

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Química

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE NiTiO₃ DOPADAS CON La**

TESIS

Presentada por:

Bach. Bryan Juan Machicado Flores

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO QUÍMICO

TACNA – PERÚ

2024

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Química

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NiTiO₃ DOPADAS CON La

Tesis sustentada por Bach. Bryan Juan Machicado Flores el día 19 de enero del 2024,
estando integrado el jurado por:

Presidente:

.....
Dr. Pedro Nolasco Cornejo del Carpio

Secretario:

.....
Mg. Hubert Orlando Oporto Siles

Vocal:

.....
Dr. Manuel de Jesús Sánchez Rosales

Asesor:

.....
Dr. Walter Dimas Flores Ponce de León

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, WALTER DIMAS FLOREZ PONCE DE LEÓN

en mi condición de asesor acreditado por la Resolución de FACULTAD (indicar de Facultad/Posgrado) N° 06936-2022-FAIN/UNJBE de la TESIS (indicar lo que corresponda: tesis/trabajo de investigación/ trabajo académico/trabajo de suficiencia profesional), titulado:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NiTiO₃ DOPADAS CON La

Presentado por el BACHILLER (indicar estudiante/egresado/bachiller/titulando/magister)

BRYAN JUAN MACHICADO FLORES

Para optar el (indicar el grado académico/título profesional/título de segunda especialidad profesional)


TITULO PROFESIONAL

Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento de originalidad y de similitud de trabajo de investigación y producción intelectual, considerando que según la revisión, evaluación y análisis realizado a través del **software de similitud textual** TURNITIN

cuenta con el **nivel de similitud permitido cuyo porcentaje es** 10 % Por lo que,

CERTIFICO LA SIMILARIDAD de la TESIS (indicar si es: tesis/trabajo de investigación/ trabajo académico/trabajo de suficiencia profesional) enunciado líneas arriba, la cual está expedita para continuar con los trámites para la obtención de TITULO PROFESIONAL (indicar: grado académico/título profesional/Título de segunda especialidad profesional), según corresponda consiguientemente la publicación en el repositorio institucional.

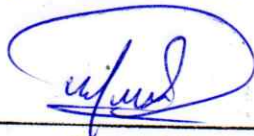
FIRMA ASESOR
Nombres y apellidos, DNI


WALTER DIMAS FLOREZ PONCE DE LEON
DNI: 00506439



Huella digital

FIRMA TESISTA
Nombres y apellidos, DNI


BRYAN JUAN MACHICADO FLORES
DNI: 70668979



Huella digital

DEDICATORIA

A Dios por brindarme la oportunidad de alcanzar este objetivo tan importante en mi vida, por iluminarme en este arduo camino dándome salud, perseverancia y fuerza para alcanzar mis objetivos.

A mis queridos padres Juan Alberto y Laura por todo su respaldo y amor incondicional; además de su sacrificio y confianza.

A mi hermana Valeria.

A mi compañera de vida Karen.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Walter Florez Ponce de León, por su orientación en la ejecución de esta tesis.

Al Dr. Jesús Medina Salas y al Dr. Francisco Gamarra Gómez, co-asesores de esta tesis por la oportunidad brindada en el proyecto “Estudio de la aplicación de la nanotecnología para la purificación del agua con arsénico en la región Tacna”.

Al Lic. Elisban Sacari Sacari, por su valioso apoyo, asistencia y recomendaciones vertidas.

A los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, quienes con sus enseñanzas supieron formarme para llegar a este momento de tanta importancia en mi vida profesional.

Del mismo modo, transmito mi gratitud a todas las personas que colaboraron conmigo para realizar esta investigación.

CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
CONTENIDO	iv
INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	1
1.1.1. Antecedentes del problema.....	5
1.1.2. Problemática de la investigación	7
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	9
1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA.....	9
1.4. ALCANCES Y LIMITACIONES.....	10
1.5. OBJETIVOS	11
1.5.1. Objetivo General	11
1.5.2. Objetivos Específicos	11
1.6. HIPÓTESIS.....	12
1.6.1. Hipótesis General	12

1.6.2. Hipótesis Específicas.....	12
CAPITULO II.....	13
MARCO TEÓRICO.....	13
CAPÍTULO III.....	59
MARCO METODOLÓGICO.....	59
3.2. Población y muestra	59
3.3. Operacionalización de variables.....	61
3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	61
3.4.1. Técnicas de recolección de datos	61
3.4.2. Equipos, materiales y reactivos.....	63
3.5. Procesamiento y análisis de datos	65
CAPÍTULO IV	65
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
4.1. RESULTADOS.....	65
4.1.1. Espectros de difracción de rayos X:.....	65
4.1.2. Espectroscopía UV-visible.....	67
4.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	70
4.1.4. Azul de Metileno	72
4.1.5. Anaranjado de Metilo.....	76
4.1.6. Rodamina B.....	80
4.1.7. Cinética de degradación del Azul de metileno.....	84
4.1.8. Cinética de degradación del anaranjado de metilo.....	85
4.1.9. Cinética de degradación de Rodamina B.....	87
4.1.10. Degradación decolorantes.....	89

CONCLUSIONES94

RECOMENDACIONES95

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS96

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Variables del proceso	611
Tabla 2: Características estructurales, morfológicas y ópticas para determinar el tamaño de cristalito de NiTiO ₃ puro y dopados con La	66
Tabla 3: Band gap de NiTiO ₃ puro y dopado con La	69
Tabla 4: Tamaño de partícula promedio de NiTiO ₃ puro y dopados	71
Tabla 5: Parámetros cinéticos del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de azul de metileno	85
Tabla 6: Parámetros cinéticos del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de anaranjado de metilo	86
Tabla 7: Parámetros cinéticos del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de azul de metileno	88
Tabla 8: Concentración de La vs. Eficiencia de degradación	91

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Gráfica simplificada de la estructura electrónica de bandas y energía de brecha prohibida	31
Figura 2: Mecanismo fotocatalítico de un semiconductor	34
Figura 3: Esquema general del método de síntesis Sol-Gel.....	38
Figura 4: DRX por una sustancia cristalina conforme a la Ley de Bragg	39
Figura 5: Bosquejo de un difractómetro de rayos X	40
Figura 6: Espectro de difracción del plomo pulverizado	41
Figura 7: Microscopía electrónica de barrido	46
Figura 8: Variación de materiales nanométricos según su tamaño	51
Figura 9: Diferencia entre partículas nanométricas inorgánicas y orgánicas	52
Figura 10: Redes tridimensionales acordes con cualidades simétricas de sistemas cristalinos	53
Figura 11: Estructura química del azul de metileno	56
Figura 12: Estructura del naranja de metilo.....	56
Figura 13: Estructura química de la Rodamina B.....	57
Figura 14: Patrón de difracción de rayos X de polvos de NiTiO ₃ puros y dopados	65
Figura 15: a) Espectros de absorción de muestras de NiTiO ₃ puro y dopadas con La. b) Método de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida de polvos de NiTiO ₃ puro y dopados .	68
Figura 16: Microfotografías SEM de a) NiTiO ₃ , b) NiTiO ₃ -0,1La, c) NiTiO ₃ -0,5La, d) NiTiO ₃ -1La, e)NiTiO ₃ -3La y f) NiTiO ₃ -5La.....	70
Figura 17: Espectros de absorbancia dependientes del tiempo de una solución de azul de metileno con a) NiTiO ₃ puro, b) NiTiO ₃ – 0,1% La, c) NiTiO ₃ – 0,5% La, d) NiTiO ₃ – 1% La, e) NiTiO ₃ – 3% La y f) NiTiO ₃ – 5% La.....	75
Figura 18: Espectros de absorbancia dependientes del tiempo de una solución de anaranjado de metilo con a) NiTiO ₃ puro, b) NiTiO ₃ – 0,1% La, c) NiTiO ₃ – 0,5% La, d) NiTiO ₃ – 1% La, e) NiTiO ₃ – 3% La y f) NiTiO ₃ – 5% La.....	79

Figura 19: Espectros de absorbancia dependientes del tiempo de una solución de Rodamina B con a) NiTiO ₃ puro, b) NiTiO ₃ – 0,1% La, c) NiTiO ₃ – 0,5% La, d) NiTiO ₃ – 1% La, e) NiTiO ₃ – 3% La y f) NiTiO ₃ – 5% La	83
Figura 20: Cinética de degradación del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de azul de metileno	84
Figura 21: Cinética de degradación del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de anaranjado de metilo	86
Figura 22: Cinética de degradación del NiTiO ₃ dopado con Lantano en soluciones de rodamina B	87
Figura 23: Eficiencia de fotodegradación de colorantes a) Azul de metileno, b) Anaranjado de metilo y c) Rodamina B, con polvos de NiTiO ₃ puro dopados con Lantano	90

RESUMEN

En este estudio se evaluó la fotodegradación de colorantes en aguas sintéticas elaboradas en laboratorio, con partículas de NiTiO_3 dopadas con Lantano en presencia de luz UV, la cual se basa en la formación de un par electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Tomándose en cuenta las variables de porcentaje de dopaje, tipo de colorante y porcentaje de fotodegradación.

Se inició el tratamiento con una adsorción del semiconductor en su exterior, seguida de una respuesta superficial en la que descompone al contaminante y por último se lleva a cabo la desorción de los agentes menos dañinos que a su vez fueron sintetizados por el método sol-gel a diferentes concentraciones, caracterizadas con difracción de rayos X para estimar el tamaño del cristalito y con espectroscopía electrónica de barrido para obtener el tamaño de partícula.

Finalmente, se determinó experimentalmente que la fotodegradación más eficiente fue del 98,39% con la solución de azul de metileno con $\text{NiTiO}_3 - 0,1\text{La}$ en un tiempo de 21,33 horas, un 95,95% de degradación de anaranjado de metilo con $\text{NiTiO}_3 - 3\text{La}$ en un tiempo de 22,5 horas y un 99,26% de degradación de rodamina B con $\text{NiTiO}_3 - 3\text{La}$ en un tiempo de 22,25 horas.

Palabras clave: fotocatalizador, titanato de níquel, colorantes, fotocátalisis heterogénea fotodegradación

ABSTRACT

In this research, the photodegradation of dyes in synthetic waters prepared in the laboratory was evaluated, with NiTiO₃ particles doped with Lanthanum in the presence of UV light, which is based on the formation of an electron-hole pair in the semiconductor particles. Taking into account the variables of doping percentage, type of dye and photodegradation percentage.

The treatment began with an adsorption of the semiconductor on its exterior, followed by a surface response in which it decomposes the contaminant and finally the desorption of the less harmful agents is carried out, which in turn were synthesized by the sol-gel method. at different concentrations, characterized with X-ray diffraction to determine the size of the crystallite and with scanning electron spectroscopy to obtain the particle size.

Finally, it was experimentally determined that the most efficient photodegradation was 98.39% with the methylene blue solution with NiTiO₃ – 0.1La in a time of 21.33 hours, a 95.95% degradation of methyl orange with NiTiO₃ – 3La in a time of 22.5 hours and 99.26% degradation of rhodamine B with NiTiO₃ – 3La in a time of 22.25 hours.

Keywords: Photocatalyst, nickel titanate, dyes, heterogeneous photocatalysis, photodegradation.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, el hombre ha utilizado tintes tanto naturales como artificiales para el teñido de distintos productos, no obstante, esto ha dado lugar a la generación de tintes sintéticos que han dado lugar a un grave problema de polución en masas acuáticas, por la gran complejidad necesaria para eliminarlos de los medios acuáticos. Las fábricas textiles emplean enormes volúmenes de agua para sus métodos de elaboración, tintura y acabado. La mayoría de su carga contaminante se compone de tinte de tipo azo utilizado en el teñido y por reactivos químicos de clase aromático utilizado en el ablandamiento y manejo de telas. En la mayor parte de los casos, esos contaminantes no se eliminan de las aguas residuales industriales y son dirigidos directamente a la alcantarilla común donde entran a ríos y/o lagos ocasionando daños al entorno acuático, además del fatal impacto visual que causa, puesto que, esos contaminantes duraderos son muy complicados de eliminar por los tipos de tratamiento conocidos a causa de su configuración compleja (Ahuatzin, 2019).

La reacción de los distintos tipos de tintes a los métodos de purificación es irregular. Los que no son solubles en agua (dispersos, tina, sulfurosos, etc.) se removerán en una fase primaria de coagulación-decantación, en tanto, los más solubles serán mandados al proceso biológico. Pese a no ser biodegradables (aeróbicamente), algunos de estos serán atrapados por un sistema de "bioeliminación", que implica la

adsorción del tinte a la biomasa y su posterior remoción en la expulsión del lodo. Algunas clases de tintes son mínimamente atraídos por la biomasa. Por eso, los tintes reactivos sólo son atrapados en un 10% de media (alcanzando a niveles del 30%). De cualquier forma, un descenso importante del tinte después de un tratamiento biológico tan solo es factible si se emplean procesos terciarios muy costosos. Existen numerosos mecanismos específicos orientados a la remoción del tinte de las aguas contaminadas. Los más empleados en las fábricas del rubro textil hasta la actualidad son los tratamientos de coagulación-floculación, adsorción con carbón activado, tecnologías de membrana, tratamiento con ozono, etc. (Vilaseca, 2015).

La evolución de fotocatalizadores inducidos por luz visible ha llamado gran atención a los investigadores e ingenieros porque pueden ofrecer una vía alternativa para la descontaminación del medio ambiente y la energía renovable. Prácticamente, para la descontaminación del medio ambiente, los fotocatalizadores se pueden usar en un rango muy amplio para depurar los contaminantes del agua.

El fotocatalizador de ilmenita de trióxido de níquel y titanio (NiTiO_3) es un semiconductor dinámico de luz visible muy famoso por su corta banda prohibida (aproximadamente 2,1 –2,9 eV). Con una configuración que consta tanto de níquel como de titanio, el NiTiO_3 muestra una brecha de banda más angosta que los fotocatalizadores UV dinámicos comúnmente usados como TiO_2 , ZnO , etc. No

obstante, el NiTiO_3 también conlleva una alta cifra de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y una reducida eficacia cuántica, lo que hace más difícil la labor fotocatalítica cuando se emplea NiTiO_3 aisladamente como fotocatalizador.

El dopado de NiTiO_3 con metales de transición, metales nobles o inclusive elementos no metálicos es una manera sencilla para impedir la recombinación de portadores de carga en dicho fotocatalizador. Cada dopante puede sumar nuevas cualidades para el fotocatalizador en las características de estructura al generar tensión en la red, causando alteraciones en la red o incluso imperfecciones en su estructura. Además, los dopantes pueden crear condiciones de impurezas que modifican el grado de energía del fotocatalizador y varían la brecha entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB), en contraste con la sustancia ideal (Truc & Woo, 2019).

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El agua es un medio de gran relevancia para los habitantes de este mundo, debido a ello; es que la polución de este elemento es hoy en día un asunto de ardua investigación de ámbito global ya que habitualmente las grandes fuentes y reservas de agua que posee la humanidad como los océanos y lagos se ven más deteriorados, y este escenario ha ido aumentando hasta nuestros tiempos.

El color es una de las señales más obvias de la polución del agua, y la desembocadura de efluentes con altos índices de colorantes sintéticos causan efectos muy negativos a puntos receptores finales de agua (Ysalas, 2018).

Debido a la gran estabilidad de los tintes, los métodos más utilizados para la descontaminación de aguas servidas como floculación, adsorción y procedimientos de lodos activos no son eficaces para la degradación de tintes, ya que no reducen efectivamente las moléculas orgánicas u originan contaminantes secundarios aún más tóxicos para el ecosistema y por ello, necesitan de un tratamiento posterior. Una alternativa para el tratamiento de aguas residuales es la fotocatalisis, la cual, ha despertado una gran atracción ya que estudios han demostrado una reducción de

contaminantes orgánicos a medianas y bajas concentraciones, con cantidades bajas en contaminantes secundarios (Hernandez et al., 2008).

De los semiconductores, el que ha sido más investigado ha sido el TiO_2 , esto a causa de que adquiere un perfil fisicoquímico y óptico óptimo para su manejo en la fabricación de hidrógeno y en la alteración de moléculas orgánicas. Es preciso resaltar que el TiO_2 cuenta con presencia fotocatalítica en la zona ultravioleta, adjudicándosele una amplitud de banda prohibida de 3,2 eV, la cual sería uno de sus principales obstáculos. Con la finalidad de conseguir productos novedosos que se activen con luz visible, que dispongan de una gran durabilidad química y menores precios de fabricación, para simultáneamente lograr excelentes beneficios en las rutas fotocatalíticas, los compuestos de titanatos (MTiO_3), como el NiTiO_3 han causado gran valor, ya que cuentan con características atractivas, como por ejemplo una amplitud de banda prohibida para ser utilizable en el área visible del espectro (Ochoa, 2016).

1.1.1. Antecedentes del problema

Las descargas, líquidas o gaseosas generadas por la industria, son peligrosas para la salud e integridad general del ser humano. Cuando los residuos contaminantes forman parte de las descargas líquidas, pueden llegar a ser muy perjudiciales ya que su permanencia interpone una alarma inmediata a sus consumidores. Las aguas

contaminadas de todas las fábricas, industrias, etc., se han convertido en una seria amenaza medioambiental (Zaruma et al.,2018).

Actualmente, son variados los métodos válidos para el manejo de aguas contaminadas del sector textil, tales como físicos, químicos y biológicos; cada uno de ellos con dificultades técnicas y financieras. Un ejemplo de ello, pueden ser los métodos biológicos anaeróbicos y aeróbicos donde estos rinden una desventaja en el degradado o remoción de tintes a causa del elevado envenenamiento que estos presentan, mientras que métodos como la oxidación química, adsorción y ósmosis inversa, son notablemente eficaces, pero por sus altos gastos, se restringe su aplicabilidad por el elevado consumo de energía, generación de fangos y descarga de subproductos tóxicos (Pantoja, 2019).

Hoy en día, para esta clase de descargas industriales se presentan distintos métodos terciarios, como son los tratamientos de oxidación avanzada. Una de las técnicas utilizadas para degradar esta clase de contaminantes se le conoce como fotocatalisis que, con participación de un fotocatalizador (agente oxidante) y con luz ultravioleta (solar o artificial), se puede conseguir la degradación de un gran número de contaminantes orgánicos, transformándolos en uno de los métodos más factibles para procesar aguas residuales con tintes textiles, ya que promueve significativamente el descenso del color y el material orgánico (Zaruma et al., 2018).

Muchas investigaciones relevantes se basan en la síntesis de fotocatalizadores de semiconductores de alta eficiencia para degradar contaminantes. Una manera de potenciar la eficiencia de las sustancias presentes es optimizarlos a través del control microestructural y/o la exhibición de las caras cristalinas más activas. La segunda técnica consta en manejar la estructura de la brecha energética de los fotocatalizadores a través de dopaje iónico o alteración de defectos. La finalidad es elevar su nivel de fotorespuesta, incrementando así su rendimiento fotocatalítico. El tercer camino es la formación de una sustancia compuesta que contenga un fotocatalizador y un material altamente conductor. La función de la sustancia conductora es erradicar la recombinación de pares electrón-hueco al conferir la distribución inmediata de electrones fotogenerados (Yang et al., 2019).

1.1.2. Problemática de la investigación

El mayor peligro medioambiental es la aparición de tintes no neutralizados en las fuentes de agua porque muchos de estos tintes reactivos obstaculizan el mecanismo fotosintético de los hidrófitos al impedir la incidencia de la luz, lo que conlleva a la síntesis de compuestos tóxicos. Las aminas aparecen bajo un contexto escaso de oxígeno en los medios receptores debido a la liberación de colorantes no tratados. Algunos de los informes sobre colorantes azoicos mostraron su vinculación con muchos tipos de cánceres de diferentes órganos, como la vejiga, el bazo, el hígado y

las aberraciones normales en organismos modelo y deformidades cromosómicas en células de mamíferos (Toribio, 2021).

Los tintes azoicos al ser consumidos pueden ser convertidos a aminas aromáticas gracias la actuación de la enzima azoreductasa de microorganismos intestinales. No obstante, también se les ha relacionado a problemas como dermatitis, irritación de la piel, formación de tumores o incluso causar alergias. Además de los problemas de salud, causan efectos en ecosistemas acuáticos, como una coloración desagradable a la vista en el agua, además; provocan una disminución en la penetración de luz solar, que a su vez disminuye la actividad fotosintética de las plantas acuáticas, concentración de oxígeno disuelto y calidad del agua, además, tiene efectos tóxicos agudos en la flora y fauna acuática causando grandes problemas a nivel mundial (Ahuatzin, 2019).

En nuestro país, la escala real del volumen de las aguas contaminadas que las fábricas formales e informales generan no es sabida exactamente y en general los reportes que se tienen son limitados. A nivel global, una aproximación apunta que los volúmenes de aguas contaminadas de la industria se duplicarán para el 2025. Se prevé que para ese año un total de 1800 millones de personas vivirán en países o regiones aquejadas por escasez de agua (Brañez et al, 2018).

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

A nivel mundial diversas industrias generan y descargan aguas residuales con alta carga de colorantes con ningún tratamiento previo. Este problema es difícil de remediar con métodos convencionales generando costos adicionales, sustancias que puedan ser aún más peligrosas para el suelo, la agricultura y traer efectos dañinos a la salud de toda forma de vida. En esta investigación se procura aplicar métodos eficientes usando insumos disponibles, para fotodegradar colorantes por lo que se formula la siguiente interrogante: ¿Es posible degradar tintes como el azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B, utilizando como fotocatalizador NiTiO₃ dopado con lantano?

1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

El agua al ser un elemento de gran importancia para todos los habitantes del planeta debe dársele un tratamiento adecuado. Las descargas de agua contaminada con colorantes de las industrias textiles por ejemplo están siendo tratadas con dióxido de titanio, el cual es un material atractivo para los investigadores en el campo de la fotocatalisis y conservación de la energía solar, debido a su inercia química, muy buena estabilidad en un amplio rango de pH, compatibilidad con otros materiales, económico, no tóxico y ambientalmente amigable para la naturaleza. Sin embargo, tiene una banda

prohibida de energía de 3,2 eV y está activada solo bajo irradiación de luz ultravioleta (UV) que representa solo una pequeña fracción (5%) de la irradiancia solar en comparación con la región visible (45%) la cual es una desventaja (Beenakumari, 2013).

