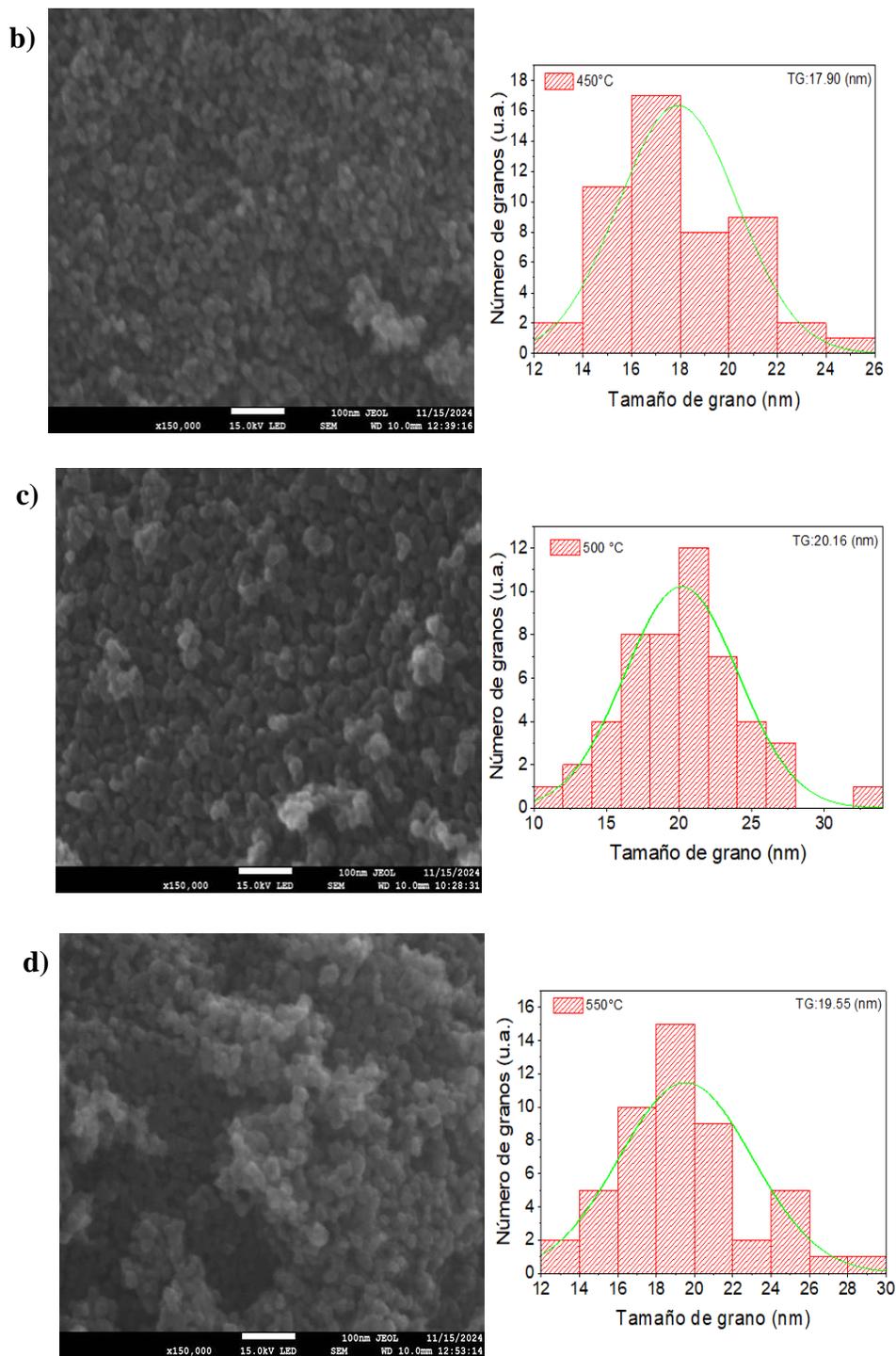


Figura 45. Micrografías electrónicas de barrido e histogramas a) TiO_2 puro, b) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$, c) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y d) $\text{TiO}_2\text{-Se}$ tratada a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3 Análisis composicional Fluorescencia de Rayos X (WD-FRX)

La caracterización mediante fluorescencia de rayos X (WD-FRX) reveló que, una disminución o incremento en la temperatura no conduce necesariamente a una mayor incorporación de selenio. En la Tabla 17 se muestran los porcentajes de contenido elemental de cada muestra sintetizada. Se observa que, a medida que disminuye la temperatura de tratamiento, la incorporación de selenio también disminuye. Así mismo, un aumento en la temperatura de tratamiento la incorporación de selenio es menor de igual manera al aumentar la temperatura no favorece la incorporación del selenio.

Tabla 17. Composición elemental WD-FRX: % TiO₂ y % Se a diferentes temperaturas.

Muestra	Contenido TiO₂ (%) W-D FRX	Contenido Se (%) W-D FRX
TiO ₂ puro	99.6	-----
TiO ₂ .Se 10% 450 °C 30 min	97.35	2.65
TiO ₂ .Se 10% 500 °C 30 min	94.92	5.08
TiO ₂ .Se 10% 550 °C 30 min	96.18	3.82

4.3.4 Análisis óptico espectrofotómetro de UV-VIS-NIR

4.3.4.1 Reflectancia difusa

Se obtuvieron los espectros de absorbancia de los polvos de TiO₂ puro y TiO₂-Se mediante el método de reflectancia difusa. En la Figura 46 se muestran los espectros de absorbancia correspondientes a todas las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, las cuales se encuentran en el intervalo de 425 a 625 nm.