Los reactivos llamados titanatos de la forma $MTiO_3$, generalmente muestran una idónea consistencia química y una amplitud de banda prohibida que se encuentra en un intervalo de 2,1 y 2,7 eV, para que así actúen en la zona visible del espectro electromagnético. Diferentes cualidades que considerar en estos reactivos vendrían a ser la ubicación de bandas, así la capacidad de banda de valencia sería aún más positiva comparándola con la capacidad del agua para oxidarse, de esta manera dichos reactivos pueden utilizarse para la modificación de sustancias orgánicas o varias alteraciones de fotooxidación. A pesar de su capacidad para degradar colorantes se puede mejorar el rendimiento haciendo un dopado con lantano (Ochoa, 2016).

1.4. ALCANCES Y LIMITACIONES

- Alcances

La presente tesis se efectuó a escala laboratorio empleando materiales y reactivos para la síntesis, y equipos para el análisis.

Se realizaron los estudios necesarios con el fin de lograr los objetivos, teniendo en cuenta la disponibilidad de insumos y equipos presentes en el

laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann.

- Limitaciones

La investigación se realizó empleando solamente luz ultravioleta en todos los ensayos de fotodegradación.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo General

- Fotodegradar colorantes mediante nanopartículas de NiTiO_3 dopadas con Lantano

1.5.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar el NiTiO_3 con el método sol-gel.
- Caracterizar al NiTiO_3 empleando difracción con rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar la fotodegradación de los colorantes: azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B.

1.6. HIPÓTESIS

1.6.1. Hipótesis General

- Es posible fotodegradar colorantes mediante NiTiO₃ dopado con lantano

1.6.2. Hipótesis Específicas

- Es factible sintetizar nanopartículas de NiTiO₃ puras y dopadas mediante el método sol gel.
- El dopaje de NiTiO₃ con lantano influirá en las propiedades ópticas y estructurales.
- Las nanopartículas de NiTiO₃ puras y dopadas degradarán los tintes: azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

Síntesis, caracterización y respuesta fotocatalítica de óxidos semiconductores basados en NiTiO₃

De acuerdo a Ruiz (2016), el estímulo para analizar la degeneración fotocatalítica de los tintes orgánicos se origina de la urgencia de remediar las aguas residuales arrojadas sobre todo por las fábricas textiles, que son responsables de la descarga de hasta el 15% de la manufactura de tintes a nivel mundial, además de otras fábricas, como la del papel, la de cosméticos y la alimentaria, que también son atribuibles a la descarga de cantidades importantes de aguas infectadas compuestas por tintes como el azul de metileno y metanol. La producción de partículas de NiTiO₃ se ha realizado con el proceso sol-gel y reacción en fase sólida, además de películas de NiTiO₃ se han sintetizado con pulverización catódica por radiofrecuencia.

La imagen de sus propiedades de ordenamiento, de vibración y ópticas expresan la consolidación del NiTiO₃ policristalino en su fase ilmenita tanto en partículas como en películas delgadas. La obtención de una banda prohibida a 2,25 eV ofrece la alternativa de añadir reactivos sintetizados como

fotocatalizadores activados en luz visible. Esta característica ha sido empleada en la degeneración del azul de metileno en solución acuosa utilizando películas delgadas de NiTiO₃ en polvo con radiofrecuencia utilizando luz visible, alcanzando una degradación del 60% de la concentración inicial del tinte en 300 minutos. De igual forma, la electrooxidación del metanol se ha obtenido utilizando un voltaje en la superficie de un electrodo que contiene partículas de NiTiO₃ en reactivos alcalinos. Los iones de Ni ubicados en el catalizador se han hallado como las clases activas con la oxidación de las moléculas orgánicas en la región superficial de los puntos Ni³⁺. Como rédito principal, se han demostrado las virtudes catalíticas del NiTiO₃ sobre la degradación fotocatalítica del azul de metileno y la electrooxidación del metanol (Ruiz, 2016).

Síntesis y caracterización del fotocatalizador de titanato de níquel de tamaño nanométrico

De acuerdo con Beenakumari (2013), las partículas nanométricas de titanato de níquel (NiTiO₃) lograron fotoblanquear el tinte naranja de metilo de una solución acuosa preparada en laboratorio estimulado por luz visible. Se sintetizaron por medio de un método de coprecipitación simple prescindiendo de insumos orgánicos. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión y

difracción de rayos X para hallar su disposición cristalina. Se ha revelado que el tamaño promedio de un cristal de titanato de níquel sintetizado es de 100 nm.

La acción fotocatalítica renovada del titanato de níquel con luz visible obedece al valor menor de su banda prohibida (3,10 eV) en comparación con el de TiO_2 (3,23 eV). Los resultados confirman que el NiTiO_3 expresa una buena eficiencia fotocatalítica bajando la concentración de 10 a 2 ppm en un periodo de exhibición de 80 min bajo luz visible (Beenakumari, 2013).

Rendimiento fotocatalítico de películas de nanofibras compuestas de NiO / NiTiO_3

Según Yang et al. (2019), debido a que nuestra comunidad y economía mejoran, el número de contaminantes derramados incrementa velozmente y produce severos problemas ambientales. Por ejemplo, los tintes como la Rodamina B provocan consecuencias irremediables sobre los ecosistemas y los cuerpos de agua dulce a nivel global. Se han planteado diversas soluciones para resolver estos problemas. Una de ellas es la degeneración fotocatalítica la cual evidencia una gran capacidad, con ayuda de una fuente de reacción inocua y gratuita como la luz solar.

En este artículo, se prepararon películas de nanofibras de heteroestructura de NiO / NiTiO_3 (200 nm) con el método de electrohilado y régimen térmico

después de la calcinación a 800 °C, utilizando tetrabutiltitanato y acetato de níquel como apoyo de titanio y níquel, respectivamente. La heteroestructura NiO / NiTiO₃ tiene las propiedades de una gran valoración de degeneración fotocatalítica y estabilidad. Al controlar la temperatura, conseguiremos optimizar la composición de fase de estas nanofibras para una eficaz actividad fotocatalítica. En base a la exposición de nuestros logros de degeneración de la rodamina B, el más eficiente se alcanzó con un 10% de NiO y un 90% de NiTiO₃; el 92,9% de la rodamina B (5 mg / l) se degradó más adelante con la reacción por difusión del espectro completo por un periodo de 60 min.

La tasa de degeneración y la constante de velocidad de esta sustancia mejoraron de modo importante en contraste con el NiTiO₃ puro. Esto gracias a que la heterounión NiO/NiTiO₃ fomenta la producción de radicales superóxidos O₂⁻ y huecos fotogenerados h⁺ con la separación idónea de los portadores de carga fotogenerados (Yang et al., 2019).

Degradación asistida por luz ultravioleta de naranja de metilo, azul de metileno, fenol, ácido salicílico y rodamina B: fotólisis versus fotocatalisis

Conforme a lo publicado por Peter et al. (2016), en el derramamiento de aguas contaminadas compuestas por tintes sintéticos, se ha analizado arduamente el procedimiento más eficaz de las aguas contaminadas que contienen tintes y

elementos orgánicos. Los tintes se emplean considerablemente en la manufactura textil, del caucho, del papel, del plástico y cosmética. Los colorantes como Rodamina B, naranja de metilo y azul de metileno, así como el fenol y ácido salicílico se utilizaron fundamentalmente durante las pruebas de degeneración fotocatalítica a falta y a disposición de Ag / titania-sílice nanoestructurada. El catalizador se caracterizó por microscopía electrónica de barrido, análisis estereológico, adsorción-desorción de nitrógeno y mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los productos se ajustaron en estándares de grado cinético pseudo-primero y pseudo-segundo.

Luego de 30 minutos de fotólisis, la degeneración fue más alta para Rodamina B y fue progresivamente menor para ácido salicílico y azul de metileno. Pasando 120 minutos de fotólisis, el fenol se degeneró completamente, a la vez que el procedimiento degradó solo el 95,7% de Rodamina B, el 92,5% de ácido salicílico y el 45,7% de naranja de metilo. Solo el 26,3% del azul de metileno fue degenerado por fotólisis; por esta razón, el azul de metileno se degenera en la menor medida luego de 30 y 120 minutos de fotodegradación.

La eficiencia de la degeneración del naranja de metilo y el fenol fue mejor por fotólisis que por fotocatalisis. El valor de rodamina B degradada por fotocatalisis fue mayor que por fotólisis, luego de los 30 minutos iniciales. La

tasa de degradación del azul de metileno fue mayor por fotocatalisis que por fotólisis por la atracción de su configuración cargada positivamente por el plano negativo del catalizador, con logro evidente por la alta tasa de difusión. La degradación de ácido salicílico se ejecutó con igual velocidad por fotólisis y por fotocatalisis. Acerca de la fotocatalisis, las velocidades mayores de difusión de la lámina se obtuvieron para azul de metileno, fenol y rodamina B, lo cual quiere decir que estas configuraciones pasaron la lámina para aparecer en el plano del catalizador más rápidamente que las otras. Para anaranjado de metilo y azul de metileno, los resultados finales siguieron el modelo cinético de pseudo primer orden, pero para el ácido salicílico, fenol y rodamina B, el modelo cinético de pseudo segundo orden fue más apropiado (Peter et al., 2016).

Preparación de titanatos de la clase $MTiO_3$ (M = Co, Ni) y producción de óxidos mixtos para su utilización en procedimientos fotocatalíticos

Según Ochoa (2016), la Rodamina B y el Índigo Carmín provienen de las descargas de la industria textil y el ácido salicílico de la industria farmacéutica lo que ha generado contaminación del agua en México, así como en varios países con alto nivel industrial y también tercermundista. Es por eso que para solucionar este problema se investigó el resultado del procedimiento de síntesis del titanato de níquel y cobalto, los cuales han sido logrados utilizando los métodos de

Pechini y Solvothermal. Estas formas íntegras como estos titanatos se hallaron a 600 °C y 700 °C por 2 horas cada uno. El mecanismo fotocatalítico de los semiconductores se calculó a través de la degeneración de la rodamina B a 5 mg/l, el índigo carmín a 20 mg/l y del ácido salicílico a 30 mg/l, empleando el doble de contaminante que del catalizador. Con el propósito de aumentar el comportamiento fotocatalítico de estos semiconductores preparados, pudo obtenerse óxidos mezclados de $MTiO_3/TiO_2$ (M = Ni, Co) con adsorción, modificando cada proporción de su densidad (5/95, 10/90, 20/80 y 40/60) y, por tanto; analizarlos dentro de los compuestos orgánicos patrón.

El producto resultante indica que el proceso de síntesis utilizado para obtener los titanatos es de alto impacto. El producto de la evaluación fotocatalítica da a conocer que gran parte de los óxidos mixtos aplicados en la degradación de los reactivos patrones RhB, IC y AS ofrecen mayor potencial que el óxido de titanio comercial (P25), es así como el NT5ST es el superior en todos los ensayos (Ochoa, 2016).

Investigación precisa para determinar las mejores condiciones para el uso de NiTiO₃ para la degradación del azul de bromofenol en el medio ambiente bajo luz UV-Vis basada en la reducción de la concentración y compararlo con TiO₂.

Según, Absalan et al. (2017), en las diferentes industrias textiles o de impresión utilizan diversos tintes en sus procesos de fabricación que pueden emitir una gran cantidad de efluentes extremadamente coloreados al medio ambiente. El método del proceso de oxidación avanzado (AOP) se ha utilizado para la degradación de sustancias químicas peligrosas presentes como contaminantes en el agua, como es el caso del azul de bromofenol. Esto ha motivado un intenso esfuerzo de investigación para solucionar este problema. Por tal motivo, debido a su banda prohibida alta y estrecha, se prepararon nanopartículas de NiTiO₃ por descomposición térmica de tetrabutoóxido de titanio usando Ni (NO₃)₂.6H₂O, por una ruta simple de autocombustión sol-gel mediante calcinación a 750 °C, bajo luz ultravioleta y luz visible, y luego se aplicó a la degradación del azul de bromofenol en diferentes condiciones variando el pH, las concentraciones de azul de bromofenol y las dosis de catalizador.

Según los resultados, la degradación se reduce aumentando la concentración de azul de bromofenol. Por otro lado, el NiTiO₃ es más eficiente

que el TiO_2 (Degussa) para la degradación del azul de bromofenol tanto bajo luz UV como visible. Los mejores resultados se obtienen a pH 3 con una dosis de 0,1 g de NiTiO_3 bajo luz visible (Absalan et al., 2017).

Efectos de las nanopartículas de NiTiO_3 soportadas por MCM-41 mesoporoso sobre la fotorreducción de azul de metileno sometido a irradiación de luz ultravioleta y visible

Ensayos publicados por Sadjadi et al. (2010), muestran que el azul de metileno el cual proviene de varias industrias como la textil, pinturas y barnices, tintas, plásticos, pulpa y papel y cosméticos representan una gran amenaza para el ecosistema circundante. Algunos de los tintes son extremadamente tóxicos. Por tanto, existe un considerable interés en el desarrollo de métodos atractivos y más rentables como sintetizar nanopartículas de titanato de níquel cargadas en nanopartículas nanomesoporosas MCM-41 para determinar el efecto de las nanopartículas MCM-41 sobre las actividades fotocatalíticas de nanopartículas de titanato de níquel (NiTiO_3) mediante el uso del método simple de dispersión en estado sólido (SSD).

El estudio del mecanismo fotocatalítico de las muestras de nanocompuestos obtenidas, muestra que el NiTiO_3 nanométrico soportado en las muestras mesoporosas de MCM-41 en comparación con NiTiO_3 crudo y MCM-

41 es un fotocatalizador muy activo para la degradación efectiva del azul de metileno.

Atribuimos la alta fotoactividad de las muestras de nanocompuestos preparadas, además de la alta superficie de su MCM-41 de soporte, a la existencia de dopante Ni^{2+} . Los iones Ni^{2+} en $\text{NiTiO}_3 / \text{MCM-41}$, sirvieron como sitios de captura poco profundos al reducir en gran medida la recombinación superficial de pares e^-/h^+ , que se ha pensado que es la principal razón responsable del fotocatalizador mesoporoso de baja actividad (Sadjadi et al., 2010).

Fotodegradación mejorada de tintes sobre nanobarras de $\text{NiTiO}_3: \text{V}$ cargadas con Ag en irradiación de luz visible

Según Mi et al. (2010), los fotocatalizadores basados en semiconductores se han investigado ampliamente en aplicaciones para eliminar soluciones contaminadas y fotodegradar soluciones coloreadas bajo rayos UV como Rodamina B y para solucionar este problema se prepararon NiTiO_3 puro y dopado en V mediante el método de electrohilado utilizando precursores sol-gel. Las nanovarillas Ag / $\text{NiTiO}_3: \text{V}$ fueron eficaces en la fotodegradación de las soluciones de colorante RhB. Las muestras presentan un perfil típico de nanobarras con un diámetro de 10-15 nm. Mientras que los compuestos Ag / $\text{NiTiO}_3: \text{V}$ tienen una energía de banda más pequeña de 2,09 eV. El dopaje en V

en las celosías podría eliminar los iones Ni^{3+} del atrapador de superficie, que normalmente reducen los efectos fotocatalíticos. El acoplamiento de Ag en las superficies de NiTiO_3 : V podría mejorar aún más la fotodegradación porque los depósitos de Ag pueden actuar como trampas de electrones. Las mediciones de EIS se utilizaron para analizar la migración de portadores de carga en las interfaces. La fotocatalisis mejorada de Ag / NiTiO_3 : V se atribuye a la energía de banda estrecha y las eficiencias mejoradas de las separaciones de carga debido al acoplamiento de Ag y al dopaje de V en las redes de NiTiO_3 (Mi et al., 2010).

Fotocatalizador inducido por luz visible basado en nanopartículas de titanato de níquel

De acuerdo con Shu et al. (2008), se describió que el titanato de níquel ilmenita acoplado a TiO_2 es un fotocatalizador eficaz para la descomposición del tinte azul de metileno bajo irradiación de luz visible. Se estimó que los tamaños cristalinos del TiO_2 y NiTiO_3 estaban en el rango de 40-50 nm. Se observó una absorbancia óptica notable alrededor de 450 y 510 nm en el rango de luz visible.

Las nanopartículas de NiTiO_3 acopladas a TiO_2 exhibieron una buena actividad en la degeneración del azul de metileno empleando radiación con luz visible, lo cual indica que el material no solo responde, sino que también se activa en el rango de luz visible. Se encontró que la fase NiTiO_3 en las nanopartículas

de NiTiO₃ acopladas a TiO₂ es indispensable para la fotoabsorción y fotocátalisis bajo luz visible (Shu et al., 2008).

Desarrollo de un nuevo material de nanofibras de heterounión α -Fe₂O₃ / NiTiO₃ con un rendimiento fotocatalítico de luz visible mejorado

Conforme a Zhang et al. (2014), la rodamina B (RhB) es un tinte muy utilizado en industrias como la textilera que causa un impacto ambiental negativo al formar aguas residuales. Para resolver este problema, en el presente trabajo, se sintetizó un material de nanofibras de heterounión de α -Fe₂O₃ / NiTiO₃, mediante un método de dos pasos que involucra un proceso de calcinación. La respuesta fotocatalítica de los compuestos de heterounión de α -Fe₂O₃/NiTiO₃ fabricados se examinó con una solución acuosa contaminada con un contaminante modelo RhB bajo irradiación de luz visible.

En el primer caso se muestra la evolución de los espectros de absorción registrados con la solución de trabajo contaminada con rodamina B empleando un nanocompuesto fotocatalítico de α -Fe₂O₃ / NiTiO₃. El pico de absorción a 554 nm disminuyó rápidamente a medida que el tiempo de irradiación aumentaba, lo que indica que la descomposición de Rodamina B fue dependiente del tiempo. En el segundo caso se encontró que los compuestos de α -Fe₂O₃ / NiTiO₃ muestran una eficiencia mucho mejor en la degradación de Rodamina B. Después del

tiempo de reacción de 180 min, se observó que la descomposición de Rodamina B era del 90,4% empleando compuestos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{NiTiO}_3$, mientras que sólo llegaba al 55,1% y 59% para nanofibras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y las nanopartículas de NiTiO_3 , respectivamente (Zhang et al., 2014).

Efecto de la temperatura de recocido sobre las propiedades fotocatalíticas estructurales, ópticas y de luz visible de los nanopolvos de NiTiO_3

De acuerdo con lo estudiado por Phi et al. (2018), el azul de metileno es un contaminante que causa problemas ambientales, por eso que la degradación de los desechos orgánicos industriales preocupa a los científicos. Es así que para remediar este problema se han sintetizado nanopolvos de titanato de níquel (NiTiO_3) mediante el método sol-gel. Las nanopartículas de NiTiO_3 se obtuvieron en fase pura cuando se recocieron a una temperatura superior a 600 °C durante 3 h. El NiTiO_3 con fases anatasa y rutilo de TiO_2 y NiO existía a una temperatura inferior a 600 °C. La reducción de la banda prohibida óptica de 2,46 a 2,31 eV correspondió al aumento de la temperatura de recocido de 500 °C a 900 °C. El aumento de la temperatura de recocido dio como resultado una actividad fotocatalítica sustancialmente disminuida en la fotodegradación del tinte rojo congo (CR). Los nanopolvos recocidos a 50 °C exhibieron degradación del CR bajo irradiación de luz visible. La degradación del CR fue de aproximadamente

el 80% después de la irradiación con luz visible durante 2 h. Este resultado sugiere que los nanopolvos recocidos a baja temperatura tienen un alto potencial para aplicaciones fotocatalíticas bajo luz visible (Phi et al., 2018).

2.2. Bases teóricas

Agua

El agua es una de las fuentes naturales más importantes del planeta. Esta ocupa el 71% del área de la corteza de la tierra, más del 97 % de esta fuente se sitúa en los océanos y mares, los dos tercios restantes se ubican en las mantas de hielo, glaciares y enormes acuíferos, solo un escaso porcentaje de agua está libre para cubrir las necesidades del hombre. Se debe enfatizar que el ciclo hidrológico es parte del proceso de recirculación del agua en el medio ambiente permitiendo la vida en el planeta tierra y es fundamental para el traslado de los elementos en los ciclos biogeoquímicos (Moreno & Zapata, 2020).

Contaminación del agua

La fragilidad del medio acuático es causada, entre otros motivos, por su alto poder disolvente para una considerable gama de sustancias de desecho, pero también es un vehículo estupendo para la evacuación de innumerable clase de sustancias, tanto en estado sólido como en el líquido o gaseoso, bien sea en suspensión, disolución o flotación. Las aguas en la superficie son recaudadoras

de una infinidad de compuestos procedentes de los suelos o incluso de las aguas contaminadas; muchos de estos compuestos se degeneran en el propio medio acuático, pero otras son llevadas hasta la desembocadura sin sufrir alteraciones importantes en su estructura. Así pues, el mar, los lagos, los ríos, los embalses, etc. se transforman en recipientes de elementos tóxicos de diversos tipos.

La problemática aparece cuando se distorsiona el balance establecido en el medio acuático, excediéndose los límites permisibles del sistema con relación a los mecanismos que lo gobiernan (Sánchez Meyer, 2013).

El rubro textil es uno de los más altos usuarios de agua, colorantes y reactivos químicos que se aprovechan durante las diversas fases del procesamiento textil. Ahora bien, los grandes volúmenes de descargas producidas generalmente no son apropiados para su uso posterior. Se evalúa que cerca de 5 000 toneladas de desechos de colorante se vierten al medio ambiente cada año. Tales medidas son estéticamente indeseables, dañinas, mutagénicas y cancerígenas si las sustancias descargadas se involucran sin procesamiento previo. Es típico que las cualidades de las aguas contaminadas textiles varíen considerablemente en color, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), partículas en suspensión y conductividad eléctrica, debido a que incorpora un gran número de químicos. Aproximadamente 10 000

colorantes y pigmentos diferentes se emplean en la industria textil y se fabrican cada año más de 7×10^5 toneladas de tintes sintéticos a nivel mundial (Toribio, 2021).

Semiconductores:

El semiconductor en el procedimiento fotocatalítico tiene una función muy importante, dentro de las características de un catalizador para ser utilizado en mecanismos fotoinducidos. Es de importancia resaltar que tenga cristalinidad elevada, apariencia homogénea y amplitud de banda prohibida menor a 3 eV, para que se activen dentro de la región visible, así como elevadas áreas superficiales.