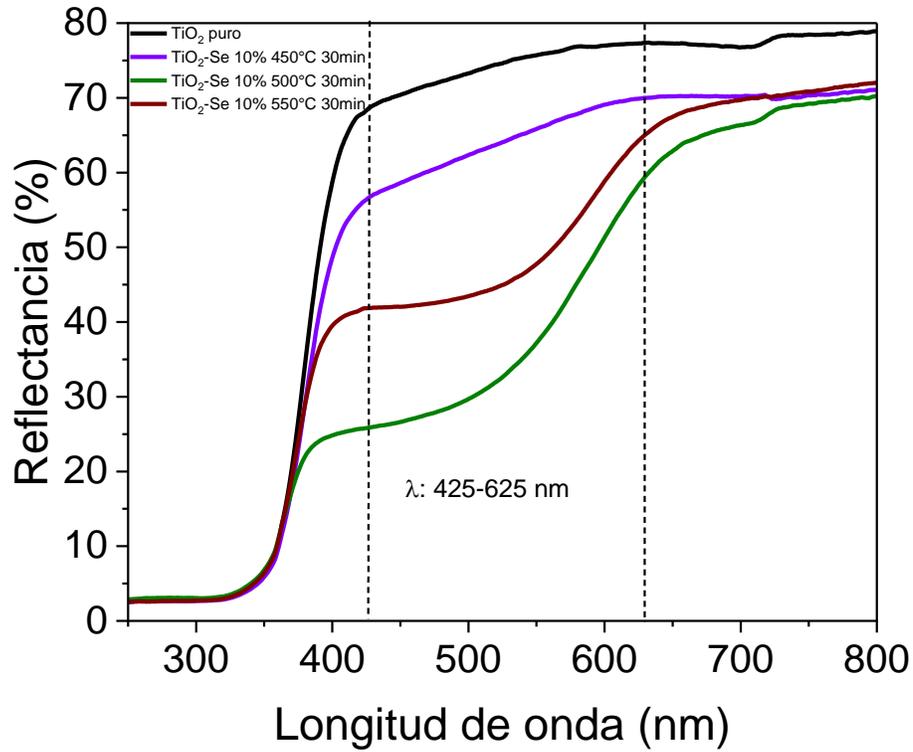


Figura 46. Espectrofotometría UV-VIS-NIR reflectancia difusa de TiO₂ puro y TiO₂-Se a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.

4.3.4.1.1 Brecha de energía

Los datos de absorción fueron obtenidos mediante el método de Tauc, con la finalidad de calcular la brecha de energía (E_g) de todas las muestras. En la Figura 47 se presenta el valor de la brecha de energía de la muestra de TiO₂ puro, el cual se reporta como 3.2 eV, coincidiendo con lo que se ha documentado en la literatura [14].

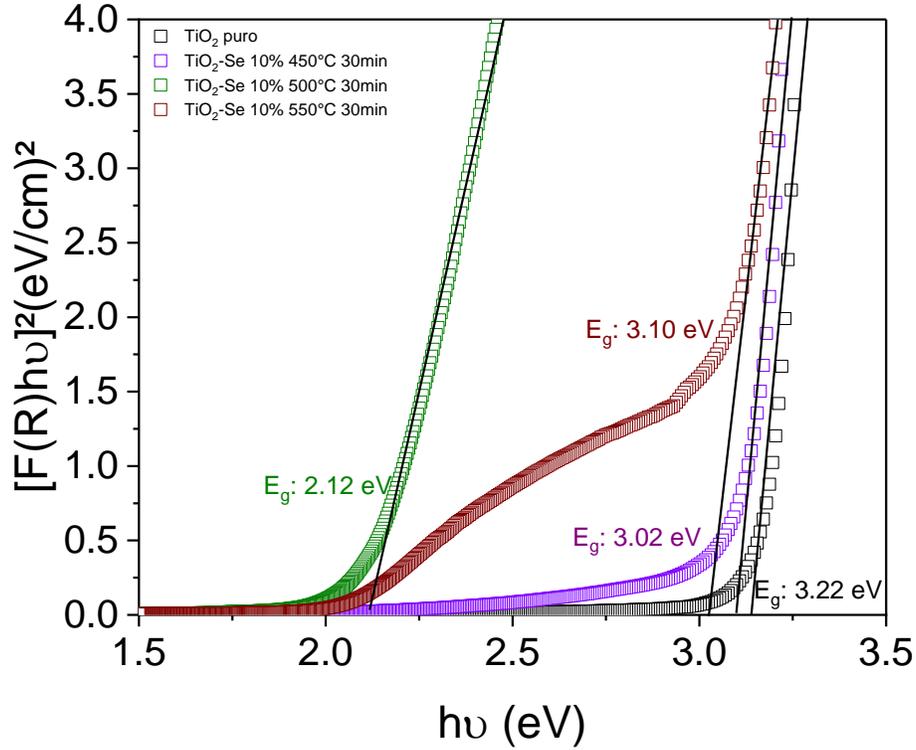


Figura 47. Determinación de brechas de energía de TiO_2 a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 18, se evidencia que la temperatura influye significativamente en la brecha de energía de los materiales. Se puede concluir que el valor de la brecha de energía está estrechamente relacionado con los planos preferenciales del material, presente en mayor proporción en el fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% sintetizado a 500°C 30 minutos. Basado en los resultados, se puede inferir que el fotocatalizador más eficiente para la degradación del AM es el material sintetizado a 500°C . Sugiriendo un efecto favorable al momento en el proceso fotocatalítico.

Tabla 18. Valores de la brecha de energía con respecto a la temperatura.

Muestra	E_g (eV)	E_u (eV)
TiO_2 puro	3.22	0.10
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 450°C 30 min	3.10	0.19
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500°C 30 min	2.12	0.60
$\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 550°C 30 min	3.02	0.14

4.3.4.1.2 Energía de Urbach

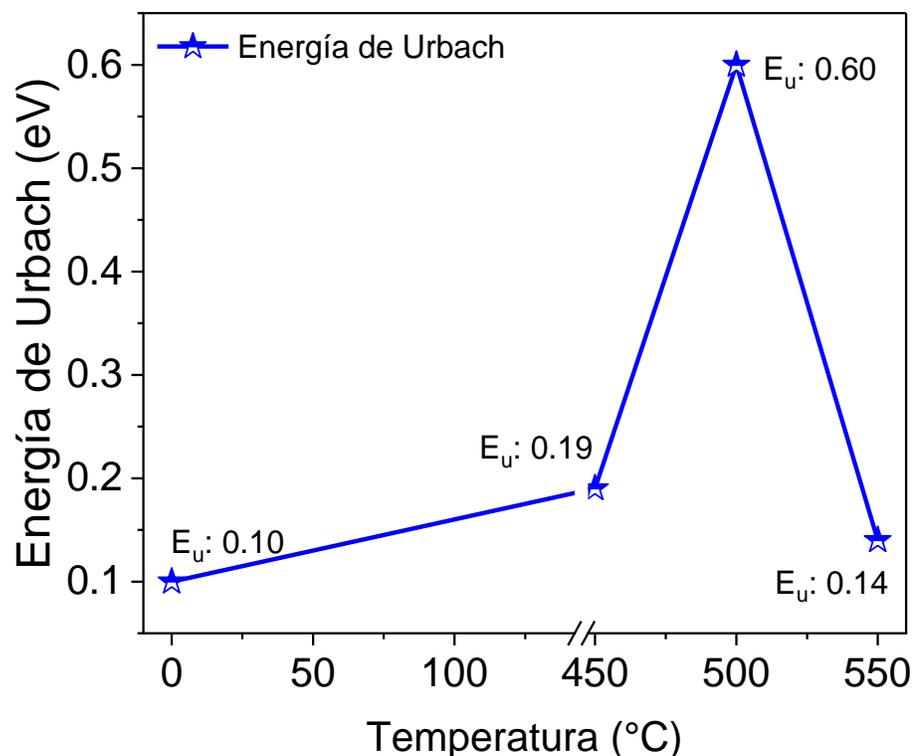


Figura 48. Variación de la Energía de Urbach para TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C.