Se tienen variadas clases de semiconductores que han sido examinados hasta tiempos actuales. De los más empleados semiconductores, se pueden nombrar: el CdS, ZnS, TiO₂, ZnO, y Fe₂O₃; también los tantalatos: KTaO₃, NaTaO₃ y LiTaO₃, así como los titanatos: FeTiO₃, NiTiO₃, CoTiO₃, BaTiO₃ y MnTiO₃ (Ochoa, 2016).

La conductividad eléctrica de los semiconductores es inferior comparada con los compuestos metálicos, aun así, pueden elevarla con la temperatura o con un tipo de estimulación usando radiación. Una de sus características más notables es la formación de pares electrón-hueco al absorber

fotones, así como la disposición de estados electrónicos en su área (Mejía & Perez, 2014).

Titanato de níquel

Entre los semiconductores denominados ilmenitas se ubica al titanato de níquel (NiTiO_3). A éste se le atribuye características de estructura y fisicoquímicas óptimas para ser empleado en múltiples objetivos, específicamente como rectificadores de semiconductores, grandes conductores de temperatura elevada, detectores de gas y, últimamente, como catalizadores empleando luz UV visible.

Un compuesto semiconductor de tipo n es el NiTiO_3 , con una amplitud de banda aproximada de 2,18 eV. Elementos como el Ti, así como el Ni cuentan con una disposición de ocho lados (Ochoa, 2016).

En el año 1992 se preparó calcinando una mezcla estequiométrica de Ni o NiO con TiO_2 a una temperatura de 1000 °C, no obstante, se puede preparar con diferentes tratamientos, por ejemplo: sol-gel, Pechini, coprecipitación, auto combustión, etc. La configuración del titanato de níquel es semejante a la del TiO_2 (Herrera, 2018).

Teoría de Bandas

La teoría de bandas facilita elaborar modelos simples para entender el comportamiento de aislantes, conductores y semiconductores dando a conocer dos bandas principales, las cuales son:

- **La banda de valencia (BV)** está tomada por los electrones de valencia de los átomos. Generalmente, los electrones con más energía toman niveles situados en esta banda.
- **La banda de conducción (BC)** esta banda está tomada por electrones libres, vale decir, aquellos que en base a un procedimiento de excitación se han separado de sus átomos y pueden moverse a través del sólido. Estos electrones son los causantes de originar el flujo eléctrico bajo la influencia de una energía electromotriz.

Otra propiedad de importancia en la configuración electrónica de los compuestos, es la energía de brecha prohibida (E_g). Ésta se refiere al margen entre la energía máxima de un nivel de la brecha de valencia y el mínimo de un nivel de la brecha de conducción (Moreno, 2018).

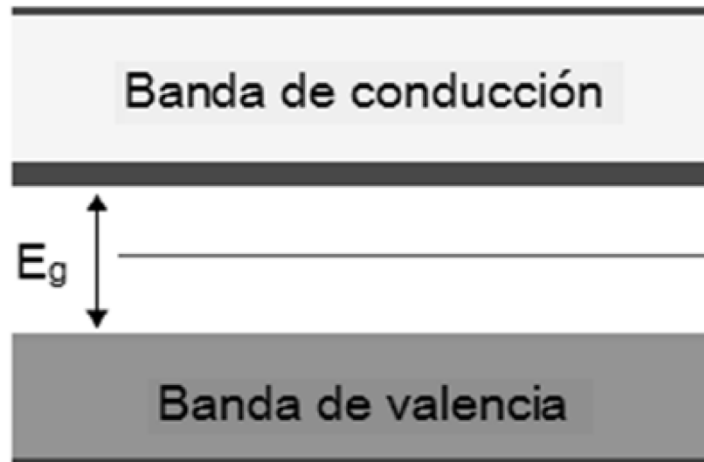


Figura 1: Gráfica simplificada de la estructura electrónica de bandas y energía de brecha prohibida.

Fuente: (Moreno, 2018)

Métodos de eliminación del color convencionales

- **Coagulación-floculación:** Se emplean como un proceso terciario para remover el color de las descargas textiles, el coagulante debe ser sobredosificado para obtener una total remoción del tinte. De antemano deben ejecutarse pruebas de laboratorio para calcular las concentraciones adecuadas de coagulante y polielectrolito, y para establecer el pH de trabajo idóneo.
- **Adsorción con carbón activado:** Se obtiene buenos resultados de remoción de tinte (aproximadamente el 95% de degradación), pero el carbón activo tiene un precio alto y sólo se podría reutilizar un cierto número de veces. Las moléculas voluminosas de tinte quedan impregnadas con facilidad, pero su

desprendimiento es muy complicado y se necesita de una pirolisis. Hay algunas investigaciones acerca de la recuperación del carbón activo usando otros métodos como la oxidación húmeda o la irradiación de ultrasonidos. Todos estos mecanismos consumen un alto consumo de energía. En efecto, la utilización de carbón activo únicamente es adecuada para el manejo de masas pequeñas de efluente.

- **Tecnologías con membranas:** Así como la nanofiltración, la ósmosis inversa son eficaces en la retención de tintes y otros compuestos textiles. Pueden dividir toda clase de tintes solubles, incluido tintes reactivos hidrolizados de reducido peso molecular. Generalmente, el método de nanofiltración de baños agotados de tintes reactivos tiene una eficiencia de un 99% de degradación). Pese a todo, es preciso añadir un método de ósmosis inversa para lograr un descenso significativo de la concentración de sal en el permeado.
- **Tratamiento con ozono de efluentes de tintura:** Consta en el hecho que el ozono (O_3) es uno de los oxidantes más eficientes ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), apto para oxidar las moléculas de tinte, segmentando sus enlaces y generando especies sin color, ya que se formarán radicales hidroxilos ($\cdot OH$) (Vilaseca Valvé, 2015).

Procesos de Oxidación Avanzada

Estos se fundamentan en métodos fisicoquímicos que pueden degenerar la configuración química de los contaminantes orgánicos dando lugar principalmente al radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) el cual es muy eficiente para oxidar sustancias orgánicas. Este radical puede aparecer por vías fotoquímicas u otro modo de energía.

El radical hidroxilo, $\text{HO}\bullet$ cuenta con características que le conceden interactuar con las sustancias orgánicas y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que otros posibles oxidantes como el O_3 (Deza, 2017).

Ventajas de los Procesos de Oxidación Avanzada

- Facultad potencial para realizar una completa mineralización de las sustancias orgánicas contaminantes y oxidación de los elementos inorgánicos hasta la conversión en dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Evita la aparición de contaminantes secundarios presentes en las fuentes originales que podrían formarse con otras técnicas.
- Transformación de los compuestos usados como oxidantes en productos inocuos (Zapata, 2016).

Fotocatálisis

Fotocatálisis Heterogénea

Por lo general, la fotocatalisis heterogénea se podría explicar cómo la velocidad de una reacción química con la participación de un catalizador sólido, activado con la incidencia de una fuente luminosa.

Las etapas que se ejecutan a lo largo del desarrollo fotocatalítico son:

- 1) Captación de un fotón y producción de los conductores de carga.
- 2) División de cargas y transporte a los lugares de reacción.
- 3) Transformaciones químicas en la parte superficial.
- 4) Combinación repetitiva de las cargas.

La Figura 1 demuestra los procesos químicos que suceden en la parte superficial de un semiconductor a lo largo del desarrollo fotocatalítico.

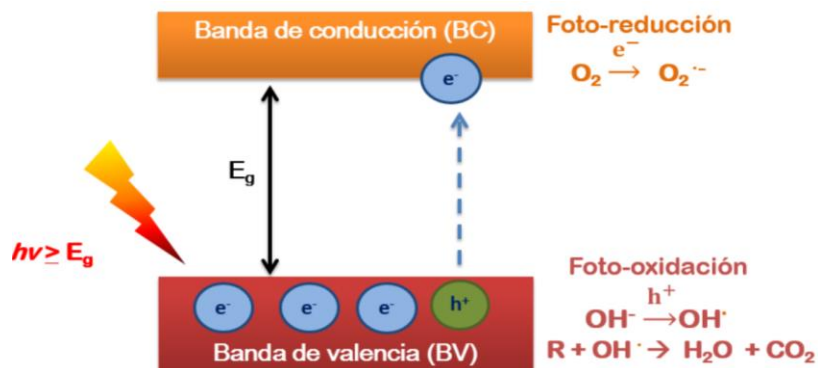


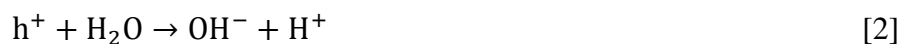
Figura 2: Mecanismo fotocatalítico de un semiconductor
Fuente: (Perez, 2014)

Este mecanismo se acciona por medio de la absorción de un fotón sobre la parte superficial de un semiconductor, con una energía más alta que el ancho de brecha de energía prohibida (E_g), que origina el ascenso de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y ocasiona la formación de un par electrón (e^-) agujero (h^+) considerablemente reactivo.



Si este dueto $e^- h^+$ se desplaza hasta la parte superficial por sí mismo o estimulado por otros duetos $e^- h^+$, pueden permanecer en situaciones metaestables e intervenir en reacciones de reducción/oxidación ocasionando la degeneración del producto tóxico. Cuando se forme el hueco (h^+) se producirá la oxidación del contaminante orgánico atrapado en la parte superficial, y donde se forme el electrón (e^-) se producirá el proceso de reducción. Si no es así, se llevará a cabo la recombinación y la energía se desprenderá en forma de calor y en ciertos casos con emisión de fotones.

Los huecos (h^+) también pueden ser captados por el agua o grupos OH^- superficiales estableciéndose radicales hidroxilo (OH^\cdot), que quedan atrapados en la parte superficial del catalizador



Estos radicales OH^\cdot son considerablemente reactivos comparados con la mayor parte de las moléculas orgánicas y varias sustancias inorgánicas, mediante reacciones de remoción de hidrógeno o de agregación a dobles enlaces o anillos aromáticos. Del mismo modo las sustancias orgánicas pueden oxidarse dando como compuesto final dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos. Por ende, los electrones en la banda de conducción, que estén libres o capturados en la parte superficial, reducen al O_2 adsorbido para dar lugar a radicales super óxido O_2^\cdot , de esta forma se aminora la probabilidad de recombinación del par $e^- - h^+$.



Las sustancias reaccionantes que son adsorbidas sobre la parte superficial del catalizador se hallan en estado gaseoso a la vez que el semiconductor es un sólido, esta comparación de estados hace que el mecanismo se titule como fotocátalisis heterogénea. No obstante, si los participantes se hallan en el mismo estado se le califica como fotocátalisis homogénea. La fotocátalisis heterogénea, a comparación de la mayoría de los procedimientos fotoquímicos, no es específico y puede utilizarse para aplicar diferentes clases de contaminantes, inclusive mezclas de contaminantes. Es un método complejo dependiente de un sinnúmero de variables como: naturaleza

(composición y forma) del catalizador, clase y concentración del contaminante, mecanismos de adsorción del contaminante, estado de reacción (acuoso o aire), disposición de O₂ en el aire, configuración del foto-reactor, medio de luz utilizado (luz solar, o artificial como lámparas) o temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento (Perez, 2014).

Síntesis por el método Sol – gel:

El método sol - gel consta de elaborar una solución a base de alcóxidos metálicos y ciertas sales metálicas en medio alcohólico o acuoso.

Más adelante se lleva a cabo una hidrólisis controlada para producir un gel. Sin llegar a la precipitación, el gel se deshidrata por evaporación del líquido a presión atmosférica para conseguir un xerogel o podría someterse a condiciones críticas del solvente, generalmente bajo vacío para generar un aerogel. La etapa de mayor importancia en el método sol-gel es la hidrólisis la cual puede ser demostrada por un conjunto de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, las cuales son activadas por ácidos o bases (Alcántara Cobos, 2016).

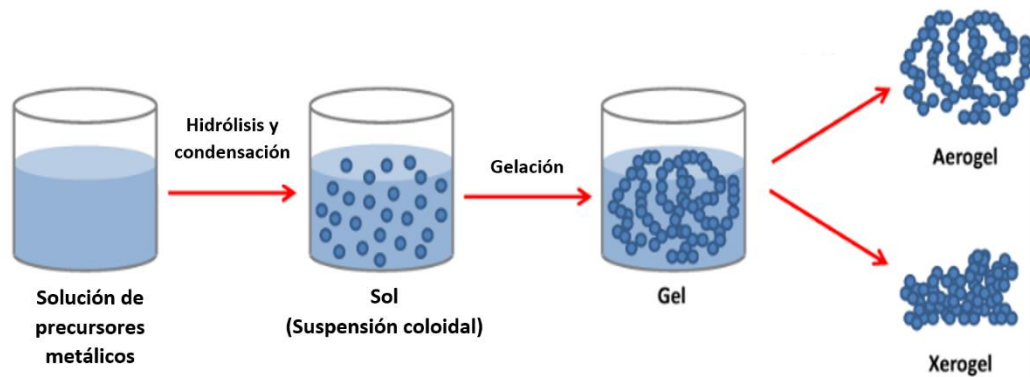


Figura 3: Esquema general del método de síntesis Sol-Gel
Fuente: (Tao & Pescarmona, 2018)

Este método tiene el beneficio de ser de bajo costo y de poder ejecutarse a temperatura ambiente a diferencia de otras técnicas utilizadas para elaborar nanoestructuras, así mismo de presentar estructuras homogéneas (Herrera, 2018).

Técnicas de Caracterización

Difracción de rayos X: La DRX faculta describir múltiples compuestos cristalinos a través del uso de la DRX. La difracción producida se da cuando un haz de rayos X es dividido por un material. Si éste revela una estructura cristalina, las ondas dispersadas coinciden de manera constructiva para rumbos específicos. Esta situación surge de acuerdo con la ley de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$, que vincula el ángulo de difracción entre la onda que incide y las superficies atómicas (θ), la longitud de onda de los rayos X que inciden (λ) y el margen

entre las superficies atómicas del sistema cristalino (d) como se muestra en la figura 4.

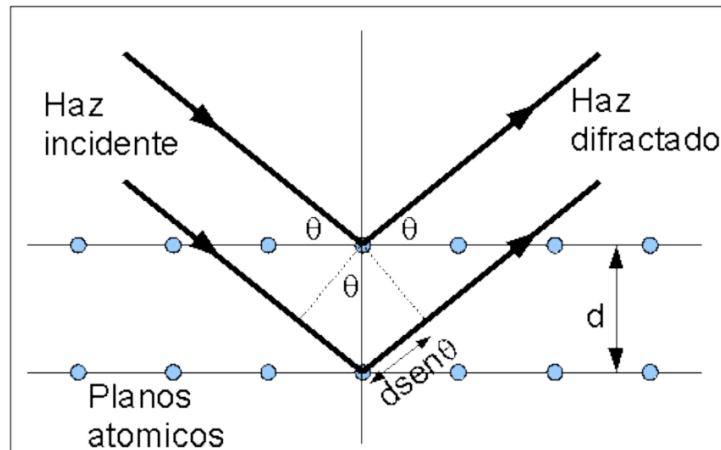


Figura 4: DRX por una sustancia cristalina conforme a la Ley de Bragg
Fuente: San Miguel, (2016)

Este proceso logra reconocer materiales y encontrar su sistema cristalino. Los esquemas de difracción o difractogramas determinan el tipo de sistema cristalino que contiene una muestra comparándolas con las fichas patrón. Igualmente, la amplitud de los picos de difracción permite calcular el volumen de partícula de los nanomateriales. La ampliación se debe a tres causas: dimensión de partícula, tensiones en la red y factores instrumentales.

Técnicas de difracción

El método de difracción más habitual emplea una porción en polvo o policristalina que consiste en numerosas partículas muy pequeñas y distribuidas aleatoriamente, que se exhiben a una difusión de rayos X monocromática.

Como cada gránulo de polvo es un cristalito, teniendo un gran número de ellos aleatoriamente distribuidos se afirma que determinados gránulos estén debidamente ordenados para que sus áreas cristalográficas cumplan los requisitos para la difracción.

El difractómetro es un equipo aplicado para especificar los ángulos en que se produce difracción en las porciones en polvo. En la figura 5 se muestra el bosquejo de un difractómetro.

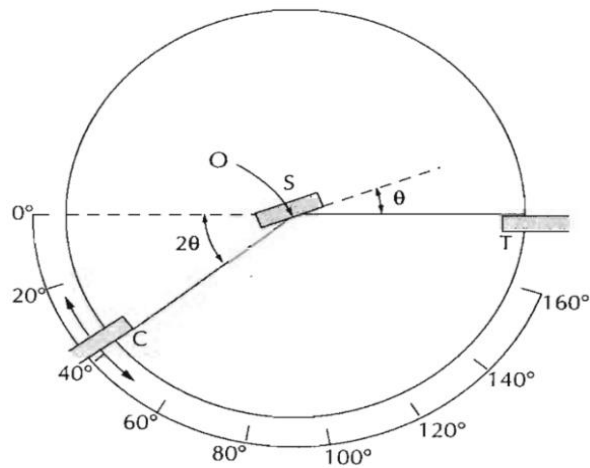


Figura 5: Bosquejo de un difractómetro de rayos X
Fuente: Callister (2016)

Una muestra S, en forma de película, se ordena de manera que rote alrededor de un eje O, perpendicular al área del papel. En la zona T se origina un destello monocromático de rayos X y las magnitudes de los destellos

difractados se localizan con el contador C. La muestra, el origen de rayos X y el contador están en una misma superficie.

El contador se coloca en una posición que pueda rotar alrededor del eje O, y la localización angular, dependiendo de 2θ , se establece mediante un tamaño graduado. La muestra y el contador se enlazan mecánicamente de manera que un giro θ de la muestra figure una rotación 2θ del contador, lo cual consolida el sustento de los ángulos que inciden y se difractan.

En el camino del haz se insertan calibradores para definirlo y orientarlo. El empleo de un filtro confirma un haz casi monocromático.

El contador se impulsa a una rapidez angular continua y la energía del haz difractado (controlada por el contador) se examina en función de 2θ . El ángulo 2θ es el llamado ángulo de difracción y se halla en la práctica. La figura 6 es un espectro de difracción de una porción de plomo en polvo.

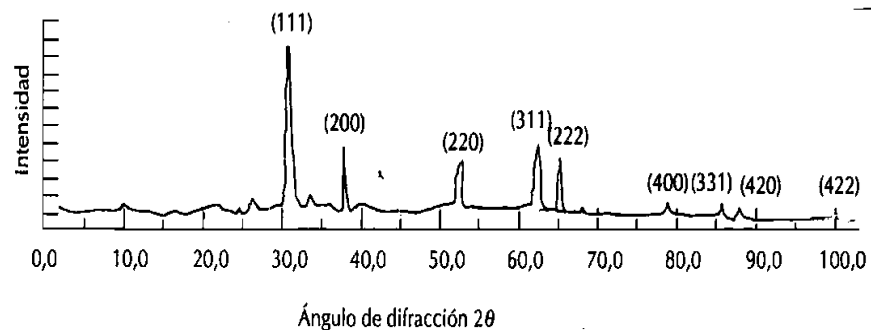


Figura 6: Espectro de difracción del plomo pulverizado
Fuente: Callister (2016)

Las cúspides de elevada intensidad se manifiestan cuando algún grupo de superficies cristalográficas satisface el requisito de difracción de Bragg. Estas cúspides de la figura conciernen a índices de planos.

Se han proyectado otros métodos de polvos en las cuales, en vez de usar el contador, la intensidad y la posición del haz difractado se examinan en una lámina fotográfica.

Una de las más importantes utilidades de la difracción de rayos X, es la definición de configuraciones cristalinas. El volumen y forma de la celdilla unidad se derivan de los puntos angulares de las cúspides de difracción, y la ordenación de los átomos en la celdilla se deriva de la energía relativa de estas cúspides (Callister, 2016).

Cálculo de tamaño del cristalito: En el estudio del volumen de cristalito es necesario considerar que las muestras de compuestos cristalinos, tales como aislantes, semiconductores y metales, no siempre contienen un solo cristal, sino que habitualmente están constituidos por un grupo o cúmulo de pequeños cristales con variada orientación, distantes entre sí por barreras o límites de grano. Tanto el tamaño como el número y dirección de los cristales constituyen un gránulo, y si los gránulos son de gran tamaño o limitados, direccionados o no, repercute en algunas características del compuesto; como

en el caso de la potencia y solidez de un compuesto metálico o aleación que están relacionados mediante una disminución del volumen de cristalito.

Los tamaños del cristalito serán calculados con la formulación de Scherrer, el cual plantea que el tamaño de gránulo es proporcionalmente inverso a la amplitud promedio de la cúspide máxima de difracción y al coseno del ángulo de la cúspide máxima. Este resultado se determinó con las cifras halladas de los patrones de difracción de rayos X.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [5]$$

En la cual:

- D: es el volumen promedio del cristal,
- K: es una variable adimensional aproximada a 1,
- λ : es la distancia de onda de rayos X,
- β : es el ancho a la altura promedio máxima del pico de difracción (FWHM: Full Width at Half Maximum) y,
- θ : es el ángulo de Bragg (Ochoa, 2016).

Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es un proceso el cual hace posible entender una forma y determinado volumen de gránulos de algunos compuestos, de igual manera la contabilización de los componentes testigos. Este procedimiento permite también calcular la clase de dependencia que tiene sobre los compuestos la clase de síntesis, para así entender de alguna manera el mecanismo sobre los mismos (Ochoa, 2016).

Se fundamenta en el origen de la microscopia óptica la cual se reemplaza el rayo de luz por un rayo de electrones. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, una resolución muy superior en cualquier instrumento óptico (Ysalas, 2018).

Operación:

Se basa en dirigir un haz de electrones creado por un equipo termoiónico (comúnmente de hexaboruro de lantano o tungsteno) o un equipo que emite un campo FEG, de las siglas en inglés “Field Emission Gun”, efectuando un reconocimiento sobre el área de una muestra horizontalmente; este haz dona electrones primarios y secundarios particular de los componentes de la muestra como se muestra en la figura 8. El volumen de gránulo hallado se localiza altamente relacionado a la alta definición del ordenador usado. Uno de los beneficios del método de Microscopía electrónica de Barrido sobre el método

de Microscopía Electrónica de Transmisión, resulta en lo simple del procesado de las muestras, ya que no se requiere la claridad ante los electrones. Uno de los ámbitos de esta actividad más usados hoy en día, se destaca en la noción de los diferentes procedimientos de aplicación de las distorsiones de imagen y los márgenes de visión en la elaboración de figuras gracias a haces de electrones. En el presente caso la distorsión se dio gracias al impedimento de agrupar los electrones de segundo nivel en un lugar fijo, así esta figura final se produciría alternadamente. Los electrones de segundo nivel son el resultado cuando en un haz proyectado el electrón atraviesa junto al núcleo del átomo presente en la muestra, otorgando la fuerza suficiente a varios electrones internos para de la muestra ser arrojados. Dichos electrones arrojados son de energía muy pequeña (inferior a 5 eV), por tanto, para ser encontrados deben hallarse próximos al área de la muestra. Por otro lado, los electrones nuevamente diseminados son creados cuando un electrón del rayo emanado colisiona frontalmente contra la muestra en el centro de su átomo, siendo lanzado de manera contraria fuera de ésta. La fuerza de este fenómeno cambia de manera proporcional con el número atómico de la muestra (Mejía & Perez, 2014).

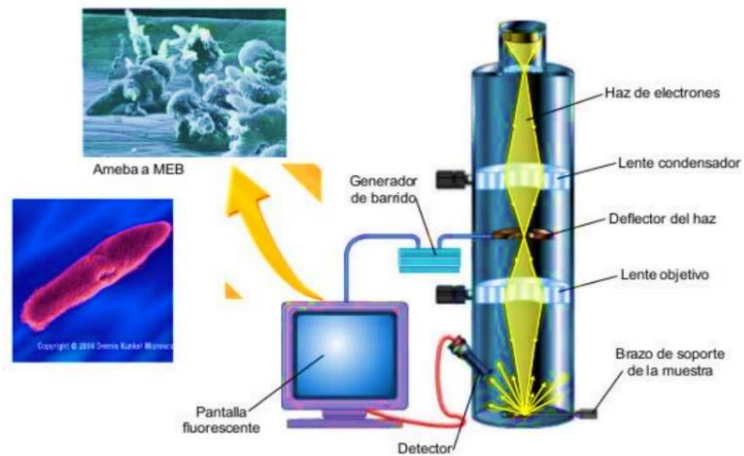


Figura 7: Microscopía electrónica de barrido
Fuente: Ysalas (2018)

Espectrofotometría

En esta técnica es utilizada la absorbancia de la propagación electromagnética en el área ultravioleta y visible del espectro. En este método es determinado el valor de brillo absorbido que depende de la dimensión de onda empleada y distribuye referencia cualitativa y cuantitativa sobre especies en disolución. La parte de luminosidad reflejada absorbida por una solución a una dimensión de onda está asociada con el ritmo óptico y con la concentración de la sustancia absorbente. Estas dos expresiones están unidas en la ley de Lambert-Beer.

Ley de Lambert-Beer

Representa el vínculo lineal entre la absorción y la concentración de una sustancia detallada por la siguiente expresión:

Ley de Lambert-Beer.

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \epsilon Cl \quad [6]$$

Donde ϵ es una constante llamada coeficiente de absorción molar y su número estará supeditado a la condición de la solución absorbente y de la dimensión de onda del rayo incidente, C es la concentración molar y l es el paso óptico. Para poder emplear la ley de Lambert-Beer primero se necesita elegir una dimensión de onda ya que A como ϵ cambian con ella. Para ello primero se consigue el espectro de absorción de la especie, que representa los números de absorbancia frente a la dimensión de onda plasmada en nanómetros (nm). Del espectro de absorción se elige el número de dimensión de onda para el cual la absorbancia está en un tope. Si bien la ley de Lambert-Beer muestra que a un modelo gráfico de la absorbancia frente a la concentración le compete una línea recta, esto sólo es apto para soluciones diluidas, por ello, no es pertinente usar la ecuación matemática directamente, sino elaborar en cada caso la línea de calibrado que acredite que la formulación de Lambert-Beer se ejecuta en ese

rango de composiciones en el que se ocupa. Esta línea se elabora cuantificándose la absorbancia de una cantidad de disoluciones de composición perfectamente renombrada.

Transmitancia y absorbancia: La transmitancia T de una mezcla es una parte de la iluminación reflejada que a una dimensión de onda es llevada hacia la mezcla, dicha relación está expresada por ecuación 7.

$$I = \frac{\textit{Intensidad de la radiancia transmitida}}{\textit{Intensidad de la radiancia incidente}} \quad [7]$$

La absorbancia es el procedimiento que pasa energía luminosa de un sector electromagnético y lo lleva a otras maneras de energía, esta expresión está dada por la ecuación 8.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad [8]$$

Donde I_0 es la magnitud de luz incidente, y I magnitud de luz transmitida.

La transmitancia y la absorbancia de una mezcla se determinan a través del espectrofotómetro, que emplea las cualidades de la luz, así como su relación con otros compuestos para hallar la singularidad y características de la luz. La luz de un foco es orientada gracias a un instrumento que clasifica y divide la luz de una definida longitud de onda y la hace entrar por un elemento encapsulado

en una celda. La magnitud de la luz que sale de la muestra es atrapada y relacionada con la magnitud de la luz incidente (Manjarres, 2019).

Espectroscopía ultravioleta visible

El cálculo de la energía de banda prohibida (E_g), que puede cuantificarse mediante su espectro de absorción, es de gran relevancia para especificar las cualidades ópticas de los compuestos, ya que con este método se encuentra la manera de absorber del compuesto, presente en el espectro electromagnético a emplear para activar los compuestos, siendo posible que esté dentro del espectro visible o el ultravioleta.

Mientras se da el contacto del rayo (haz) con la masa, se produce un fenómeno conocido como reflectancia difusa, provocando la aparición de rayos de energía los cuales viajan aleatoriamente, los cuales conforman, con el círculo de encuentro, un solo rayo. Este rayo, atraviesa un monocromador que filtrará la energía. Cada haz con su respectiva longitud de onda atraviesa un sensor que examina un indicador, transformándola en números de absorbancia. De esta manera se consigue un muestreo espectral en el margen de longitud de onda. Ya conseguidos los espectros de absorbancia, se calcula la longitud de onda de absorbancia mayor, extrapolando la pendiente del esquema de absorbancia (A) con el cruce de la longitud de onda (λ). (Ochoa, 2016). Para determinar la

energía de brecha prohibida se recurre al método de Tauc, el cual relaciona el coeficiente de absorción molar (α), de Lamber - Beer y la energía del fotón ($h\nu$) resultando así la expresión siguiente:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad [9]$$

Donde:

- h : es la constante de Plank, $6,63 \times 10^{-34}$ J-s,
- ν : es la frecuencia del fotón,
- B : es una constante
- E_g : es la energía de banda prohibida, eV (Choque, 2023).

2.3. Definición de términos

a. Nanomateriales:

Nanomaterial es un compuesto característico, secundario o fabricado que contiene libres a partículas originando un conglomerado y en el que la mitad o más de los gránulos en la granulometría numérica contengan uno o más tamaños externos en el rango de dimensiones desde 1 a 100 nanómetros.

Estos materiales nanométricos integran elementos nanométricos como partículas, fibras (varillas, tubos) y placas, como se muestra en la figura 8, así como sus configuraciones respectivas.

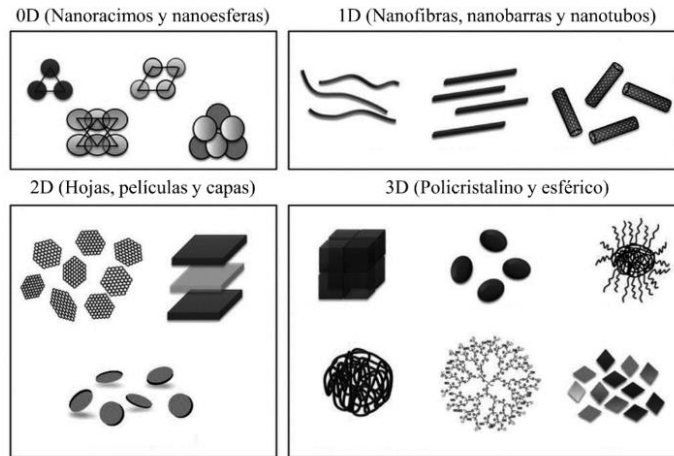


Figura 8: Variación de materiales nanométricos según su tamaño
Fuente: Calatayud (2017)

b. Nanopartículas:

Las partículas nanométricas comúnmente son llamadas partículas dispersas con una dimensión comprendida entre 1 y 100 nm, lo que difieren de los materiales nanométricos, el volumen de una dimensión externa está ajustada a 100 nm. Son agrupadas por distintas perspectivas:

- En cuanto a su procedencia si son propios (restos volcánicos, partículas desérticas y cósmicas) o antropogénicas.
- Según su dimensión: de 1 a 10 nm, de 10 a 100 nm y >100 nm.
- Por la formación química: compuestos inorgánicos, orgánicos o reino vivo como se ve en la Figura 9 (Calatayud, 2017).



Figura 9: Diferencia entre partículas nanométricas inorgánicas y orgánicas
Fuente: Calatayud (2017)

c. Estructuras Cristalinas:

Las leyes de cohesión y atracción presentes entre las partículas componentes de varios sólidos, ocasionan un ordenamiento moderado y proporcionado en área. Dichos sólidos son definidos como cristales. Un cristal es un material el cual cuenta con ajustes periódicos, así pues, en alguna fracción del cristal, toda molécula, ion o átomo cuenta con determinados contornos iguales los cuales se asocian con otros por simples procedimientos repetitivos (simetría). Es posible que un cristal sea ilustrado por un incontable grupo de zonas con materia ordenados uniformemente en ese ámbito. Existen solamente siete configuraciones entre las cantidades de las variables de la estructura para un cristal.

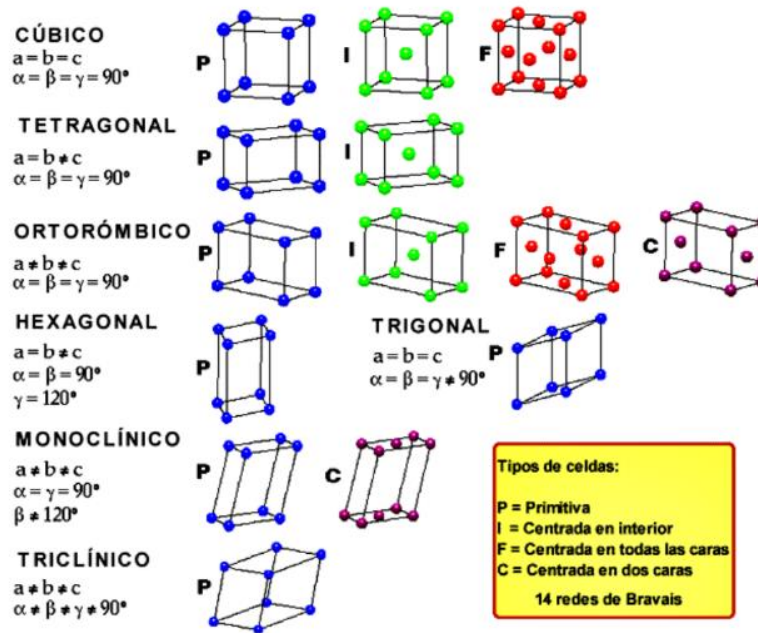


Figura 10: Redes tridimensionales acordes con cualidades simétricas de sistemas cristalinos

Fuente: Mejía & Perez (2014)

d. Colorante

El color es una cualidad de la materia que está muy vinculada con el espectro de la luz y por eso; puede contarse físicamente en términos de energía radiante o intensidad, y por su longitud de onda. Nuestra vista podría apreciarla sólo en casos que su energía se ajuste a una longitud de onda de entre 380 y 780 nanómetros; bajo ese concepto se define al color como “la fracción de energía luminosa que el humano percibe con sensaciones visuales que se forman por la incitación de la retina del ojo” (Ysalas, 2018).

Un colorante es una sustancia que le otorga un color regularmente estable a una superficie (textiles, papel, cuero, plástico o alimento) debido a su aplicación. Un colorante se puede añadir en solución y deben ser afines para quedarse con el sustrato. Los colorantes generalmente se solubilizan en el campo en que son destinados. El color se relaciona con series de cromóforos, los cuales le otorgan luminosidad a moléculas pintadas, las cuales asimilan luminosidad en el margen establecido por longitud de onda. Los grupos auxocrómicos, que están unidos al cromóforo, alteran la atracción de éste para absorber la luz (Mejía & Perez, 2014).

La ordenación más amplia de los colorantes con respecto a su procedencia podría ser de fuentes naturales o artificiales. Las pinturas sintéticas son muy empleadas en la industria textil, farmacéuticas, papeleras, cosméticas y alimentarias. Cerca de diez mil tintes son utilizados en el campo industrial, donde se fabrican regularmente 0,7 millones de toneladas anualmente las cuales son tipo azo, el 70%.

Un gran número de tintes son altamente estables en agua a causa de su solubilidad, así como a su oposición y degeneración, la cual está afianzada gracias a lo enredada de su configuración. Estos tintes provocan un severo tema de polución, ya que con métodos tradicionales o tratamientos

biológicos, no pueden ser desintegrados en sustancias menos dañinas y, en circunstancias producir materiales más contaminantes que los originales.

Los colorantes no biodegradables se nombran sustancias recalcitrantes, xenobióticos, de origen sintético en su mayoría (Mejía & Perez, 2014).

e. Azul de metileno

El azul de metileno o también llamado cloruro de metiltionina o cloruro de 3,7-bis[dimetilamina]-fanazationio es un tinte catiónico básico muy conocido y el más empleado en la textilería industrial. Es una pintura orgánica específicamente tenaz a variados procesos muy empleados.

El azul de metileno cuenta con un peso molecular de 373,9 g/mol, lo que concierne al clorhidrato de azul de metileno con 3 moléculas de agua como lo presenta su expresión química $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$. La naturaleza catiónica de su molécula corresponde a las cargas positivas del nitrógeno que esta presenta. Además, el azul de metileno integra un conjunto de pinturas denominado fotosensibilizador, puesto que a la luz visible (intervalo de 585 a 670 nanómetros) altera la red de fenotiazina a una condición de ramificación libre o triplete (Meléndez & Navarro, 2019).

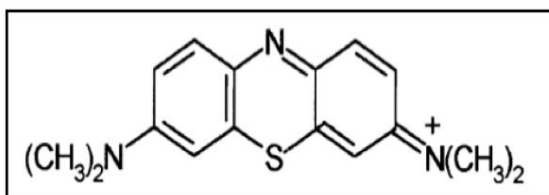


Figura 11: Estructura química del azul de metileno
Fuente: Meléndez & Navarro (2019)

f. Anaranjado de metilo:

El anaranjado de metilo es un tinte químico azoderivado con propiedades de ácido débil, el cual altera de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4. La denominación al reactivo químico de esta pintura es sal sódica de ácido sulfónico de 4 Dimetilaminoazobenceno. La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327,34 g/mol. En la actualidad se registran muchas aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido al 5 % (Ramírez et al., 2015).

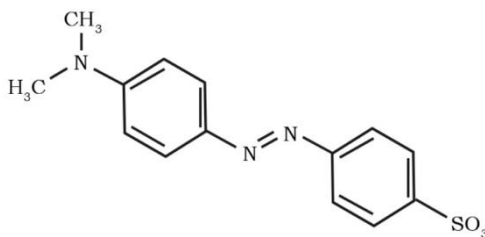


Figura 12: Estructura del naranja de metilo
Fuente: Ramírez et al. (2015)

g. Rodamina B

La rodamina B (RhB), es un tinte catiónico del tipo de los xantenos, con gran capacidad para disolverse en agua, así como para ser usado en pinturas textiles y en el campo alimentario. Es conocido también como trazador fluorescente y marcador biológico. Gracias a su amplia utilización, su proceso de descomposición ha sido estudiado previamente, conociéndose sus productos finales (Jiménez, 2013).

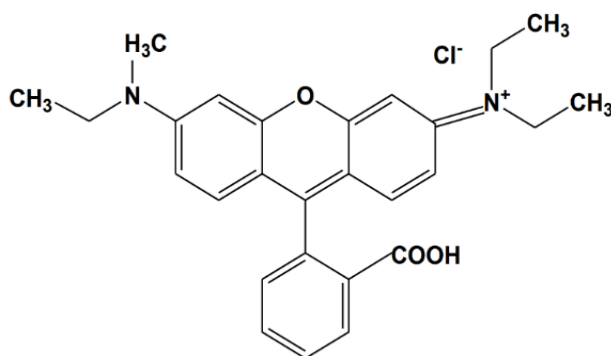


Figura 13: Estructura química de la Rodamina B
Fuente: Jiménez (2013)

h. Dopado:

En los semiconductores se encuentra un mecanismo llamado dopaje, que viene del inglés "doping" el cual trata de añadir impurezas a un compuesto semiconductor con el objetivo de alterar sus propiedades electrónicas. Estas impurezas deben de estar homogéneamente dispuestas en

la estructura cristalina del compuesto, y deben cambiarse lugares atómicos del reactivo base, para así determinar directamente en el perfil electrónico del material (Mizquez, 2013).

i. Lantano:

Las tierras raras, llamadas lantánidos, son los elementos de transición interna de la tabla periódica con números atómicos del 57 al 71. La definición Lantánidos es debido a que, desde el cerio, los 14 electrones 4f se agregan paulatinamente al sistema electrónico del lantano.

Las tierras extrañas, han sido reconocidas como los activadores del fenómeno de luminiscencia con mayor potencial para obtener una emisión en la región visible del espectro electromagnético para poder reducir la brecha de banda prohibida, E_g y beneficiarse de la capacidad de la luz visible y además incrementar la cantidad de huecos (h^+) e impedir la reagrupación del par electrón-hueco (De la Cruz, 2013).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. Tipo y diseño de la investigación

La estrategia de trabajo cumple con la condición de una investigación de tipo experimental. Para precisar la ubicación de esta investigación, se clasificará mediante un tipo de diseño: Es prospectivo, transversal y experimental.

El presente estudio justifica con ensayos experimentales donde existe una relación del tipo causa y efecto. Se investigó el impacto producido al controlar dos factores, sobre un factor de respuesta. El diseño experimental utilizado admite insertar ciertas variables de estudio manipuladas, para dirigir el crecimiento o reducción de esas variables y el impacto en su comportamiento.

3.2. Población y muestra

La población estará integrada por todas las muestras sintetizadas las cuales serán evaluadas en la degradación de colorantes mediante fotocátalisis. Las muestras serán tomadas de acuerdo con las variables de estudio tales como la concentración del dopante, y el tipo de colorante.

3.3. Operacionalización de variables

En la tabla 1 se presenta la operacionalización de las variables.

Tabla 1
Variables del proceso

Variable dependiente	Dimensión	Indicador
Eficiencia de fotodegradación de colorantes	Concentración de colorante	mg/l
Variables independientes	Dimensión	Indicador
Características físicas, químicas y mineralógicas de NiTiO ₃ puras y dopadas con La	Porcentaje de degradación	%

Fuente: Elaboración propia

3.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

3.4.1. Técnicas de recolección de datos

Las técnicas empleadas a caracterizar se realizarán de acuerdo con lo siguiente:

a. Caracterización óptica

Las cualidades ópticas de los compuestos fabricados serán estudiadas con espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa, dicha técnica permite determinar propiedades ópticas tales como:

- Curvas de absorción de los materiales
- Bandgap del material
- Espectros de absorción de los colorantes

b. Caracterización estructural

La microestructura de las nanopartículas será caracterizada mediante difracción de rayos X, dicha técnica permite determinar propiedades estructurales tales como:

- Parámetros de red.
- Tamaño de cristalito

c. Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica se realizará mediante Microscopia Electrónica de Barrido, para alcanzar los objetivos siguientes:

- Visualizar la morfología de las nanopartículas sintetizadas.
- Determinar tamaños de nanopartículas mediante microscopia electrónica de barrido de alta resolución y STEM.
- Determinar la composición de las nanopartículas y la distribución de los dopantes mediante EDS.
- Determinación y cuantificación de fases presentes en la muestra, entre otras propiedades que son de importancia para la investigación.

3.4.2. Equipos, materiales y reactivos

Equipamiento disponible

- Difractómetro de Rayos X (marca PANalytical, modelo Aeris Research)
- Espectrómetro Ultravioleta-Visible con reflectancia difusa (DRS) (marca Thermoscientific, modelo EVOLUTION 220)
- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, con reconocedor de Electrones secundarios, EDS, y STEM (Marca Thermoscientific, modelo QUATTRO S)
- Estufa Universal de Secado (Marca Binder)
- Horno Mufla (marca Protherm)
- Agitadores Manéticos (marca VELP y Kyntel)
- Centrifugadora (marca VWR)
- Equipo ultrasónico (marca sumphony TM)
- Balanza analítica (marca Sartorius)
- Lámpara UV (Marca OSRAM PURITEC de 9W)

Reactivos:

- Isopropóxido de titanio (205273-2.5L, LOT # SHBL3886, 97%, ALDRICH)

- Nitrato de níquel (II) hexahidratado (1.06721.1000 - 1kg, EMSURE® ACS, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Nitrato de lantano hexahidratado (1.05326.0100, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- 2 propanol (1.09634.25000, 2.5L - EMSURE® ACS Reag Ph Eur, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Ácido cítrico (8.18707.1000 – 1kg, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Azul de metileno (C.I. 52015) (1.59270.0100 – 100g Reag Ph Eur, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Anaranjado de metilo (1.01322.0025, ACS Reag Ph Eur, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Rodamina B (1.07599.0025, Merck KGaA, 64271Darmstadt)
- Agua destilada

Materiales:

- 2 tubos de cuarzo de grado espectroscópico
- 2 vasos de precipitado de 1l
- 2 vasos de precipitado de 250ml
- 6 vasos de precipitado de 50ml
- Probetas de 250 ml

- Pipetas digitales de 5ml
- 2 embudos
- 6 placas Petri
- 6 crisoles
- 2 microcucharas
- 1 mortero

3.5. Procesamiento y análisis de datos

Los espectros de absorción del material sintetizado, así como los espectros de absorción de los tintes serán realizados mediante software OriginLab.

Los datos hallados con el método de difracción de rayos X, serán analizadas mediante software científico Expert Highscore Plus V4.7. el cual contiene la base de datos Cristalográficos, el cual permitirá determinar la fase presente en las nanopartículas.