En la Figura 48 se confirma que la temperatura es un factor importante en el proceso de síntesis, ya que se observa que la muestra tratada a 500 °C presenta mayor desorden estructural. En comparación a la muestra tratada a 450 °C que mostró una E_u de 0.19 eV, mientras que, al aumentar la temperatura, el desorden estructural disminuyó, resultando E_u de 0.14 eV. Por lo tanto, a 500 °C, el desorden estructural se presenta como una temperatura óptima para proporcionar las características deseadas en un material fotocatalizador.

4.3.5 Evaluación fotocatalítica respecto a la temperatura

La actividad fotocatalítica de las muestras de TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ se evaluaron a temperaturas de 450 °C, 500 °C y 550 °C mediante la degradación fotocatalítica del colorante AM bajo radiación UV-Visible. Estas evaluaciones se hicieron bajo las mismas condiciones. En la Figura 49 (a-d), se

presentan las curvas de mineralización del AM, donde se observa que la actividad fotocatalítica del $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% / 500 °C /30 minutos es mejor en comparación con las demás muestras. El porcentaje de degradación corresponde a lo esperado, de acuerdo con las características cristalográficas y las bandas de energías de los materiales sintetizados.

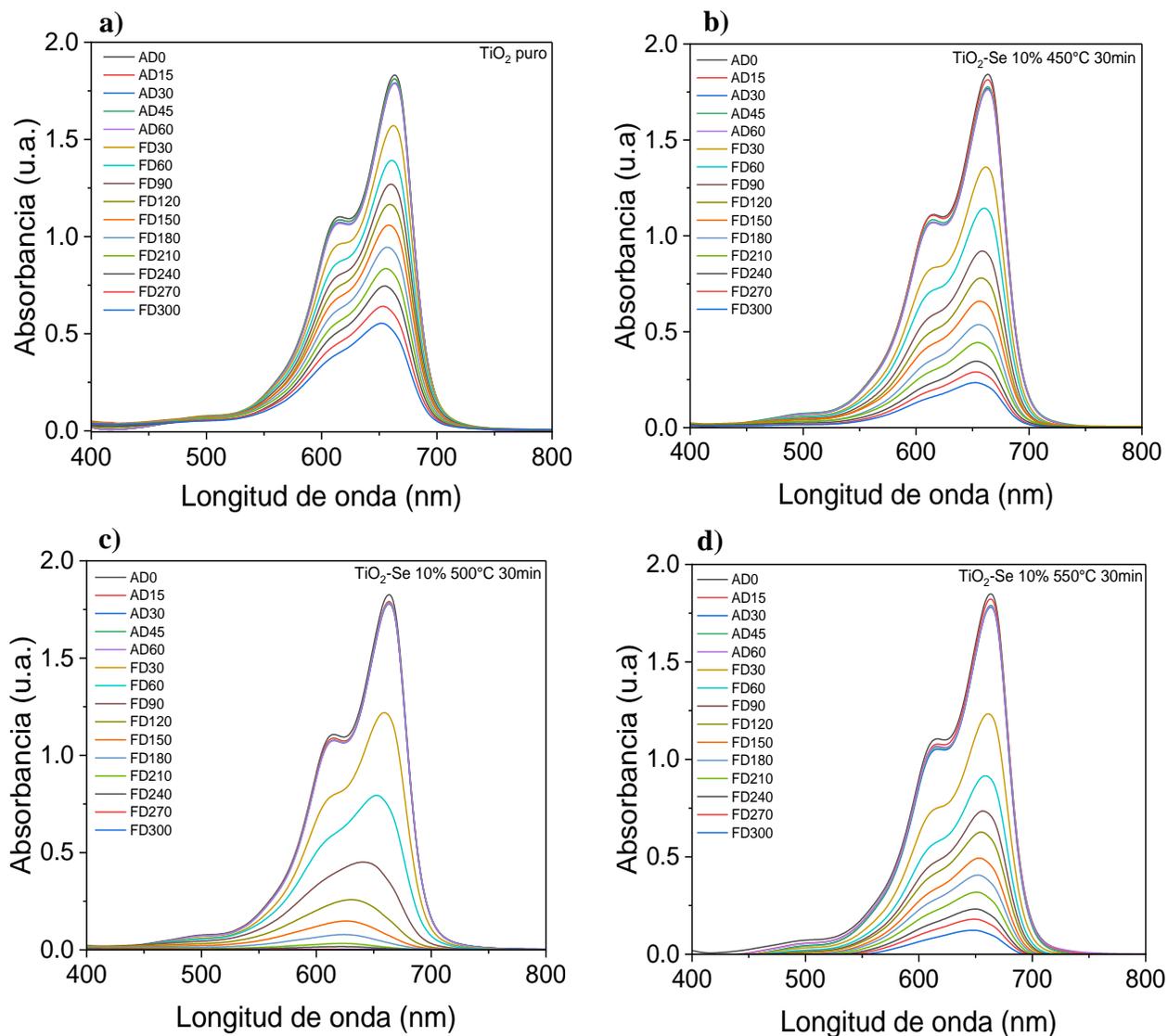


Figura 49. a) Evaluación fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2 puro b) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a 10% 450 °C 30 min, c) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 500 °C 30 min d) Evaluación fotocatalítica $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% 550 °C 30 min.

4.3.5.1 Gráficas cinética de degradación respecto a la temperatura

En la Figura 50 a), se muestra el comportamiento de mineralización de todas las muestras en un intervalo de tiempo de 0 a 180 minutos, evidenciando una mayor velocidad de reacción para la muestra $\text{TiO}_2\text{-Se } 10\% / 500^\circ\text{C} / 30 \text{ minutos}$, en comparación con las otras muestras. En el Figura 50 b), se presenta la gráfica de eficiencia de degradación de la muestra que mostro mejor velocidad de reacción, lo que indica una mayor eficacia en la degradación del contaminante.

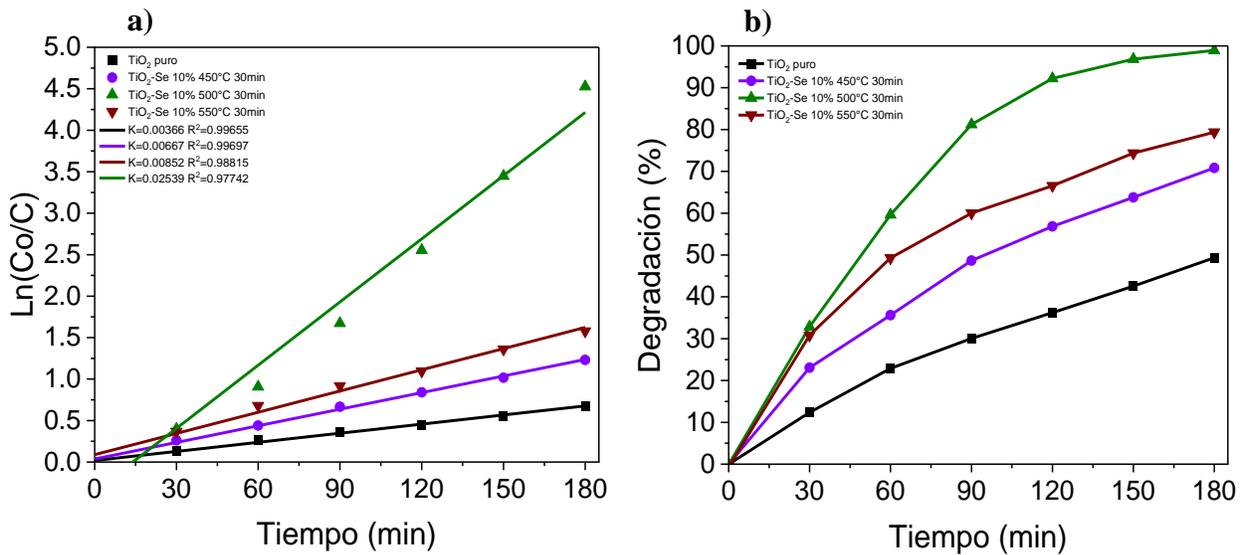


Figura 50. a) Curvas de cinética de degradación del AM a diferentes temperaturas y b) Curvas de eficiencia de degradación del AM a diferentes temperaturas.

En la Tabla 19 se presentan los datos obtenidos a partir de las curvas de cinética de degradación y eficiencia de degradación, generados a partir de evaluaciones realizadas a diferentes temperaturas. Los resultados indican que un disminución o aumento en la temperatura no necesariamente se traduce en una mayor eficiencia de degradación.

Tabla 19. Parámetros ópticos TiO_2 puro y TiO_2 -Se 10% 30 minutos con variación de temperatura de 450 °C, 500 °C y 550 °C.

Muestra (Temperatura)	K (min⁻¹)	T_{1/2}(min)	R²	Eficiencia de degradación (%)
TiO ₂ puro	0.00336	189.38	0.99655	49.33
TiO ₂ – Se 10% 450 °C 30 min	0.00667	103.92	0.99697	70.82
TiO ₂ – Se 10% 500 °C 30 min	0.02539	27.30	0.97742	98.91
TiO ₂ – Se 10% 550 °C 30 min	0.00852	81.35	0.98815	79.37

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

Se sintetizaron polvos de TiO_2 mediante el proceso sol-gel, seguido de un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, con la finalidad de eliminar contaminantes y trazas, y favorecer formación de la fase cristalina del material. La incorporación de selenio en TiO_2 se realizó mediante recocidos a distintas concentraciones, temperaturas y tiempos. El análisis estructural mediante difracción de rayos X mostró que tanto las nanopartículas de TiO_2 como las $\text{TiO}_2\text{-Se}$ presentaron una estructura tetragonal en fase anatasa, de acuerdo con la carta de referencia No: 01-070-7348. El análisis estructural reveló que, con el aumento de la concentración de selenio, el tamaño del cristalito se redujo y el volumen de la celda aumentó. Por otro lado, los efectos del tiempo mostraron cambios aleatorios, mientras que la temperatura condujo a una disminución del tamaño cristalito y variaciones en el volumen de la celda. Los estudios de microtensión indicaron que, con las concentraciones de 1%, 5% y 10% de Se, la microtensión disminuyó, pero la densidad de dislocación aumentó, tendencia también observada en función de la temperatura. Caso contrario, con los resultados obtenidos con el tiempo de recocido quien mostro datos aleatorios.

La incorporación de selenio en función de concentración, temperatura y tiempo favoreció el crecimiento preferencial en el plano (2 0 4), especialmente en la muestra de 10% Se recocida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Los resultados sugieren que la temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 30 minutos son condiciones óptimas para lograr una mayor concentración de selenio en la muestra, como se confirma en el análisis de composición elemental (FRX). En cuanto a las propiedades ópticas, las nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-Se}$ mostraron un desplazamiento hacia el espectro visible, específicamente en la región azul, con una disminución de la brecha de energía a 2.12 eV para la muestra con 10% de Se tratada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, en contraste con los 3.22 eV del TiO_2 puro. Además, se observó un aumento en la concentración de impurezas, lo que indico un aumento en la E_u , que pasó de 0.10 eV del TiO_2 puro a 0.60 eV del $\text{TiO}_2\text{-Se}$ 10% / $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 minutos. El análisis morfológico reveló que las nanopartículas sintetizadas tienen una forma de grano esférica y uniforme la cual mostro una reducción notable en la aglomeración de partículas cuando se tratan con diferentes parámetros, particularmente a 10%/ $500\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 minutos, en el que se observó una mejor compactación de las partículas. Finalmente, la evaluación fotocatalítica mostró que la incorporación de Se mejora significativamente la mineralización del colorante azul de metileno bajo irradiación UV-Visible. Las muestras de 10% Se/ $500\text{ }^\circ\text{C}$ /30 min presentaron una mayor

velocidad de reacción y eficiencia de degradación ~99% en comparación con el TiO₂ puro ~49%, en un tiempo de 180 minutos, evidenciando la mejora en las propiedades fotocatalíticas del material.

TRABAJOS A FUTURO

- Realizar otras caracterizaciones que permitan una mejor comprensión del material y de sus efectos de remediación de contaminantes.
- Realizar pruebas de degradación con otros contaminantes orgánicos.
- Realizar pruebas de secuestrantes a los materiales catalizadores para evaluar su capacidad de eliminación de contaminantes que puedan afectar su rendimiento.
- Estudiar el efecto de reutilización del TiO₂-Se.