Las imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido lograrán encontrar la dimensión de gránulo, el cual será graficado en un diagrama con el programa OriginLab, para la enumeración y para determinar la magnitud de gránulos se utilizará el software ImageJ.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS

4.1.1. Espectros de difracción de rayos X:

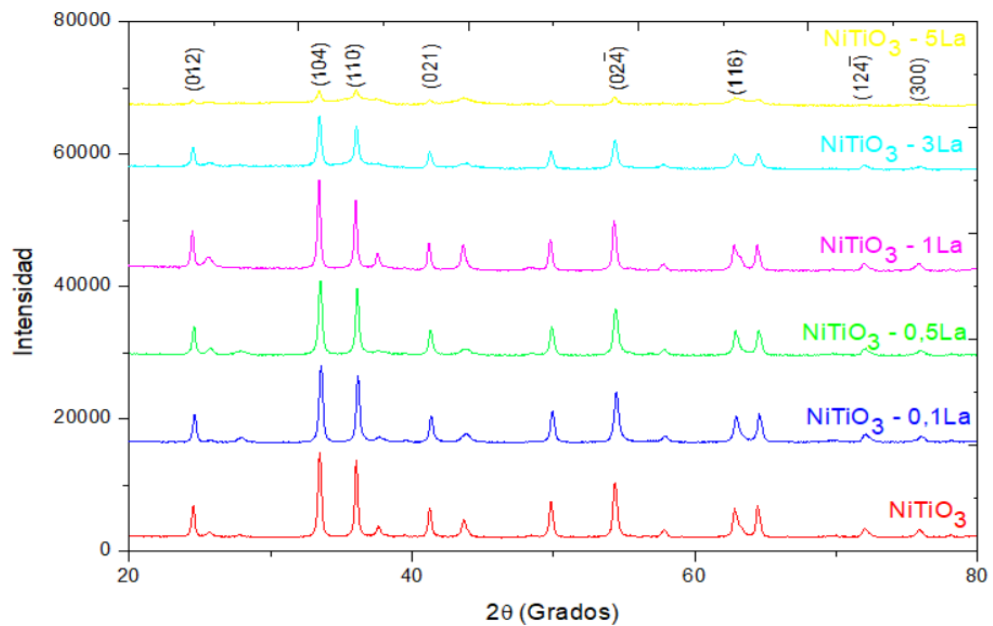


Figura 14: Patrón de difracción de rayos X de polvos de NiTiO_3 puros y dopados
Fuente: Elaboración propia

En la figura 14 mostramos los difractogramas de muestras sintetizadas que corresponde al NiTiO_3 puro y dopado con La a 0,1; 0,5; 1; 3 y 5 recocido a 600°C por 2 horas. Los patrones se indexaron usando la base de datos COD (Crystallographic open data) la estructura cristalina obtenida es romboédrica, con

grupo espacial R-3, y que corresponde al código de referencia 01-076-0334. Los principales picos de difracción identificados en 2θ 24,55°; 33,48°; 36,06°; 41,28°; 43,67°; 49,82°; 54,34°; 62,82°; 64,43° expresaron los siguientes planos (012), (104), (110), (021), (202), (024), (11-6), (12-4), (300) respectivamente.

Observamos que mientras se incrementa la concentración de La en las muestras de NiTiO₃ la intensidad de los picos va disminuyendo, debido a que el Lantano está inhibiendo el crecimiento de las partículas haciendo que éstas a su vez reduzcan el tamaño del cristalito a partir del NiTiO₃ – 1La; y del mismo modo se produce un desplazamiento debido a la configuración de su estructura inicial.

Tabla 2

Características estructurales y cristalográficas, para determinar el tamaño de cristalito de NiTiO₃ puro y dopados con La

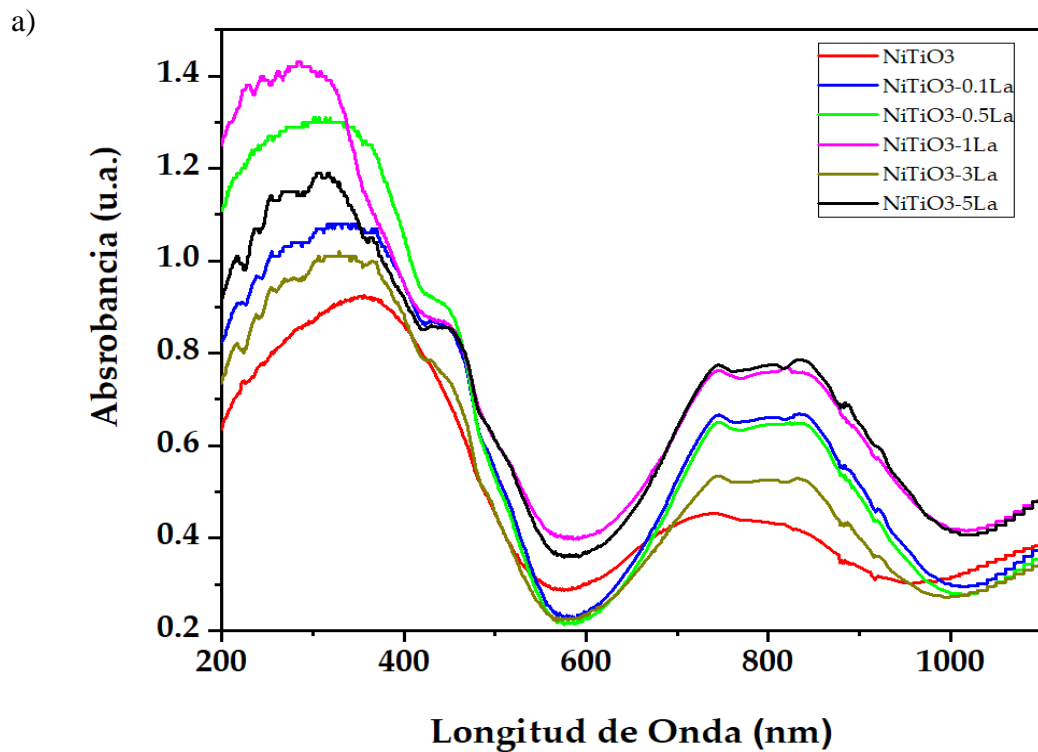
Muestra	k	λ	β	sen θ	Tamaño (nm)
NiTiO ₃			0,0050	0,29	28,51
NiTiO ₃ – 0,1La			0,0053	0,29	26,86
NiTiO ₃ – 0,5La			0,0052	0,29	27,50
NiTiO ₃ - 1La	0,89	1,54	0,0044	0,29	31,94
NiTiO ₃ - 3La			0,0049	0,29	28,94
NiTiO ₃ - 5La			0,0090	0,31	15,94

Fuente: Elaboración propia

En la tabla 2 se muestra el resultado de los valores empleados para obtener el tamaño del cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 5) en la cual se puede apreciar que el tamaño del cristalito disminuye según la cantidad de dopante en

pequeñas concentraciones, pero éste aumenta a mayor concentración a excepción del dopaje con 3% y 5% ($\text{NiTiO}_3 - 5\text{La}$) en la cual se aprecia una considerable reducción del cristalito hasta 15 nm de tamaño. Cabe resaltar que para determinar estos valores se tomó en cuenta el pico de mayor intensidad de cada difractograma.

4.1.2. Espectroscopía UV-visible



El último gráfico demuestra la capacidad de absorción de luz del fotocatalizador a medida que aumenta el dopado con La y no sólo en la región UV sino también en la región visible y, por lo tanto, aprueba su aplicabilidad en un amplio espectro.

El Bandgap (E_g) se calculó usando la relación de Tauc que luego dio los valores de ancho de banda prohibida indirecta ($n = 2$) del fotocatalizador con sus correspondientes dopados.

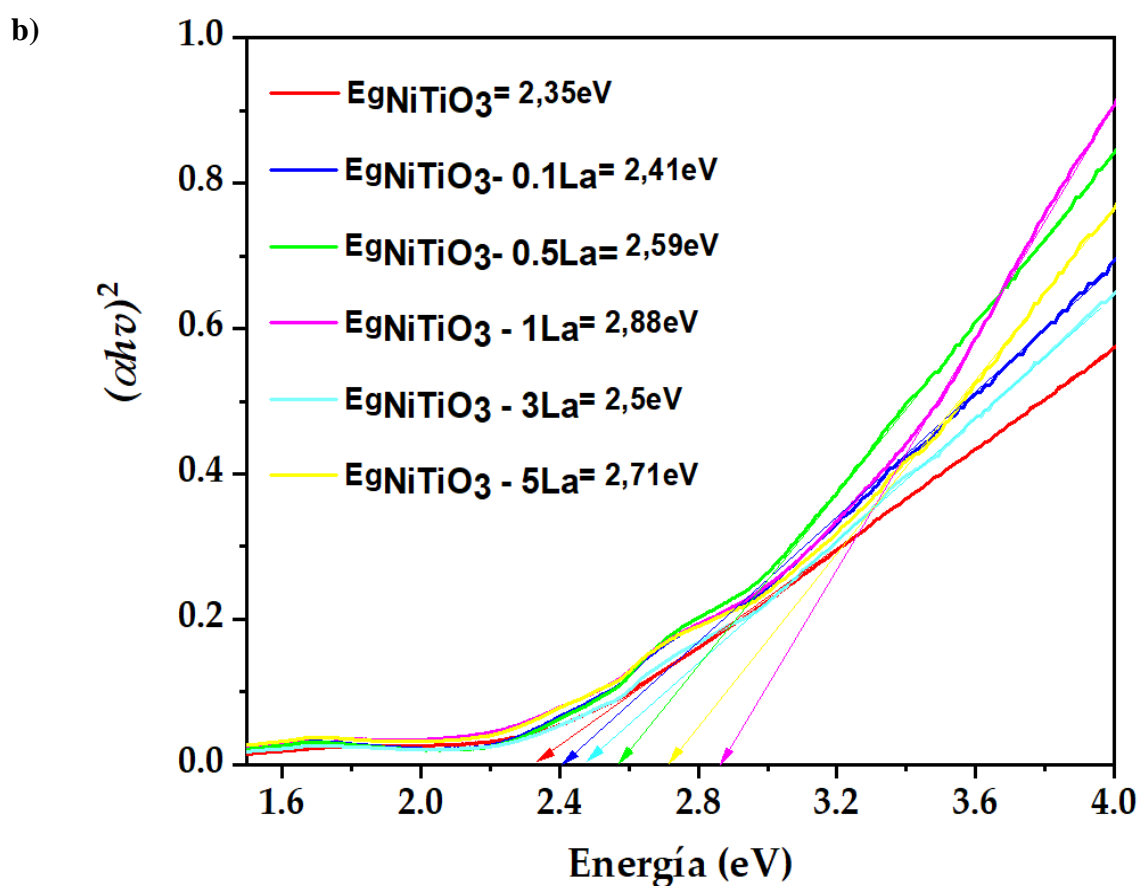


Figura 15: a) Espectros de absorción de muestras de NiTiO_3 puro y dopadas con La. b) Método de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida de polvos de NiTiO_3 puro y dopados
Fuente: Elaboración propia

Tabla 3Band gap de NiTiO₃ puro y dopado con La

Muestra	Band gap (eV)
NiTiO ₃	2,35
NiTiO ₃ – 0,1La	2,41
NiTiO ₃ – 0,5La	2,59
NiTiO ₃ - 1La	2,88
NiTiO ₃ - 3La	2,5
NiTiO ₃ - 5La	2,71

Fuente: Elaboración propia

4.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

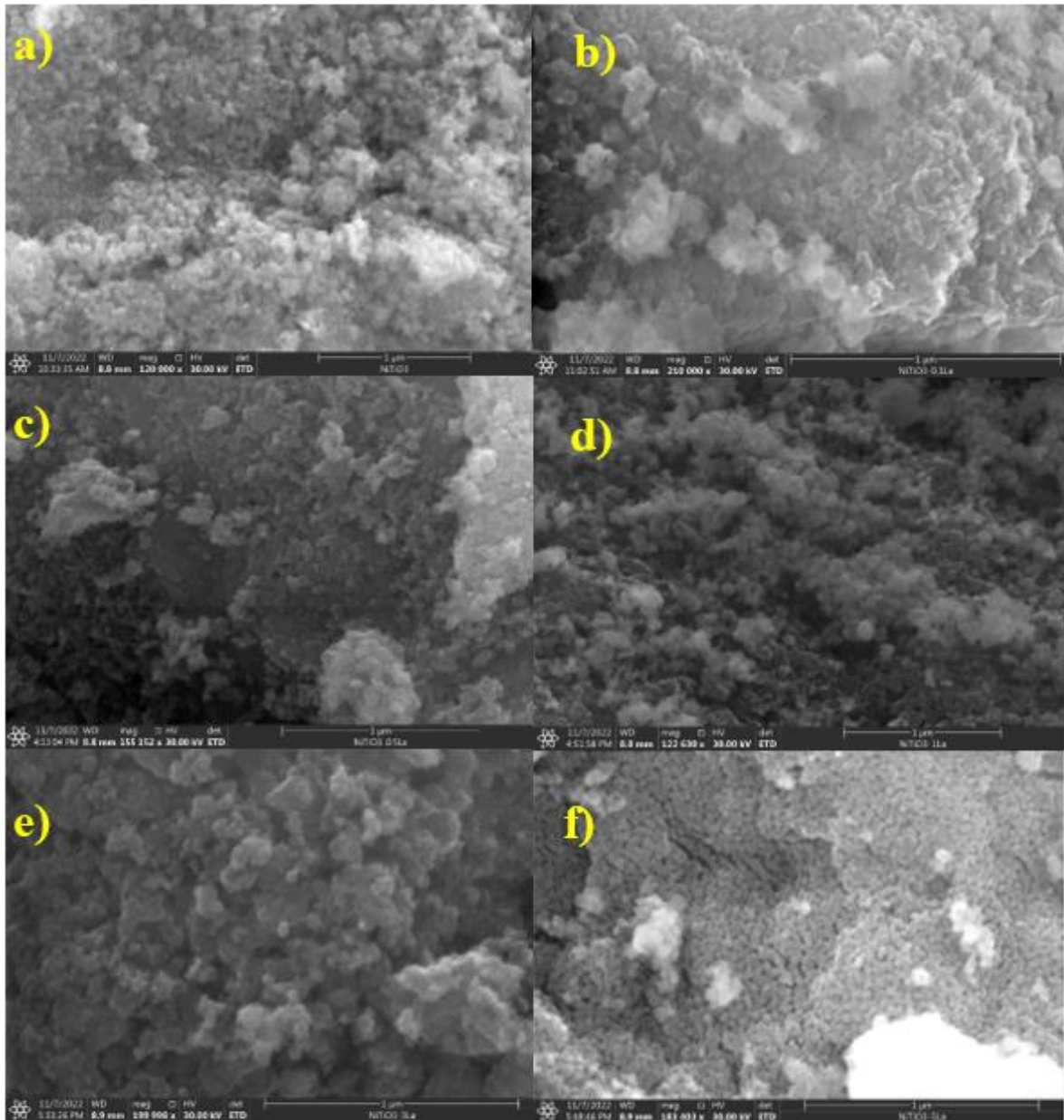


Figura 16: Microfotografías SEM de a) NiTiO₃, b) NiTiO₃-0.1La, c) NiTiO₃-0.5La, d) NiTiO₃-1La, e) NiTiO₃-3La y f) NiTiO₃-5La

Fuente: Elaboración propia

La figura 16 presenta la morfología de muestras de NiTiO₃ pura y dopadas con La empleando análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). Las micrográficas dan a conocer un tamaño y forma de partícula no uniforme. En la tabla 4 se da a conocer el tamaño promedio de cada muestra.

Como se observa los resultados guardan relación con los resultados de difracción de rayos X, ya que presentan la misma tendencia que el tamaño del cristalito.

Tabla 4

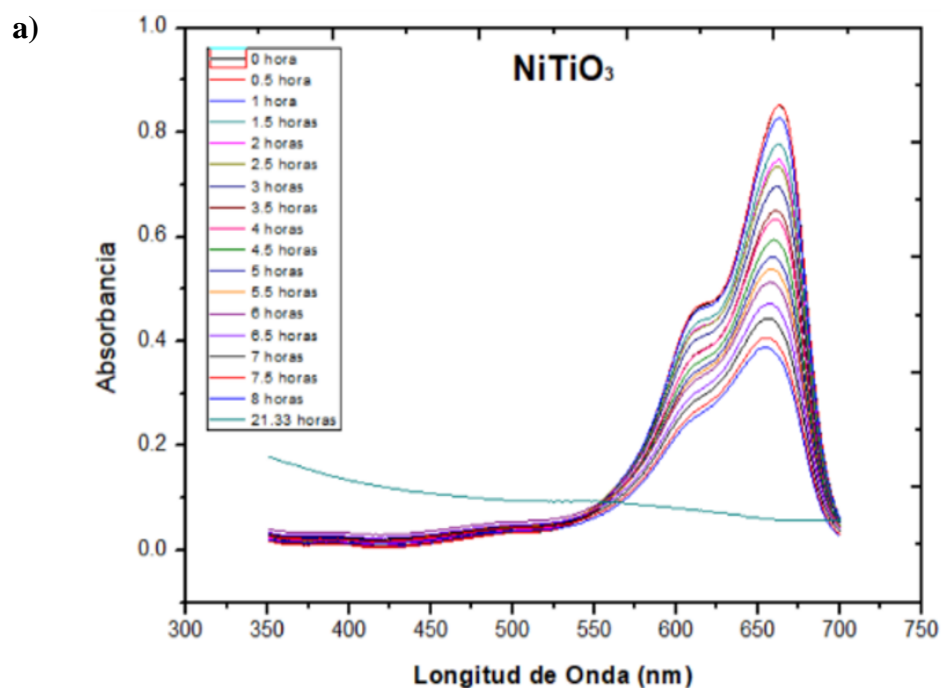
Tamaño de partícula promedio de NiTiO₃ puro y dopados

Muestra	Tamaño de partícula (nm)
NiTiO ₃	55,04
NiTiO ₃ -0,1La	35,69
NiTiO ₃ -0,5La	53,12
NiTiO ₃ -1La	61,59
NiTiO ₃ -3La	55,87
NiTiO ₃ -5La	41,46

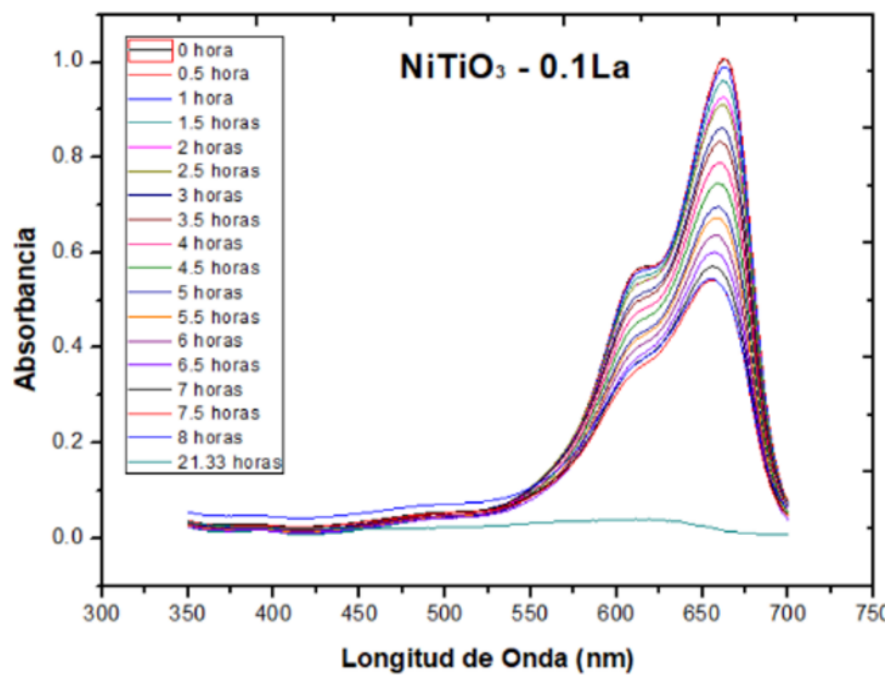
Fuente: Elaboración propia

4.1.4. Azul de Metileno

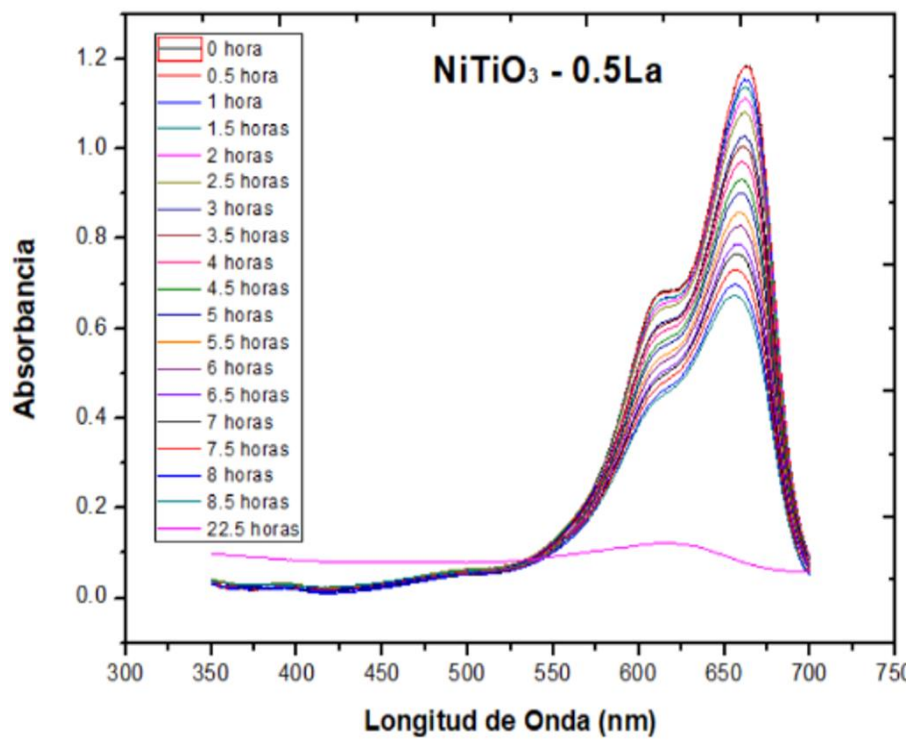
En la figura 17 se puede ver la banda representativa de absorción del azul de metileno, a un intervalo de longitud de onda entre 660 y 670 nm, la cual va disminuyendo gradualmente, y a medida que pasan las horas ocurre un movimiento de la misma hacia longitudes de onda menores, a partir de las 5 horas de irradiación aproximadamente.