ANEXOS

- Constancia de participación en modalidad de póster en el International Materials Research Congress en Cancún, México del 13 al 18 de agosto de 2023. Presentando el trabajo: STUDY OF ANNEALING AT DIFFERENT CONCENTRATIONS OF Se FOR THE FORMATION OF Se-TiO₂ NANOPARTICLES FOR REMEDIATION APPLICATIONS.
- Reconocimiento como Miembro del Comité Organizador en la “Semana de Divulgación de la Ciencia e Ingeniería: Energías Renovables 2023”. Realizado de 06 al 08 de septiembre de 2023, en la Sala Verde del CUID-UNICACH, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
- Constancia de participación en la sesión de póster en la “Semana de Divulgación de la Ciencia e Ingeniería: Energías Renovables 2023”. Realizado de 06 al 08 de septiembre de 2023, en la Sala Verde del CUID-UNICACH, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
- Certificado de participación en el taller gestor de referencias Mendeleev, en la “Semana de Divulgación de la Ciencia e Ingeniería: Energías Renovables 2023”. Realizado de 06 al 08 de septiembre de 2023, en el Auditorio Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables UNICACH.
- Reconocimiento por contribución en el 1er congreso de ciencias y desarrollo tecnológico y 2nd. International Material & Systems Congress for Renewable Energy Applications, desarrollado en Tuxtla Gutiérrez y Suchiapa, Chiapas; septiembre de 2023.
- Reconocimiento por la participación en las actividades del 1er congreso de ciencias y desarrollo tecnológico y 2nd. International Material & Systems Congress for Renewable Energy Applications, desarrollado en Tuxtla Gutiérrez y Suchiapa, Chiapas; septiembre de 2023.

- Reconocimiento por la presentación del trabajo “Study of Annealing at Different Concentrations of Se for the Formation of Se-TiO₂ Nanoparticles for Remediation Applications” en modalidad de póster, dentro del del 1er congreso de ciencias y desarrollo tecnológico y 2nd. International Material & Systems Congress for Renewable Energy Applications, desarrollado en Tuxtla Gutiérrez y Suchiapa, Chiapas; septiembre de 2023.
- Reconocimiento de participación en el taller “microscopía electrónica de barrido”, realizado en el marco del del 1er congreso de ciencias y desarrollo tecnológico y 2nd. International Material & Systems Congress for Renewable Energy Applications, desarrollado en Tuxtla Gutiérrez y Suchiapa, Chiapas; septiembre de 2023.
- Constancia de participación en modalidad de póster “Estudio de la concentración de dopado de Se en síntesis de TiO₂ para la fotodegradación de colorantes.”, dentro de las actividades del VI Congreso Internacional y VIII Congreso Nacional Universidad, Salud y Ambiente, realizado en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Chiapas (UNACH) los días del 05 al 07 de octubre del 2023.
- Constancia por contribución en el desarrollo de las actividades de divulgación científicas realizadas en el marco de la celebración del día internacional de la mujer y la ciencia realizado el 11 de febrero de 2024.
- Constancia de participación como asistente de investigación en proyecto de divulgación del Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño en el marco del PICNICH, “Programa de Impulso de las Ciencias en la Niñez de Chiapas”, realizado en las instalaciones del Museo Regional de Tuxtla Gutiérrez Chiapas, el día 15 de junio de 2024.
- Constancia por la participación del trabajo: “Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO₂ y TiO₂-Se a diferentes concentraciones de Se para la degradación de colorantes industriales”. En el 5° COLOQUIO DE ENERGÍA. USO ACTUAL DE LA ENERGÍA Y ENERGÍAS RENOVABLES. Evento realizado entre el 23 y el 26 de septiembre de 2024 en el MCTP-UNACH, UP CHIAPAS y la UNICACH.

- Reconocimiento por haber obtenido el 1er lugar en la categoría maestría de la sesión de posters con el tema “Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Se}$ a diferentes concentraciones de Se para la degradación de colorantes industriales”. En la semana de las “Energías Renovables”. Realizado del 25 al 27 de septiembre de 2024, en la sala de lectura informal del CUID-UNICACH, Tuxtla Gutiérrez; Chiapas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aymn Yaseen Sharaf Zeebaree, Samie Yaseen Sharaf Zeebaree, Rzggar Farooq Rashid, Osama Ismail Haji Zebari, Amal Jamil Sadiq Albarwry, Ardwan Fathi Ali, Ali Yaseen Sharaf Zebari. Sustainable engineering of plant-synthesized TiO₂ nanocatalysts: Diagnosis, properties and their photocatalytic performance in removing of methylene blue dye from effluent. A review. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5 (2022) 100312, <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100312>
- [2] Nagaraj S, Cheirmadurai K, Thanikaivelan P. Visible-light active collagen TiO₂ nanobiosponge for water remediation: A sustainable approach. *Cleaner Materials* 1 (2021) 100011, <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100011>
- [3] Rupak Kumar Patnaik, Neetu Divya. A brief review on the synthesis of TiO₂ thin films and its application in dye degradation. *Materials Today: Proceedings* 72 (2023) 2749–2756, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.064>
- [4] Denissela De Vettori Dorador, Enrico Huarag Guerrero, Cielo Ximena Carbajal Pineda, Natali Valeria Riveros Enciso, THE ENVIRONMENTAL AND LEGAL IMPACTS OF THE TEXTILE INDUSTRY ON FASHION LAW, *Lumen* - ISSN: 2225-0840 e-ISSN 2708-5031 Vol. 18 N°2 Jul. - Dic. 2022 <http://doi.org/10.33539/lumen.2022.v18n2.2678>.
- [5] K.Y. Foo, B.H. Hameed. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 159 (2010) 130-143. doi: 10.1016/j.cis.2010.06.002
- [6] I.Q. Celeste Yunueth Torres López, Fotocatálisis en nanotubos metaestables de TiO₂ sobre electrodos de Ti para la degradación de naranja de metilo, Tesis de grado académico de: Maestra en Ciencia y Tecnología en la Especialidad de Ingeniería Ambiental, Santiago de Querétaro, Querétaro, septiembre del 2013
- [7] Manuel Dutschke, Tobias Schnabel, Frank Schütz, Christian Springer. Degradation of chlorinated volatile organic compounds from contaminated ground water using a carrier-bound TiO₂/UV/O₃-system. *Journal of Environmental Management* 304 (2022) 114236, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114236>
- [8] S. Abbad, K. Guergouri, S. Gazaout, S. Djebabra, A. Zertal, R. Barille, M. Zaabat, Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020) 103718, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103718>
- [9] Guo-yang Liu, Ke-ke Li, Jia Jia, Ya-ting Zhang. Coal-based graphene as a promoter of TiO₂ catalytic activity for the photocatalytic degradation of organic dyes, *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1172-1182, DOI: 10.1016/S1872-5805 (21) 60047-1