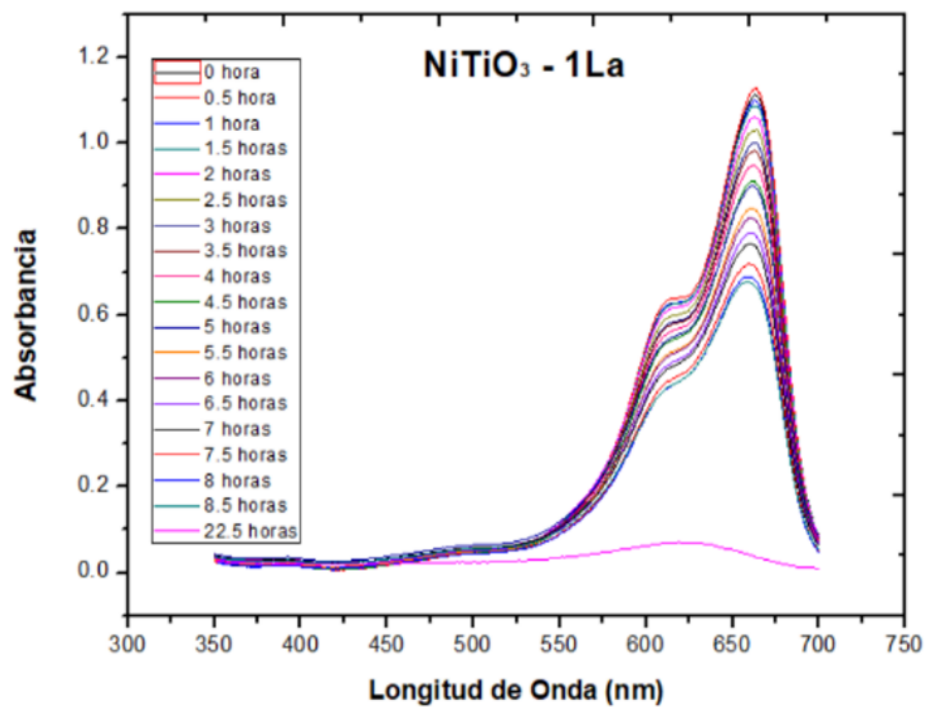
b)



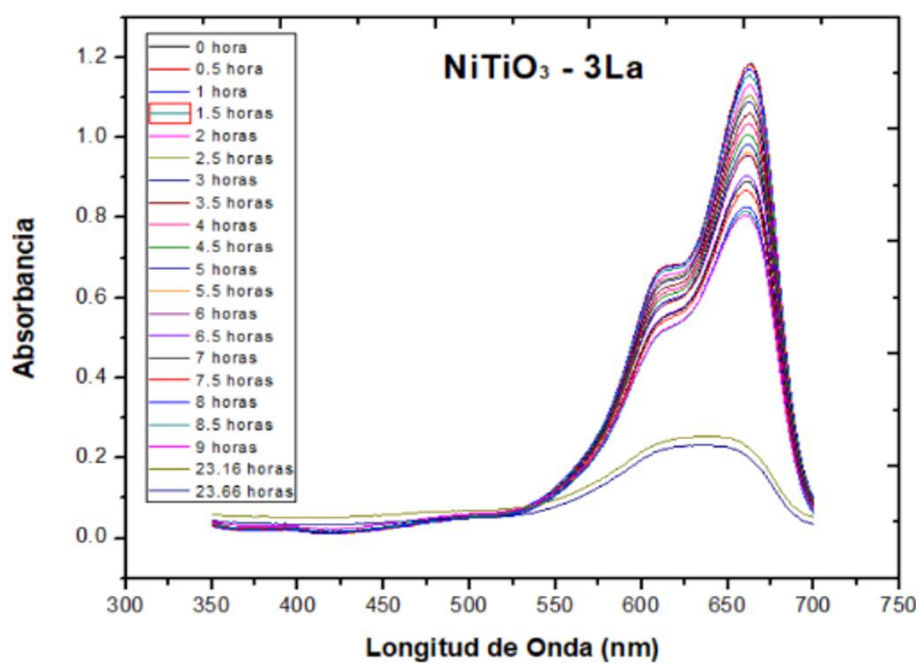
c)



d)



e)



f)

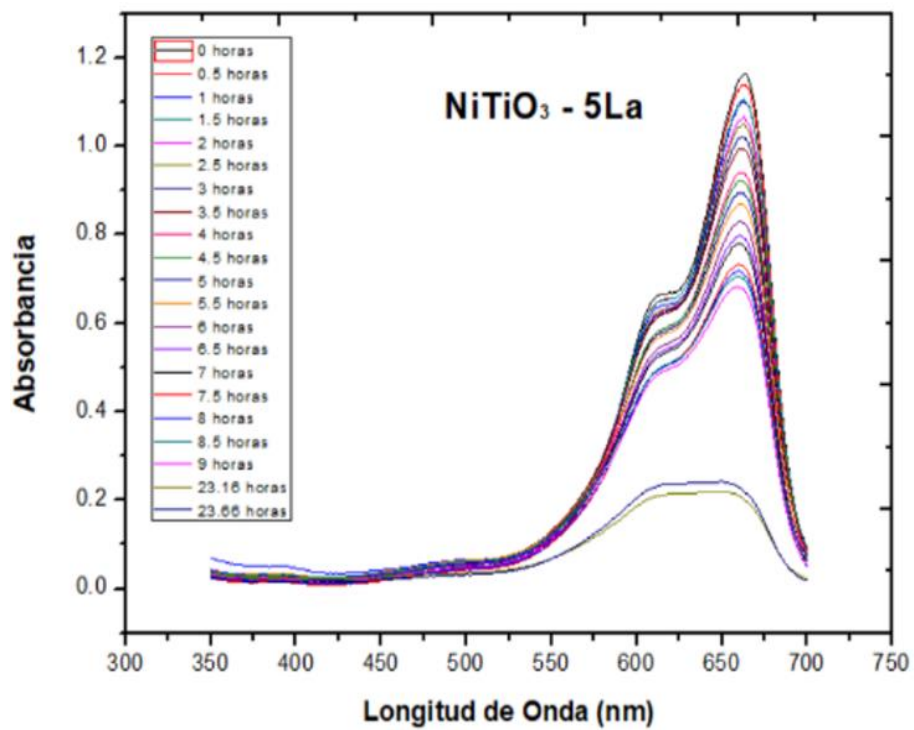


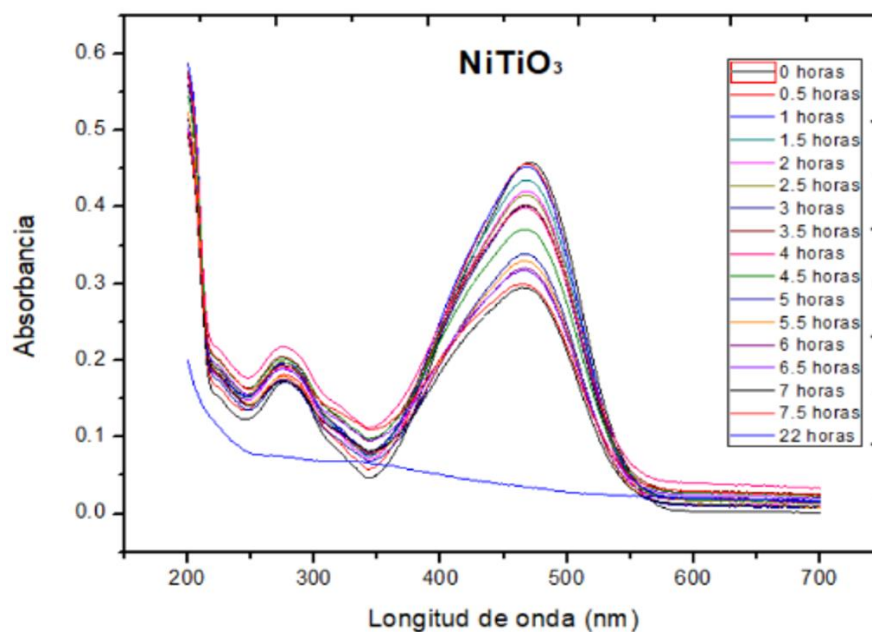
Figura 17: Espectros de absorbancia dependientes del tiempo de una solución de azul de metileno con a) NiTiO₃ puro, b) NiTiO₃ – 0,1% La, c) NiTiO₃ – 0,5% La, d) NiTiO₃ – 1% La, e) NiTiO₃ – 3% La y f) NiTiO₃ – 5% La

Fuente: Elaboración propia

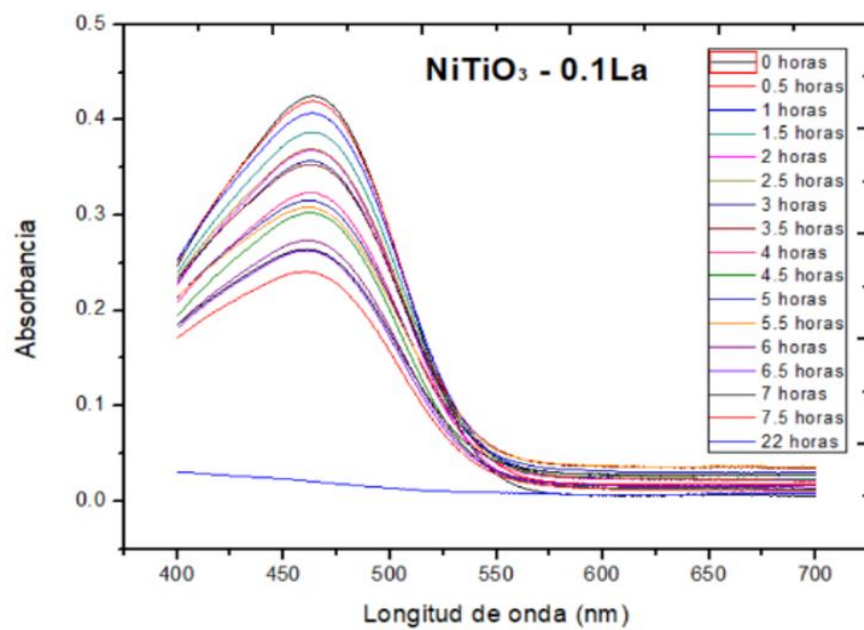
4.1.5. Anaranjado de metilo

En la figura 18 se puede ver la banda representativa de absorción del anaranjado de metilo, a una longitud de onda de 460 nm, la cual va disminuyendo gradualmente, y a medida que pasan las horas ocurre un movimiento de la misma hacia longitudes de onda menores, a partir de las 5 horas de irradiación aproximadamente.

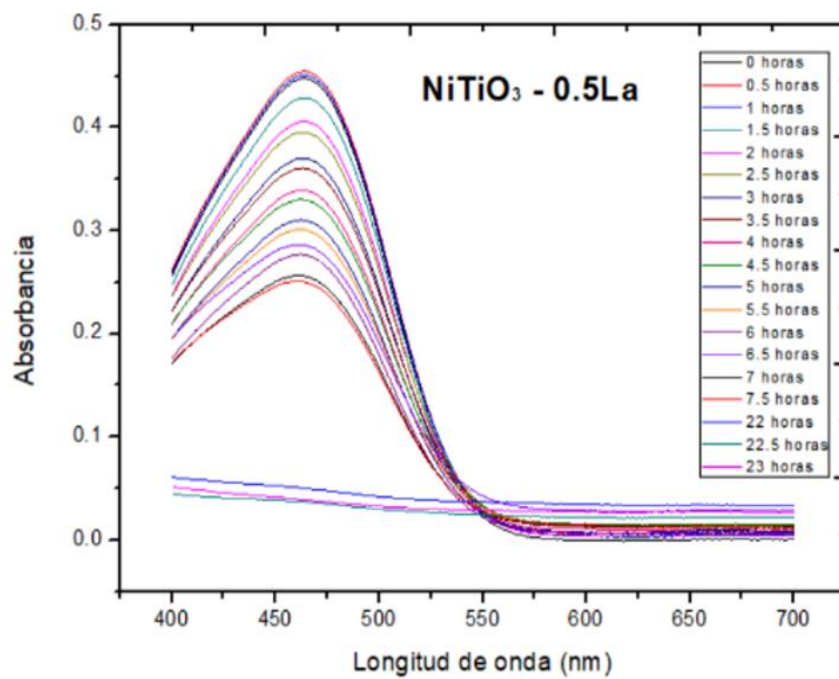
a)



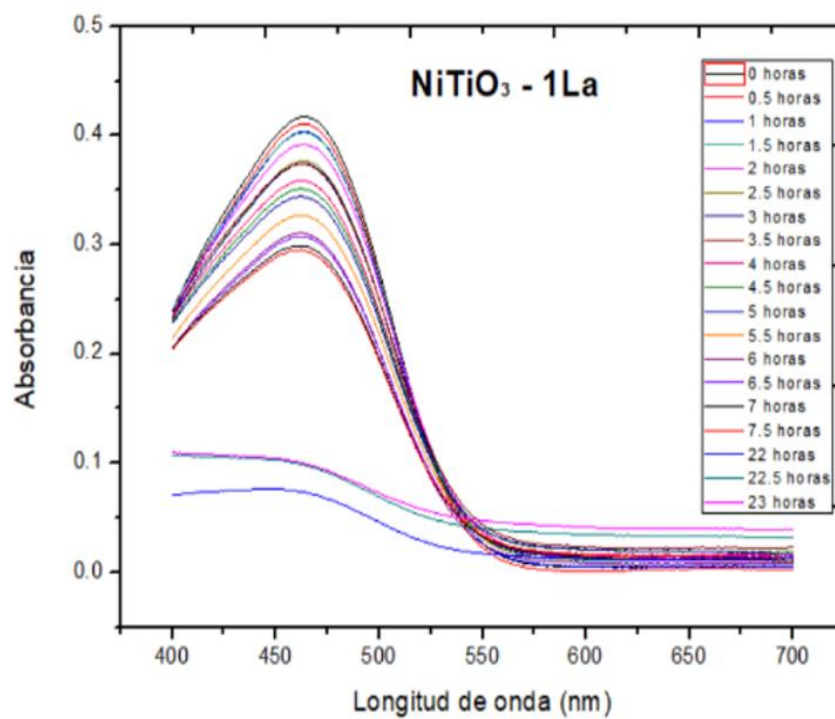
b)



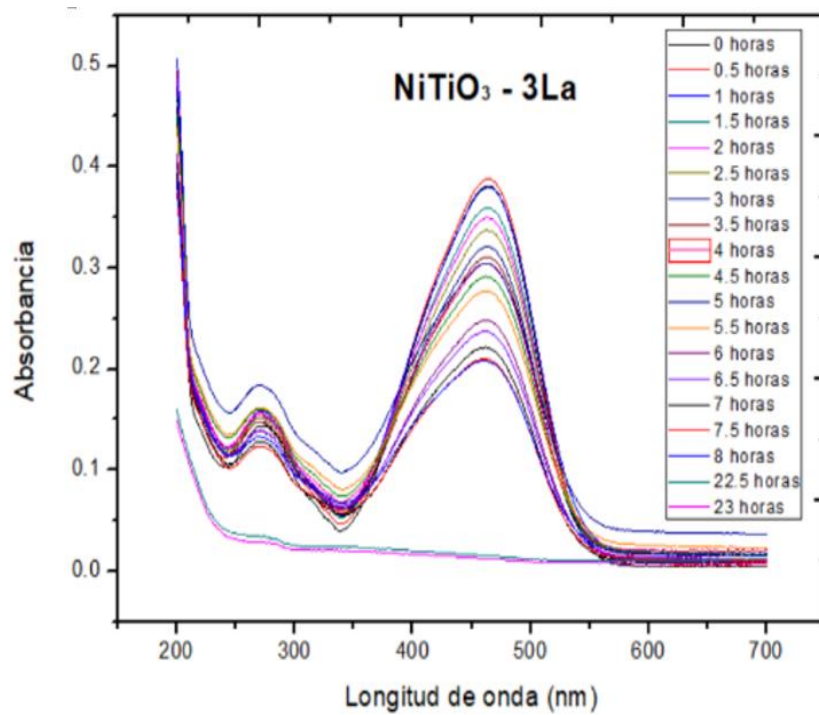
c)



d)



e)



f)

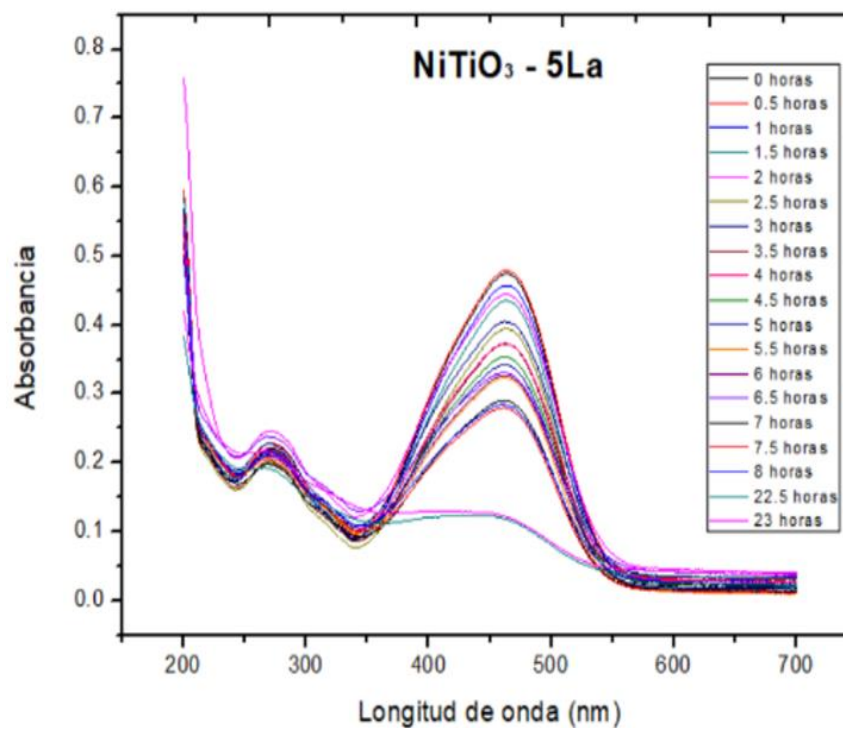


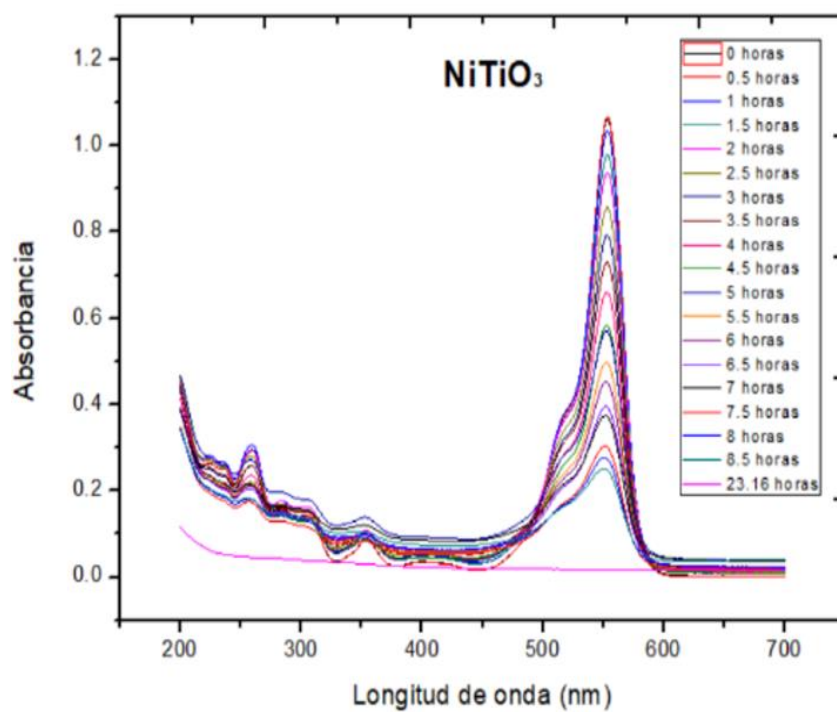
Figura 18: Espectros de absorción dependientes del tiempo de una solución de anaranjado de metilo con a) NiTiO_3 puro, b) $\text{NiTiO}_3 - 0,1\%$ La, c) $\text{NiTiO}_3 - 0,5\%$ La, d) $\text{NiTiO}_3 - 1\%$ La, e) $\text{NiTiO}_3 - 3\%$ La y f) $\text{NiTiO}_3 - 5\%$ La

Fuente: Elaboración propia

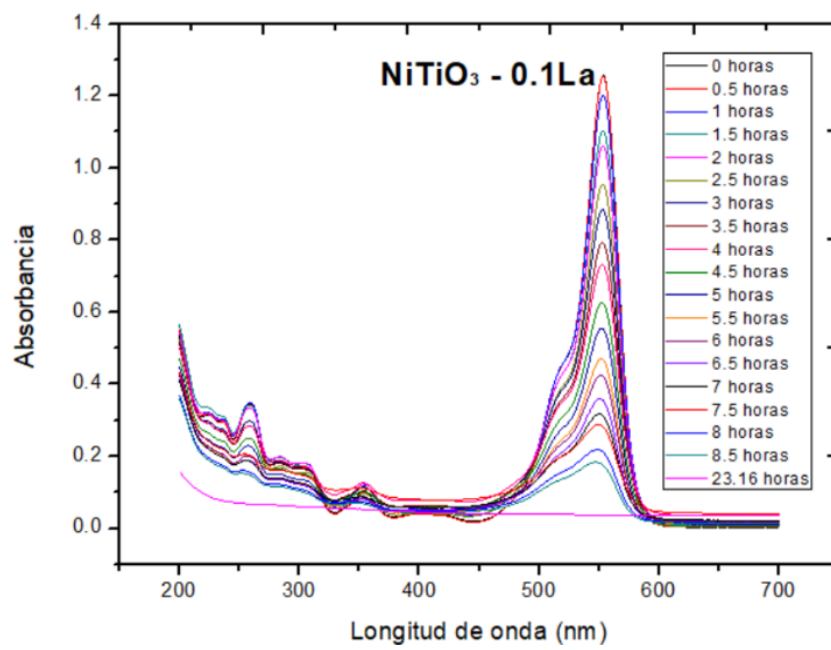
4.1.6. Rodamina B

En la figura 19 se puede ver la banda representativa de absorción de la Rodamina B, a una longitud de onda de 550 nm, la cual va disminuyendo gradualmente, y a medida que pasan las horas ocurre un movimiento de la misma hacia longitudes de onda menores, a partir de las 5 horas de irradiación aproximadamente.