-
- [10] Shaopeng Gu, Xiaofan Liu, Hui wang, Zhigang Liu, Hongwei Xing, Liang Yu. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalytic composites supported by blast furnace slag fibres for wastewater degradation, *Ceramics International* 49 (2023) 5180–5188, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.035>
- [11] Rab Nawaz, Marlia Mohd Hanafiah, Mujahid Ali, Muzammil Anjum, Zaher, Abdel Baki, Saleh D. Mekkey, Shafi Ullah, Sammia Khurshid, Habib Ullah, Ushtar Arshad, Review of the performance and energy requirements of metals modified TiO₂ materials based photocatalysis for phenolic compounds degradation: A case of agro-industrial effluent *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 112766, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112766>.
- [12] Otmane Sadek, Samira Touhtouh, Mourad Rkhis, Rania Anoua, Mohamed El Jouad, Fouad Belhora, Abdelowahed Hajjaji, Synthesis by sol-gel method and characterization of nano-TiO₂ powders, *Materials Today: Proceedings* 66 (2022) 456–458, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.385>.
- [13] Jianglong Mu, Danyang Luo, Hui Miao, Jun Fan, Xiaoyun Hu, Synergistic wide spectrum response and directional carrier transportation characteristics of Se/SnSe₂/TiO₂ multiple heterojunction for efficient photoelectrochemical simultaneous degradation of Cr (VI) and RhB *Applied Surface Science* 542 (2021) 148673 Available. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148673>
- [14] Patil S. Basavarajappa, Shivaraj B. Patil, Nagaraju Ganganagappa, Kakarla Raghava Reddy, Anjanapura V. Raghunath, Ch. Venkata Reddy. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis, *international journal of hydrogen energy* 45 (2020) 7764-7778, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>
- [15] Alam S.M. Nur, Marzia Sultana, Atol Mondal, Sumon Islam, Fataha NurRobel, Aminul Islam, Mst. Sumaia Aktar Sumi. A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering*. 47 (2022) 102728. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728>
- [16] Marianna Bellardita, Sedat Yurdakal, Leonardo Palmisano. Synthesis and characterization of titanium dioxide and titanium dioxide-based materials. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819960-2.00021-3>
- [17] Nawal Madkhali, Cheera Prasad, K. Malkappa, Hyeong Yeol Choi, V. Govinda, Indra Bahadur, R.A. Abumousa. Recent update on photocatalytic degradation of pollutants in waste water using TiO₂-based heterostructured materials. *Results in Engineering* 17 (2023) 100920. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100920>

-
- [18] J. Aljuaid, A. Timoumi, S.N. Alamri. Investigation of the impact of iron amounts on optical and physical properties of coated TiO₂ thin films used for PV solar cells. *Optical Materials X*: 16 (2022) 100778. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2022.100178>
- [19] Satoshi Horikoshi, Nick Serpone, Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. *Catalysis Today* 340 (2020) 334-346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>
- [20] M.R. Al-Mamun, S. Kaderb, M.S. Islamb, M.Z.H. Khana. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103248, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- [21] María C. Nevárez-Martínez, Patricio J. Espinoza-Montero, Francisco J. Quiroz-Chávez, Bunsho Ohtani, Photocatalysis: beginning, present and trends through TiO₂, *Avances en Química*, vol. 12, núm. 2-3, pp. 45-59, 2017
- [22] Talib M. Albayati, Anaam A. Sabri, Raghad A. Alazawi, Separation of Methylene Blue as Pollutant of Water by SBA-15 in a Fixed-Bed Column, *RESEARCH ARTICLE - CHEMICAL ENGINEERING*, DOI 10.1007/s13369-015-1867-7
- [23] Alver E, Ülkü A, Brouers F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk biocomposite. *Int J Biol Macromol*. 2020; 154: 104-113.
- [24] Carmencita Lavado Meza, Rosario Sun Kou, Tracy Castro Arroyo BIOSORCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE METILENO USANDO LOS CLADODIOS DE LA TUNA (*Opuntia ficus indica*), *Rev Soc Quím Perú*. 86(3) 2020.
- [25] L.I. Olivares-Lugo, O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, A. Martínez-Luévanos A.M. Bolarín Miró/, *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales Vol. 10 No. 10 (2023) 72-76 Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso*
- [26] Pablo Esteban Zaruma Arias, José Bernardo Proal Nájera, Isaías Chaires Hernández, Heberto Iván salas Ayala, *Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Revista de la Facultad de Ciencias Químicas • ISSN: 1390-1869 • N° 19 • enero –diciembre, 2018.*
- [27] Erin M. Rockafellow, Jessica M. Haywood, Travis Witte, Robert S. Houk, and William S. Jenks, Selenium-Modified TiO₂ and Its Impact on Photocatalysis, *Langmuir* 2010, 26 (24), 19052–19059, DOI: 10.1021/la1026569 19055.
- [28] Sheng Chu, Haoyue Zhu, Min Xue, leilei Luo, Fei Kong, Ying Wang, Zhigang Zou, *Synthesis of Mn and Se-doping TiO₂ mesoporous materials and their antibacterial efficacy*

-
- under visible light irradiation, *Advanced Materials Research Vols 287-290* (2011) pp 1852-1855 © (2011) Trans Tech Publications, Suiza doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.1852.
- [29] Kyung Jun Hwang, Jae-Wook Lee, Wang-Geun Shim, Hee Dong Jang, Se-Il Lee, Seung Joon Yoo, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation, *Advanced Powder Technology* 23 (2012) 414–418, doi: 10.1016/j.appt.2011.05.010
- [30] D. Rajamanickam, P. Dhatshanamurthi, M. Shanthi, Preparation and characterization of SeO₂/TiO₂ composite photocatalyst with excellent performance for sunset yellow azo dye degradation under natural sunlight illumination, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 138 (2015) 489–498, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.070>
- [31] Miguel Ángel López Zavala, Samuel Alejandro Lozano Morales, Manuel Ávila-Santos. Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. *Heliyon* 3 (2017) e00456. doi: 10.1016/j.heliyon.2017. e00456
- [32] Chufeng Sun, Yanbin Wang, Qiong Su, Synthesis of selenium doped TiO₂/Ag composite thin films with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation, *Ceramics International* 43 (2017) 14537–14541, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.095>
- [33] P. Maheswari, S. Ponnusamy, S. Harish, C. Muthamizhchelvan, M.R. Ganesh, Y. Hayakawa, Hydrothermal syntheses and characterization of biomodified TiO₂ nanoparticles with Aqua Rosa and Protein powder for their biological applications, *Applied Surface Science* 494 (2019) 989–999, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.123>
- [34] Simona Cavalu, Simona Vicas, Traian Costea, Luminita Fritea, Dana Copolovici, Vasile Laslo, Preparation, Physico-chemical Characterization and Photocatalytic Properties of Se Doped TiO₂ Nanoparticles, *REV.CHIM. (Bucharest)* ♦71 ♦no.1 ♦2020, <http://www.revistadechimie.ro>.
- [35] Snehamol Mathew, Priyanka Ganguly a, b, Vignesh Kumaravel, John Harrison, Steven J. Hinder, John Bartlett Suresh C. Pillai, *Materials Today: Proceedings* 33 (2020) 2458–2464, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.336>
- [36] Sofía Estrada Flores, Antonia Martínez Luévanos, Catalina Maria Perez Berumen, Luis Alfonso García Cerda, Tirso Emmanuel Flores-Guia, Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol–gel method assisted with ionic and nonionic surfactants, *boletín de la sociedad española*