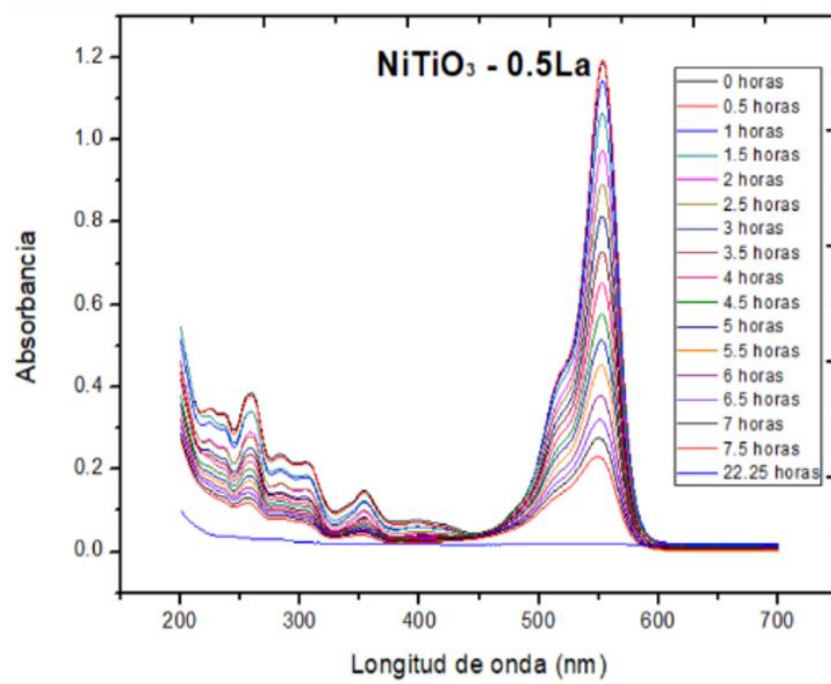
a)



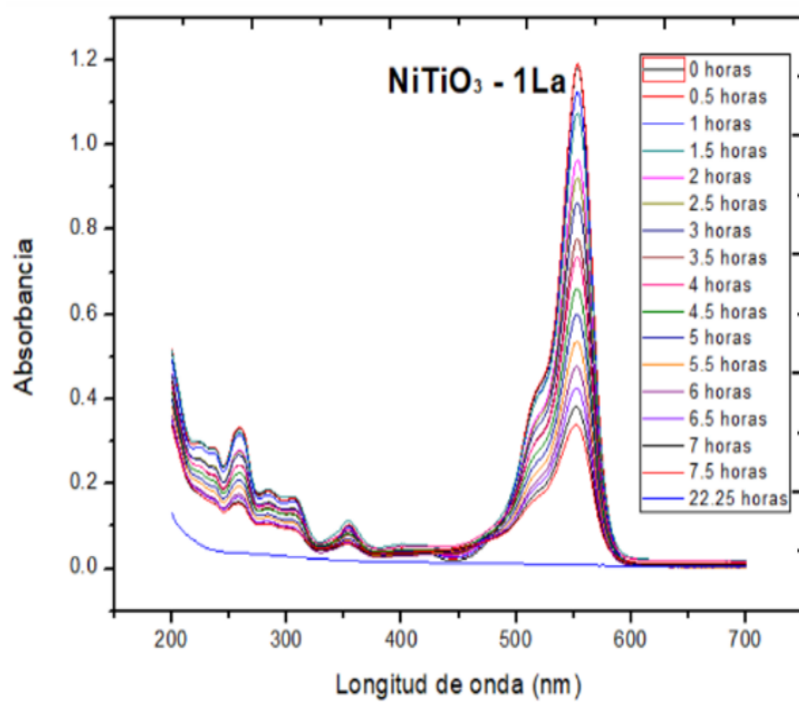
b)



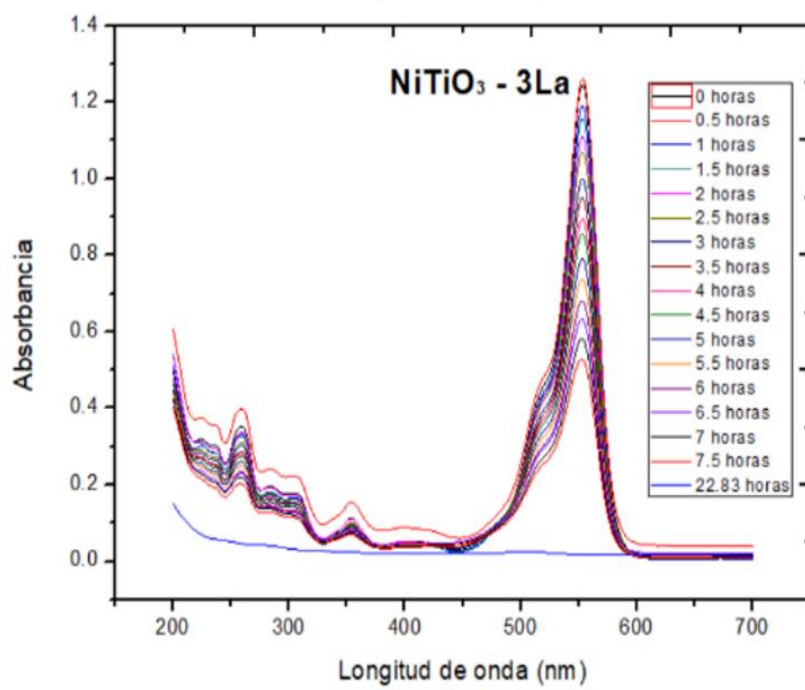
c)



d)



e)



f)

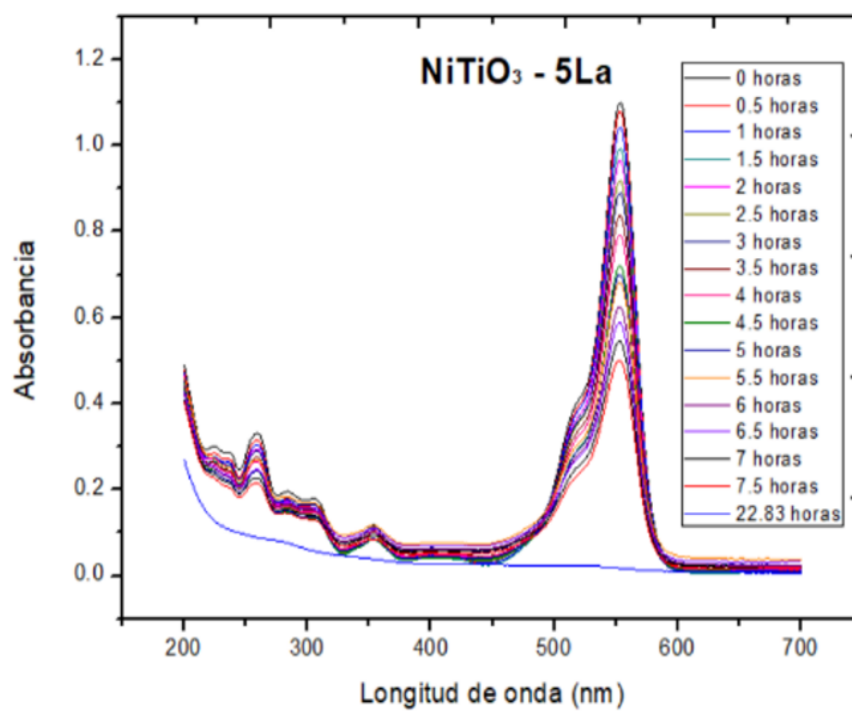


Figura 19: Espectros de absorbancia dependientes del tiempo de una solución de Rodamina B con a) NiTiO₃ puro, b) NiTiO₃ – 0,1% La, c) NiTiO₃ – 0,5% La, d) NiTiO₃ – 1% La, e) NiTiO₃ – 3% La y f) NiTiO₃ – 5% La

Fuente: Elaboración propia

4.1.7. Cinética de degradación del Azul de metileno

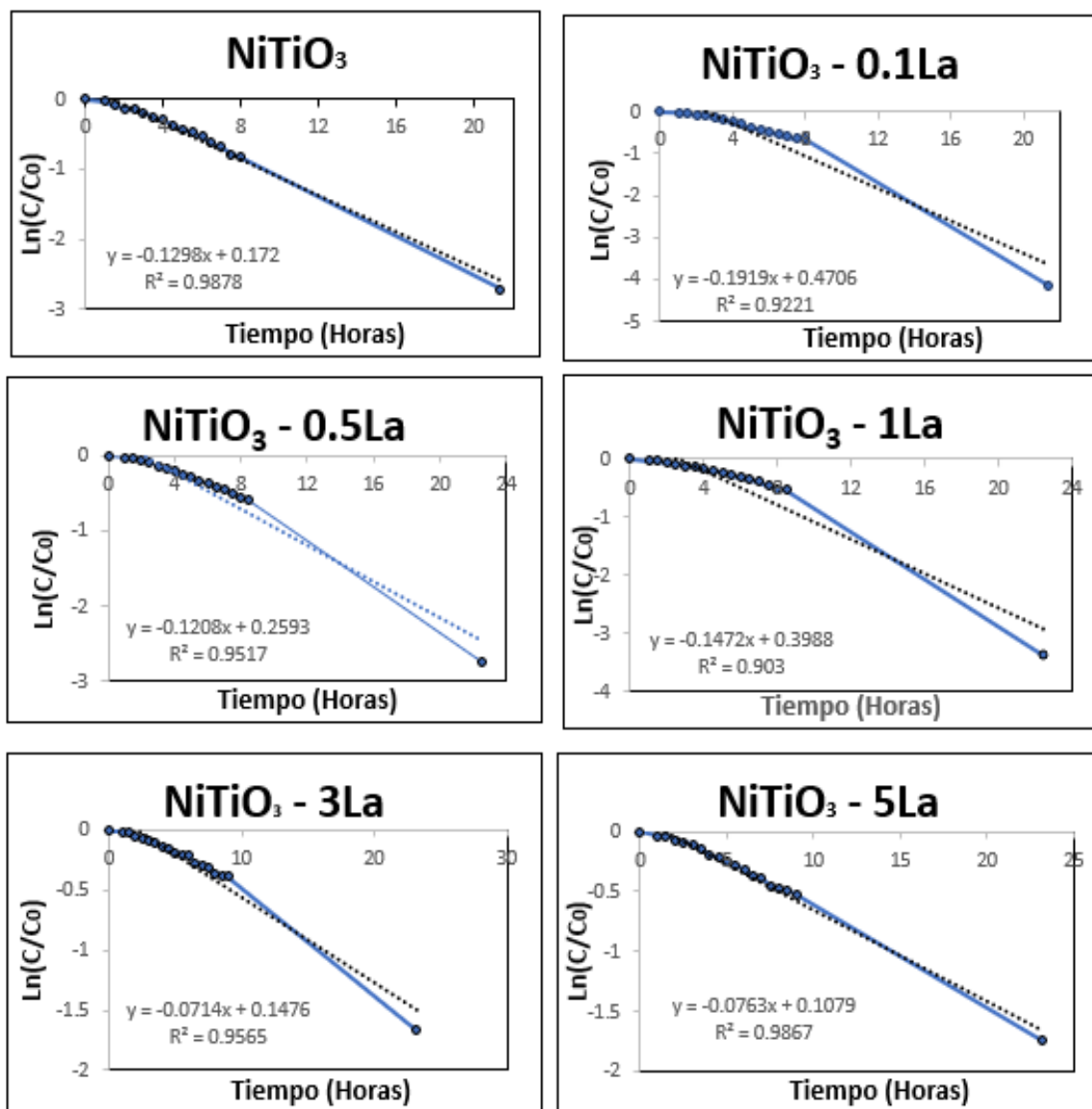


Figura 20: Cinética de degradación del NiTiO_3 dopado con Lantano en soluciones de azul de metileno
Fuente: Elaboración propia

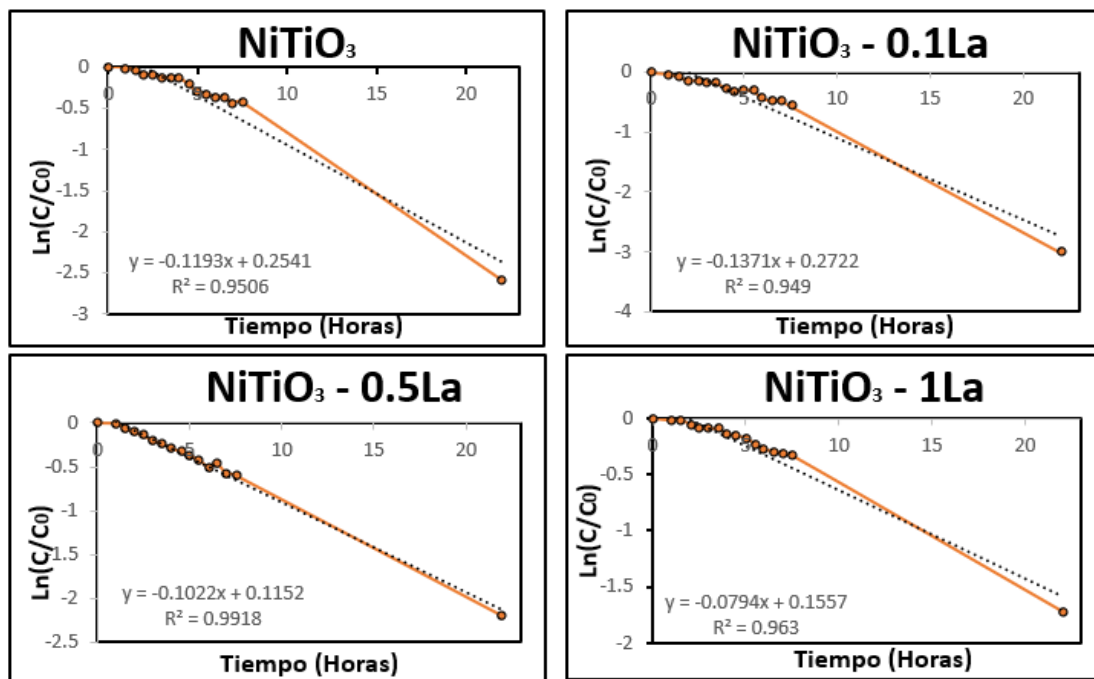
Tabla 5

Parámetros cinéticos del NiTiO₃ dopado con Lantano en soluciones de azul de metileno

Muestra	k	R ²
NiTiO ₃	0,1298	0,9878
NiTiO ₃ -0.1La	0,1919	0,9221
NiTiO ₃ -0.5La	0,1208	0,9517
NiTiO ₃ -1La	0,1472	0,903
NiTiO ₃ -3La	0,0714	0,9565
NiTiO ₃ -5La	0,0763	0,9867

Fuente: Elaboración propia

4.1.8. Cinética de degradación del Anaranjado de metilo



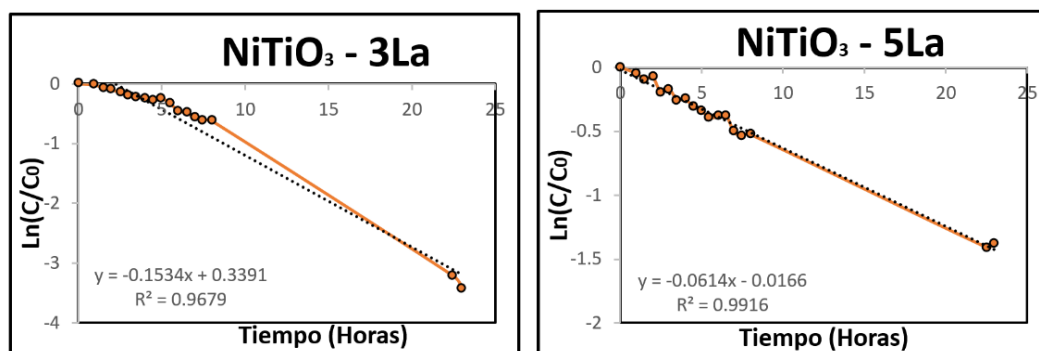


Figura 21: Cinética de degradación del NiTiO₃ dopado con Lantano en soluciones de anaranjado de metilo

Fuente: Elaboración propia

Tabla 6

Parámetros cinéticos del NiTiO₃ dopado con Lantano en soluciones de anaranjado de metilo

Muestra	k	R ²
NiTiO ₃	0,1193	0,9506
NiTiO ₃ -0,1La	0,1371	0,949
NiTiO ₃ -0,5La	0,1022	0,9918
NiTiO ₃ -1La	0,0794	0,963
NiTiO ₃ -3La	0,1534	0,9679
NiTiO ₃ -5La	0,0614	0,9916

Fuente: Elaboración propia

4.1.9. Cinética de degradación de la Rodamina B

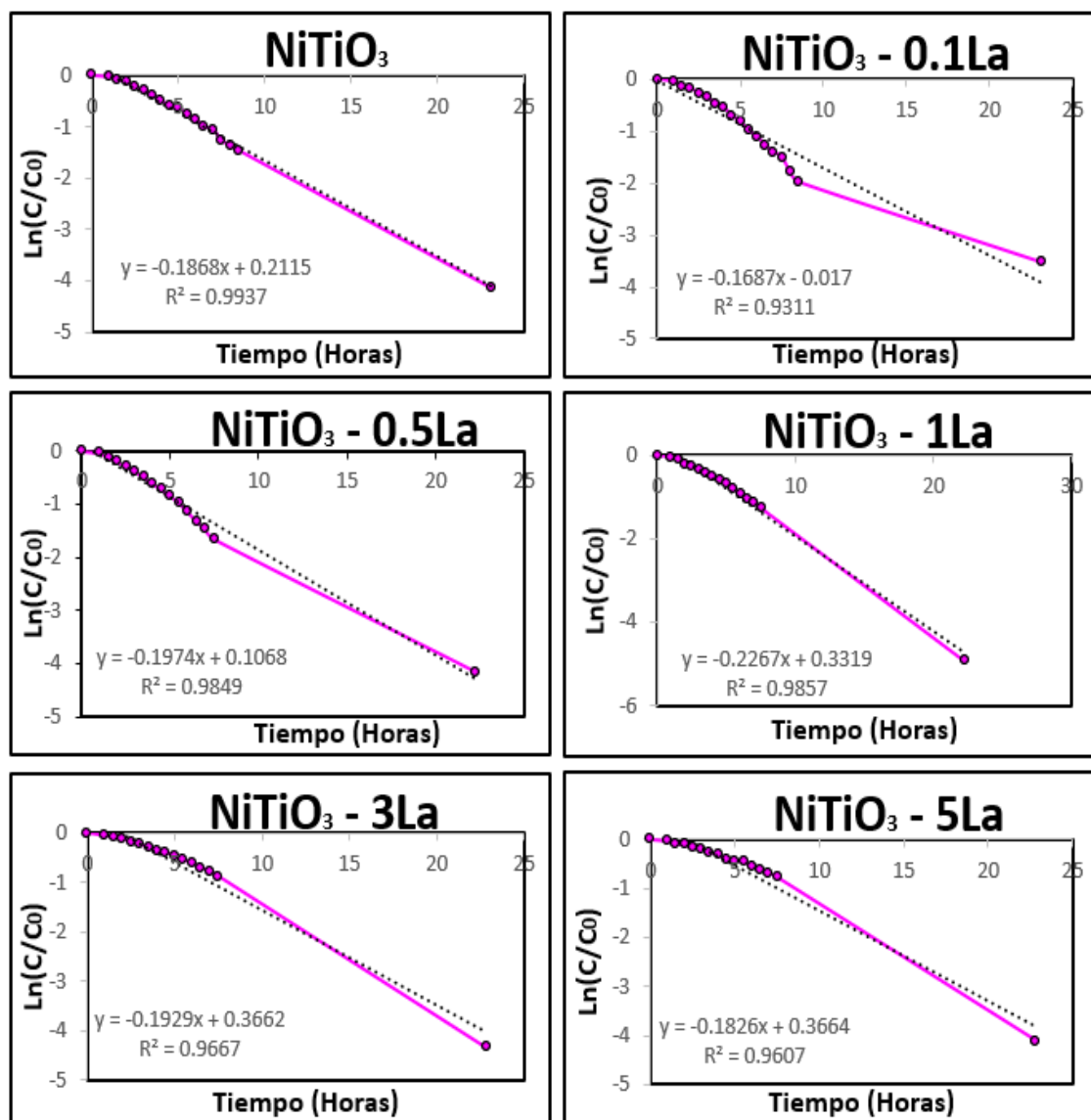


Figura 22: Cinética de degradación del NiTiO_3 dopado con Lantano en soluciones de rodamina B
Fuente: Elaboración propia

Tabla 7

Parámetros cinéticos del NiTiO₃ dopado con Lantano en soluciones de Rodamina B

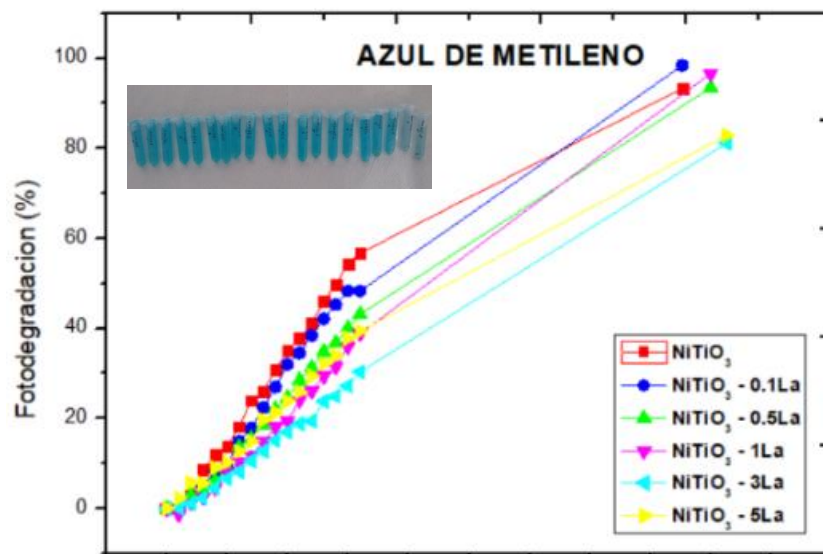
Muestra	k	R ²
NiTiO ₃	0,1868	0,9937
NiTiO ₃ -0.1La	0,1687	0,9311
NiTiO ₃ -0.5La	0,1974	0,9849
NiTiO ₃ -1La	0,2267	0,9857
NiTiO ₃ -3La	0,1929	0,9667
NiTiO ₃ -5La	0,1826	0,9607

Fuente: Elaboración propia

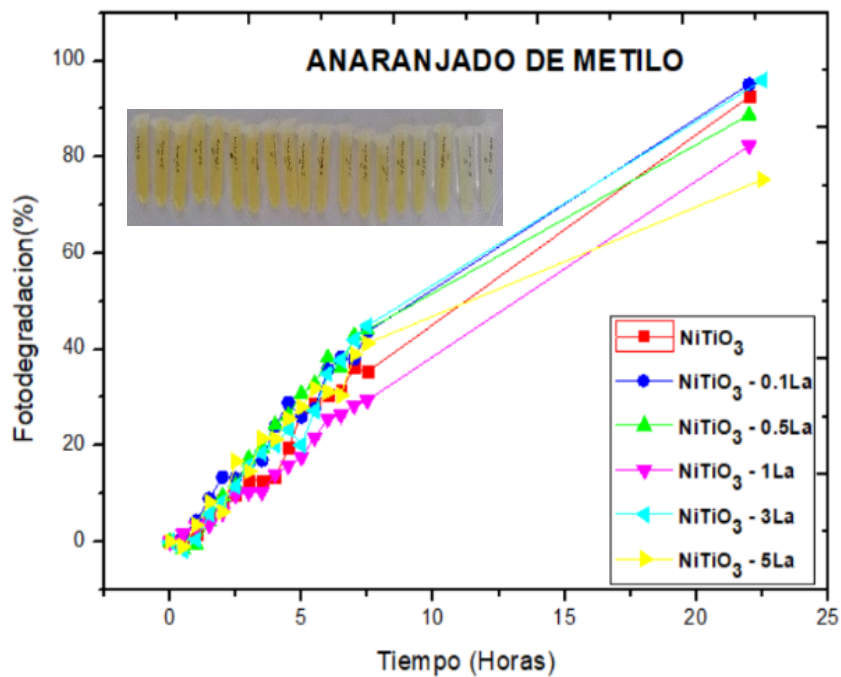
El orden del proceso de degradación y sus parámetros cinéticos se hallaron aplicando la relación: $\ln(C_0 / C) = k * t$ donde C_0 es la concentración inicial, C es la concentración en el tiempo t del tinte y k * es la tasa constante de la reacción. El ajuste lineal al gráfico de $\ln(C_0 / C)$ versus el tiempo (figura 20, 21 y 22) resultó en un gráfico lineal que demuestra la cinética de reacción.