-
- de cerámica y vidrio 59 (2020) 209–218 <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.10.003>
- [37] Shankar Sharma, Anuj Mittal, Nar Singh Chauhan, Peter R. Makgwane, Kavitha Kumari, Sanjeev Maken, Naveen Kumar. Developments in visible-light active TiO₂/SnX (X = S and Se) and their environmental photocatalytic applications – A mini-review. *Inorganic Chemistry Communications* 133 (2021) 108874
- [38] Ahmad Zatirostami, A dramatic improvement in the efficiency of TiO₂-based DSSCs by simultaneous incorporation of Cu and Se into its lattice, *Optical Materials* 117 (2021) 111110, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111110>
- [39] E.R. Silva Ozuna, A.R. Vilchis Nestor, R.C. Villarreal-Sanchez, A. Castro Beltran, P. A. Luque, Study of the optical properties of TiO₂ semiconductor nanoparticles synthesized using *Salvia rosmarinus* and its effect on photocatalytic activity, *Optical Materials* 124 (2022) 112039, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112039>
- [40] Tingting Wang, Longhua Li, Zhaolu Yin, Shaoyong Chen, Junli Wang, Selenium-sensitized TiO₂ p-n heterojunction thin films with high resistance to oxidation and moisture for self-driven visible-light photodetection *Thin Solid Films* 774 (2023) 139853, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139853>
- [41] Marco Brañez Sánchez, Rómulo Gutiérrez, Ronald Pérez, Carmen Uribe, Pamela Valle. Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil <https://doi.org/10.24265/campus.2018.v23n26.03>
- [42] Md. Burhan Kabir Suhan, Md. Rashid Al-Mamun, Nawshin Farzana, Sirazam Munira Aishee, Md. Shahinoor Islam, Hadi M. Marwani, Md. Munjur Hasan, Abdullah M., Mohammed M. Rahman, Aminul Islam, Md. Rabiul Awwal, Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review, *Nano-Structures & Nano-Objects* 36 (2023) 101050, <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.101050>
- [43] <https://www.iagua.es/blogs/laura-bachiller-soria/impacto-industria-textil-agua-1>
- [44] Aguirre Olazo, R.; Mendocilla Cardenas, A., Eficiencia técnica del proceso de fotocátalisis heterogénea para la remoción de fármacos en el tratamiento de aguas residuales hospitalarias, 2020, Tesis para optar el título profesional de: Ingeniero Ambiental, UPN (Universidad Privada del Norte).
- [45] <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- [46] Pablo Esteban Zaruma Arias, José Bernardo Proal Nájera, Isaías Chaires Hernández, Heberto Iván salas Ayala, Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos

- [47] Elizabeth Deza Martíá, Ana Osorio Anaya, Joaquín J. Manrique Fajardo, Experimental evaluation of the dye photocatalytic degradation cibacron Navy H-2G using industrial nanoparticles of TiO₂, Rev. Soc. Quím. Perú vol.83 no.2 Lima abr./jun. 2017
- [48] L.I. Olivares-Lugo, O. Rosales-González, F. Sánchez-De Jesús, A. Martínez-Luévanos A.M. Bolarín Miró/, Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales Vol. 10 No. 10 (2023) 72-76 Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso
- [49] Carolina Cárdenas Ramírez, evaluación de las propiedades físicas y fotocatalíticas de cemento adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas Medellín, Colombia 2012
- [50] Umar Ibrahim Gaya, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Dordrecht Heidelberg London New York Umar Department of Pure and Industrial Chemistry, Bayero University Kano, Kano, Nigeria, DOI 10.1007/978-94-007-7775-0
- [51] Hernández Laverde Mónica Sirley, Gloria Astrid Prieto Suarez, El papel de la fotocatalisis en la protección ambiental y química verde, Recopilación – Química - Investigación Joven 4 (1) (2017).
- [52] M.C. Alberto Estrella González, actividad fotocatalítica de TiO₂ (P123) y Fe-TiO₂ (p123) dispersos en una matriz de sílice para la degradación de contaminantes ambientales bajo luz uv y visible, Universidad Autónoma Metropolitana, tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química).
- [53] Danna Camila Díaz Díaz, Dr. Luis Arturo Alcalá Varilla, M. Sc. Danis Lai Pérez Pitalúa, Efectos de vacancias de oxígeno sobre las propiedades estructurales y electrónicas del Bulk de TiO₂ en fase anatasa, UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA Facultad de Ciencias Básicas Departamento de Física y Electrónica, 2022.
- [54] Kari Pirkanniemi, Mika Sillanpaa, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, Chemosphere 48 (2002) 1047–1060, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6)
- [55] Javier Hernández Fernández, dióxido de titanio dopado con oro (Au/TiO₂)”, para la descomposición de monóxido de nitrógeno y metil terbutileter, en sistemas fotocatalíticos, tesis doctoral, centro de investigación en materiales avanzados.
- [56] Pérez del Pino, Ángel, Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de

-
- oxidación por láser, tesis doctoral, universidad de Barcelona, 2003.
- [57] Pablo Esteban Zaruma Arias, José Bernardo Proal Nájera, Isaías Chaires Hernández, Heberto Iván salas Ayala, Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión Revista de la Facultad de Ciencias Químicas ISSN: 1390-1869 N 19 enero-diciembre, 2018.
- [58] MA Acosta-Esparza, L P Rivera, A Pérez-Centeno, A Zamudio-Ojeda, Daniel Ramírez González, A Chávez-Chávez, M A Santana-Aranda, J Santos-Cruz and J G Quiñones-Galván, UV and Visible light photodegradation of methylene blue with graphene decorated titanium dioxide, Mater. Res. Express 7 (2020) 035504, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7ac5>
- [59] Kuppusamy, P., Yusoff, M. M., Maniam, G. P., & Govindan, N. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications –An updated report. Saudi Pharmaceutical Journal, 24(4), 473–484. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.01>
- [60] Rodolfo Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México. Mundo Nano| 5(1), enero-junio, 2012.
- [61] <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
- [62] H. Dittrich, A. Bieniok, Measurement Methods, Structural Properties: X-Ray and Neutron Diffraction, Editor(s): Jürgen Garcke, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier, 2009, Pages 718–737, ISBN9780444527455, <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00074-5>
- [63] Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados IPICYT, Laboratorio de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología.
- [64] <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-difraccion-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>.
- [65] Juan Maldonado Cubas, Rocio Guadalupe Casañas Pimentel, Iván Enrique Martínez Merlín, Eduardo San Martín Martínez, La espectroscopia UV-Vis en la evaluación de la viabilidad de células de cáncer de mama, Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 12, No.2, June 2018.
- [66] Josué Clavijo, Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), Universidad de América. Bogotá – Colombia Revista Elementos - Número 3 - junio de 2013.

-
- [67] July Alexandra Rincón Chacón, Juan Camilo Guzman Monroy, HerbertEdén Díaz Rodríguez, Camilo Andrés Páez Gallo, Brayán SneiderGarzon, Jose Fernando Arias Mendoza, Juan Daniel Contreras Soto, Propuesta de diseño de un simulador de un microscopio electrónico de barrido para el desarrollo de aprendizaje significativo en nanotecnología, Revista Elementos - Número 6 - junio de 2016.
- [68] <https://www.blog.metalinspec.com.mx/que-es-y-como-funciona-un-microscopio-electronico-de-barrido>.
- [69] Yizet Eufemia Huaman Navarro, Reconstrucción paleoclimática y estimación de la acumulación de carbono en los bofedales alto-Andinos mediante estudios con datación C14 y su caracterización con fluorescencia de Rayos X, Tesis Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Geofísica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos Universidad del Perú.
- [70] <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/x-ray-fluorescence/energy-dispersive-x-ray-fluorescence>
- [71] José Martínez de Munck, Análisis Positivo de Materiales (PMI) por Fluorescencia de Rayos X (FRX), noviembre 21, 2022.
- [72] Mercyrani Babudurai, Onyekachi Nwakanma, Araceli Romero-Nuñez, Ravichandran Manisekaran, Velumani Subramaniam, Homero Castaneda, Anish Jantrania, Mechanical activation of TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite for arsenic adsorption: effect of ball-to-powder ratio and milling time, Journal of Nanostructure in Chemistry, Journal of <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00388-8>
- [73] J.A. Borrego Pérez, E.R. Morales, F. Paraguay Delgado, C.A. Meza Avendaño, E.M. Alonso Guzman, N.R. Mathews, Ag nanoparticle dispersed TiO₂ thin films by single step sol gel process: Evaluation of the physical properties and photocatalytic degradation, Vacuum 215 (2023) 112276, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112276>
- [74] Farhad Khodabandelloo, Samaneh Shahsavarifar, Behnam Nayebi, Kasra Pourrostami Niavol, Behzad Nayebi, Rajender S. Varma, Joo Hwan Cha, Ho Won Jang, Dokyoon Kim, Mohammadreza Shokouhimehri, Applications of nanostructured semiconductor photocatalysts for the decontamination of assorted pollutants from wastewater Applications of nanostructured semiconductor photocatalysts for the decontamination of assorted pollutants from wastewater, Inorganic Chemistry Communications 157 (2023) 111357 <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111357>
- [75] Juan José Meléndez Martínez, Estructura de los sólidos cristalografía, difracción y defectos, Colección manuales uex – 115.

-
- [76] M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilican, the determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, *Journal of optoelectronics and advanced materials* vol. 8, no. 4, august 2006, p. 1410 – 1413 anadolu University, Science Faculty, Department of Physics, 26470 Eskisehir, Turkey
- [77] G. P. Hernández, X. Mathew, J. P. Enriquez, B. E. Morales, Structural characterization of CdTe thin films developed on metallic substrates by close spaced sublimation, *Journal of materials science* 39 (2 004) 1515 – 1518
- [78] D.M. De Los Santos, J. Navas, T. Aguilar, A. Sánchez-Coronilla, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, G. Blanco, J.M. Calleja, Study of thulium doping effect and enhancement of photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 161 (2015) 175–184, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.034>.
- [79] Archana Maurya, Pratima Chauhan, Sheo K. Mishra, Rajneesh K. Srivastava, Structural, optical and charge transport study of rutile TiO₂ nanocrystals at two calcination temperatures, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8433– 8440, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.05.108
- [80] Tasnuva Zahan Liza, Md Mahamud Hasan Tusher, Foysal Anwar, Maria Ferdous Monika, Kazi Faiza Amin, F.N.U. Asrafuzzaman Effect of Ag-doping on morphology, structure, band gap and photocatalytic activity of bio-mediated TiO₂ nanoparticles, *Results in Materials* 22 (2024) 100559, <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2024.100559>
- [81] Rabeya Sultana, Samia Islam Liba, Md. Abdur Rahman, Nymul Yeacin, Ishtiaque M, Mahabub Alam Bhuiyan, Enhanced photocatalytic activity in RhB dye degradation by Mn and B co-doped mixed phase TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation, *Surfaces and Interfaces* Volume 42, Part A, November 2023, 103302, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103302>.
- [82] <https://steemit.com/stem-espanol/@iamphysical/propiedades-opticas-de-semiconductores-cola-de-urbach-en-el-espectro-de-absorcion-optica>.
- [83] Omar Gaspar Ramírez, Doctorado en Ingeniería Física, Generación de pulsos láser q-switch utilizando microesferas de fibra óptica recubiertas de tin como absorbedor saturable, Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ciencias Físico Matemáticas Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. julio de 2023.
- [84] Jarnail Singh, Vikram Verma, Rajesh Kumar, Ravi Kumar, Influence of Mg²⁺-substitution on the optical band gap energy of Cr_{2-x}MgxO₃ nanoparticles, *Results in Physics* 13 2019 102106, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.042>

-
- [85] J.A. Borrego-Pérez, Federico González, C.A. Meza-Avenidaño, I. Montoya De Los Santos, Rigoberto López-Juárez, I. Hernández, E. M. Alonso-Guzman, W. Martínez-Molina, H.L. Chavez-Garcia, Structural, optical and photoluminescence properties of TiO₂ and TiO₂: Tm³⁺ nanopowders, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 227 (2021) 166083, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166083>
- [86] Ladislav Svoboda, Zuzana Vilamová, Petr Praus, Vlastimil Novák, Katerina Mamulová Kutlakova, Martin Petr, Jirí Bednár, Vít Jochim, Zuzana Simonová, Richard Dvorský, Optimization of the Urbach energy and charge carrier dynamics in g-C₃N₄ through strategic potassium precursor selection: Insights and challenges, *Applied Surface Science* 679 (2025) 161162, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161162>
- [87] Ghulam Nabi, Waseem Raza, M. B. Tahir, Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticle Using Cinnamon Powder Extract and the Study of Optical Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01248-3>
- [88] Biswajit Choudhury, Munmun Dey and Amarjyoti Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles, *Choudhury et al. International Nano Letters* 2013.