1.4.10. Degradación de colorantes

a)



b)



c)

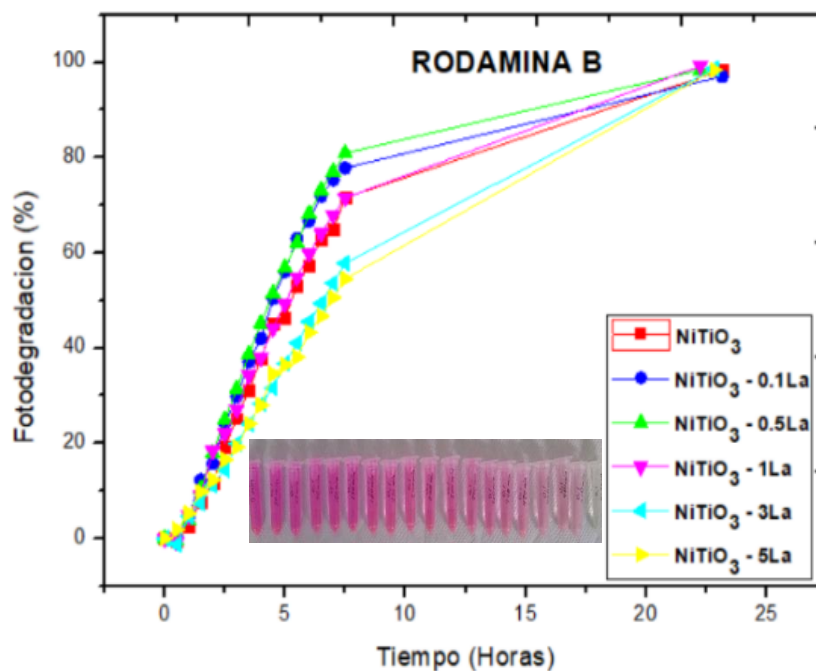


Figura 23: Eficiencia de fotodegradación de colorantes a) Azul de metileno, b) Anaranjado de metilo y c) Rodamina B, con polvos de NiTiO₃ puro dopados con Lantano

Fuente: Elaboración propia

El catalizador NiTiO₃ dopado con La se utilizó para calcular su comportamiento fotocatalítico en las soluciones con azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B, en una concentración de tinte constante para indagar su rendimiento sobre aguas sintéticas altamente concentradas. La eficiencia de degradación se estimó usando la fórmula: % de eficiencia de degradación = $(C_0 - C / C_0) \times 100$ donde C_0 es la absorbancia en el tiempo = 0 y C es la absorbancia en el tiempo = t.

Tabla 8*Concentración de La vs. Eficiencia de degradación*

<i>Ensayo</i>	<i>Concentración de lantano (%)</i>	<i>Tipo de colorante</i>	<i>Eficiencia de degradación de colorante (%)</i>
1	0	Azul de metileno	93,32
2	0	Anaranjado de metilo	92,54
3	0	Rodamina B	98,39
4	0,1	Azul de metileno	98,39
5	0,1	Anaranjado de metilo	95,09
6	0,1	Rodamina B	97,06
7	0,5	Azul de metileno	93,47
8	0,5	Anaranjado de metilo	88,74
9	0,5	Rodamina B	98,42
10	1	Azul de metileno	96,60
11	1	Anaranjado de metilo	82,32
12	1	Rodamina B	99,26
13	3	Azul de metileno	81,15
14	3	Anaranjado de metilo	95,93
15	3	Rodamina B	98,66
16	5	Azul de metileno	82,90
17	5	Anaranjado de metilo	75,28
18	5	Rodamina B	98,38

Fuente: Elaboración Propia

Finalmente se logró fotodegradar los colorantes con nanopartículas de NiTiO_3 dopadas con Lantano utilizando lámparas UV, logrando calcular el band gap más alto de 2,88eV en $\text{NiTiO}_3 - 1\text{La}$ y el más bajo de 2,35 eV en NiTiO_3 puro. Así mismo, se obtuvo un 98.39% de degradación de azul de metileno con $\text{NiTiO}_3 - 0.1\text{La}$ en un tiempo de 21,33 horas, un 95,95% de degradación de anaranjado de metilo con $\text{NiTiO}_3 - 3\text{La}$ en un tiempo de 22,5 horas y un 99,26% de degradación de rodamina B con $\text{NiTiO}_3 - 1\text{La}$ en un tiempo de 22,25 horas.

Respecto a la observación presentada, se manifiesta lo siguiente:

Los resultados presentados en esta tesis provienen de un estudio analítico y experimental, donde no necesariamente se buscaba una comparación estadística formal entre los diferentes tratamientos.

Al ser un estudio de tipo correlacional, el enfoque estaba puesto en evaluar el efecto de la variable independiente (concentración de dopaje con lantano) sobre la variable dependiente (eficiencia de fotodegradación), más que en la comparación estricta entre los resultados con NiTiO_3 puro y dopado.

Dado que se trata de un proceso experimental y los datos tienen un origen analítico (lecturas de absorbancia, difracción de rayos X, microscopía, etc.), la naturaleza y calidad de los resultados no dependen de pruebas estadísticas sino de la validez y reproducibilidad de los métodos experimentales.

Aunque contar con replicados y análisis estadísticos puede entregar robustez, en este caso la comparación cualitativa y las tendencias correlacionales observadas entregan información relevante respecto al efecto de la concentración de dopaje en la eficiencia fotocatalítica, que es el objetivo central del estudio.

Los gráficos de eficiencia de degradación muestran claramente el efecto positivo del dopaje hasta cierto nivel de concentración, corroborando la hipótesis planteada a través de los resultados experimentales obtenidos.

Por lo anterior, al ser un estudio correlacional y experimental, la falta de análisis estadísticos no resta valor a la demostración cualitativa del efecto positivo del dopaje con lantano en la actividad fotocatalítica del NiTiO₃ para degradación de colorantes.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron satisfactoriamente las nanopartículas de NiTiO_3 por el método sol gel dopando las soluciones con 0,1%, 0,5%, 1%, 3% y 5% de Lantano, dándole un tiempo de maceración de 24 horas, para luego secar la muestra en una estufa a 60°C por 24 horas y finalmente calcinándola a 600°C por 2 horas.
- Se caracterizaron los nanopolvos de NiTiO_3 dopadas con Lantano en un equipo de Difracción de rayos X, logrando obtener difractogramas de cada muestra; permitiendo determinar sus parámetros de red que nos mostrarían el tamaño del cristalito de su correspondiente estructura cristalina.
- También se analizaron las muestras de NiTiO_3 dopadas con Lantano en un Microscopio electrónico de barrido, logrando obtener el tamaño promedio de partículas de cada muestra.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar otro método de síntesis para investigar la influencia de temperatura y tiempo de calcinación
- Se sugiere utilizar otros compuestos para realizar el dopado del fotocatalizador y así estudiar el efecto que tiene en su estructura cristalina y óptica.
- Evaluar otros parámetros como el pH o la temperatura para ver su influencia en la síntesis y fotodegradación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Absalan, Y., Bratchikova, I., & Kovalchukova, O. V. (2017). Accurate investigation to determine the best conditions for using NiTiO₃ for bromophenol blue degradation in the environment under UV–vis light based on concentration reduction and to compare it with TiO₂. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* [http](#), 2-9.
- Ahuatzin, O. (2019). Toxicidad del agua contaminada por colorantes textiles y pentaclorofenol al ser tratados con enterobacterias. *Tesis de Maestría*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
- Alcántara Cobos, A. (2016). Desarrollo de materiales TiO₂ modificados con estaño para degradación de fármacos y su efecto toxicológico en especies acuáticas. Toluca, México.
- Beenakumari. (2013). Synthesis and characterisation of nano-sized nickel titanate photocatalyst. *Quality Control Subdivisional Laboratory, Kerala Water Authority, India*, 204-209.
- Brañez, M., Gutierrez, R., Perez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industrial textil. *Escuela Universitaria de Postgrado UNFV, Lima - Perú*, 129 - 143.

- Calatayud, J. M. (Mayo de 2017). “Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO_2 y ZrO_2 dopadas con cationes de metales de transición. Aplicaciones como nanopigmentos y en fotocatalisis”. Valencia, España.
- Callister, W. (2016). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México: REVERTÉ S.A.
- Choque, Y. (2023). Degradación de colorantes por fotocatalisis empleando la Ferrita de Bismuto - Cromo a nivel laboratorio para descontaminar aguas residuales de la industria textil, año 2022.
- De la Cruz, D. (Julio de 2013). Desarrollo de Fotocatalizadores TiO_2 Dopados con Tierras Raras y su Aplicación en la Oxidación de α -Metiltestosterona. Chihuahua, México.
- Deza, E. (2017). Estudio de catalizadores basados en nanopartículas de TiO_2 para la degradación fotocatalítica del colorante cibacrón navy H-2G presente en efluentes textiles. Perú.
- Hernandez, J. M., García, L. A., & Zeifert, B. H. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N- TiO_2 – Anatasa. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*.

- Herrera, D. (2018). Biosensor de glucosa oxidasa basado en una estructura de TiO_2 dopado con Ni por SOL GEL. *Tesis de Maestría*. Universidad Microacana de San Nicolás de Hidlago, México.
- Jiménez, L. B. (Setiembre de 2013). Estudio de la melanina como fotocatalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B. San Luis Potosí S. L. P., México.
- Manjarres, J. (2019). Evaluación de la actividad fotocatalítica de la mezcla TiO_2/ZnO en la remoción de azul de metileno. *Tesis de pregrado*. Fundación Universidad de América, Bogota D.C.
- Mejía, D., & Perez, L. (2014). Ootención y caracterización de óxido de Titanio dopado con Nitrógeno como fotocatalizador por el método de Pechini para uso en reactor solar (CPC). Pereira, Colombia.
- Meléndez, N., & Navarro, M. (2019). Evaluación de la degradación de azul de metileno con la técnica de oxidación de aire húmedo con H_2O_2 empleando óxidos mixtos de Mn, Cu Y/O Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de microbiología. Bogotá D.C., Colombia.
- Mi, L., Huang, Y., Qin, L., & Jin Seo, H. (2010). Improved photo-degradation of dyes over Ag-loaded $\text{NiTiO}_3:\text{V}$ nanorods on visible-light-irradiation. *Materials Research Bulletin*, 7-23.

- Mizquez, R. (2013). "CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD)". Hermosillo, Sonora, México.
- Moreno, J. (2018). "Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: Sistemas bifásicos". Puebla.
- Moreno, X., & Zapata, A. (2020). Fotocatálisis heterogénea como alternativa para tratar aguas contaminadas con metomil en el municipio de Urrao. *Tecnológico de Antioquia - Institución Universitaria*, 9-11.
- Ochoa, L. E. (2016). Síntesis de titanato del tipo $MTiO_3$ (M = Ni, Co) y preparación de óxidos mixtos para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Nuevo León, Mexico.
- Pantoja, I. (2019). Tratamiento de agua residual sintética contaminada con colorante negro 601 mariposa mediante moringa oleifera. (*Tesis de pregrado*). Instituto Superior Tecnológico del sur de Guanajuato, México.
- Perez, J. (2014). Películas delgadas de TiO_2 modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Toluca, México.
- Peter, A., Mihaly-Cozmuta, A., Nicula, C., Mihaly-Cozmuta, L., Jastrzębska, A., Olszyna, A., & Baia, L. (2016). UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis

Versus Photocatalysis. *Department of Chemistry and Biology, Technical University Cluj Napoca - Romania*, 12.

Phi Hung, P., Tat Dat, T., Duc Dung, D., Ngoc Trung, N., Hong Hanh, M., Ngoc Toan, D., & Huu Bac, L. (2018). Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical and Visible-Light Photocatalytic Properties of NiTiO₃ Nanopowders. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*.

Ramírez Ll., L. A., Jacobo A., A., & Martínez R., M. (2015). Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares. *Acta Universitaria Multidisciplinary Scientific Journal*, 25-26.

Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G., & Hernández Padrón, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 183-185.

Romero Bailen, J. (Diciembre de 2017). *files. wordpress.com*. Obtenido de <https://joseromerobailen.files.wordpress.com/2017/12/teorc3ada-de-bandas.pdf>

Ruiz, M. (2016). Synthesis, characterization and photocatalytic response of NiTiO₃ - based semiconducting oxides. *Tesis de doctorado*. Cinvestav - IPN, México D. F., México.

- Sadjadi, M. S., Mozaffari, M., Enhessari, M., & Zare, K. (2010). Effects of NiTiO₃ nanoparticles supported by mesoporous MCM-41 on photoreduction of methylene blue under UV and visible light irradiation. *Superlattices and Microstructures*, 685-694.
- San Miguel Gutierrez, M. (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas luminiscentes. Cantabria, España.
- Sánchez Meyer, A. (2013). Diseño de investigación para la reducción de la contaminación de las aguas residuales de la industria textil mediante la formulación y evaluación de un detergente - emulsionante biodegradable para su uso en el proceso de pretratamiento. *Tesis de pregrado*. Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.
- Shu, X., He, J., & Chen, D. (2008). Visible-Light-Induced Photocatalyst Based on Nickel Titanate Nanoparticles. *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering*.
- Tao, Y., & Pescarmona, P. (2018). Nanostructured Oxides Synthesised via scCO₂ - assisted Sol - Gel Methods and Their Application in Catalysis . *Engineering and Technology Institute Groningen (ENTEG)*.

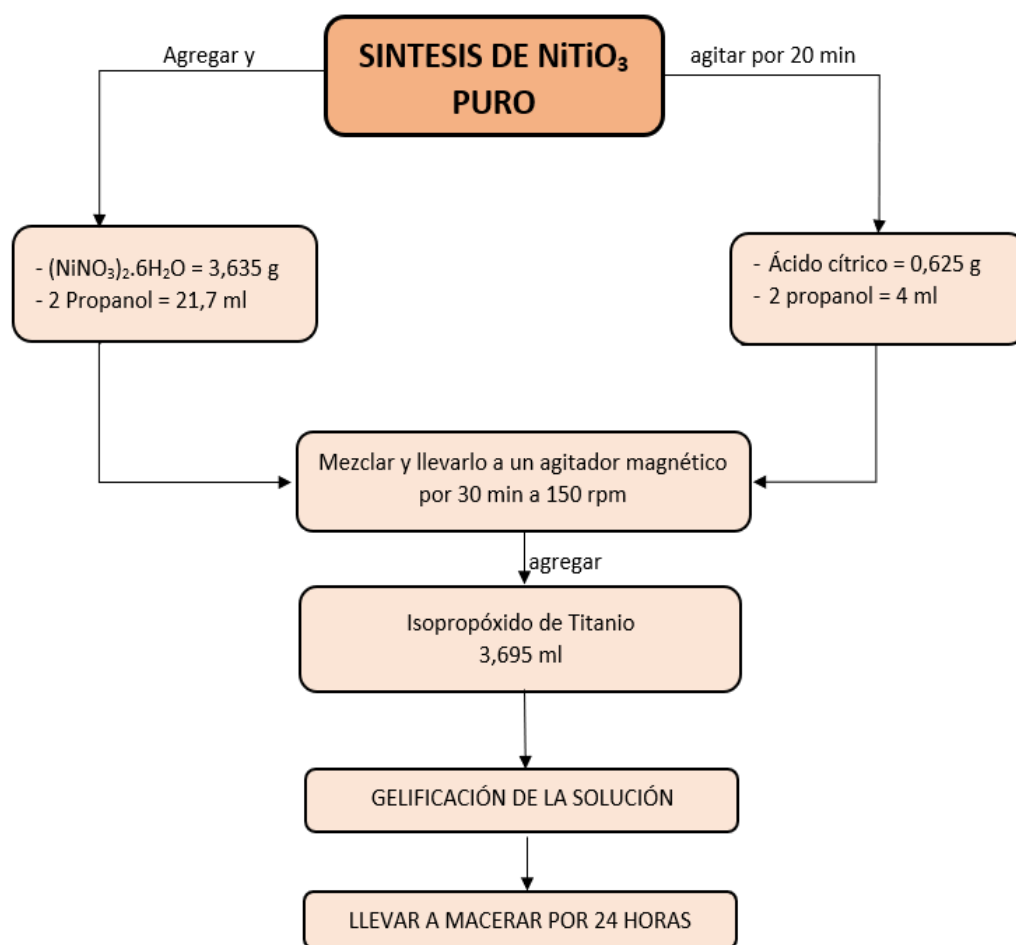
- Toribio, M. (2021). Remoción de color de las aguas residuales del teñido de jeans usados con fotocatalisis heterogénea. *Tesis de Maestría*. UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL PERÚ, Perú.
- Truc, T., & Woo, E. (2019). Inhibition of charge recombination of NiTiO₃ photocatalyst by the combination of Mo-doped impurity state and Z-scheme charge transfer. *Material Technology Department, Faculty of Applied Science, HCMC University of Technology and Education, Vietnam*, 24.
- Vilaseca Valvé, M. (2015). Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos. *Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona*, 215.
- Yang, B., Bai, X., Wang, J., Fang, M., Wu, X., Liu, Y., . . . Min, X. (2019). Photocatalytic Performance of NiO/NiTiO₃ - Composite Nanofiber Films. *Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge*, 11.
- Ysalas, K. (2018). Estudio del efecto de la luz solar y del peróxido de hidrógeno en la degradación de un colorante usando un catalizador de cobre y cobalto. Toluca, Mexico.
- Zapata, F. C. (2016). Método de fotocatalisis aplicado para el tratamiento de aguas residuales de una Industria textil. Quito.

- Zaruma, P., Proal, J., Chaires, I., & Salas, H. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos de sus efluentes de Agua Residual. *Instituto Politécnico Nacional de Durango, México*, 46.
- Zhang, Y., Gu, J., Muruganathan, M., & Zhang, Y. (2014). Development of novel a-Fe₂O₃/NiTiO₃ heterojunction nanofibers material with enhanced visible-light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 110-116.

ANEXO

Anexo 1

Procedimiento para la síntesis de NiTiO_3 puro y dopado con Lantano



Para dopar las soluciones con Lantano solo se agregarán a 5 vasos de 25ml las cantidades mostradas en la siguiente tabla con 21,7 de 2 propanol.

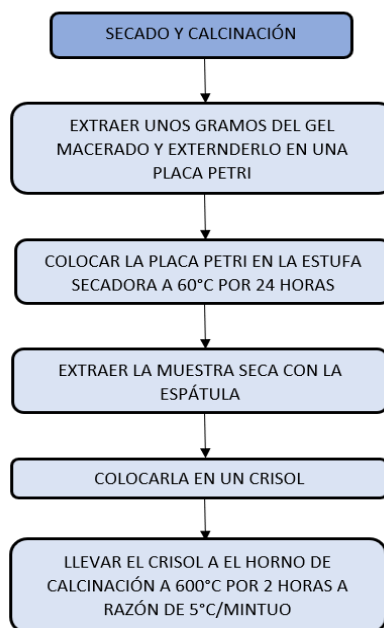
Anexo 2:

Masa de reactivos precursores para la síntesis de NiTiO_3 dopado con Lantano

Porcentaje de Lantano en NiTiO_3	$\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
0,1	3,6320	0,005
0,5	3,6249	0,0275
1	3,5989	0,0543
3	3,5263	0,1622
5	3,4540	0,2710

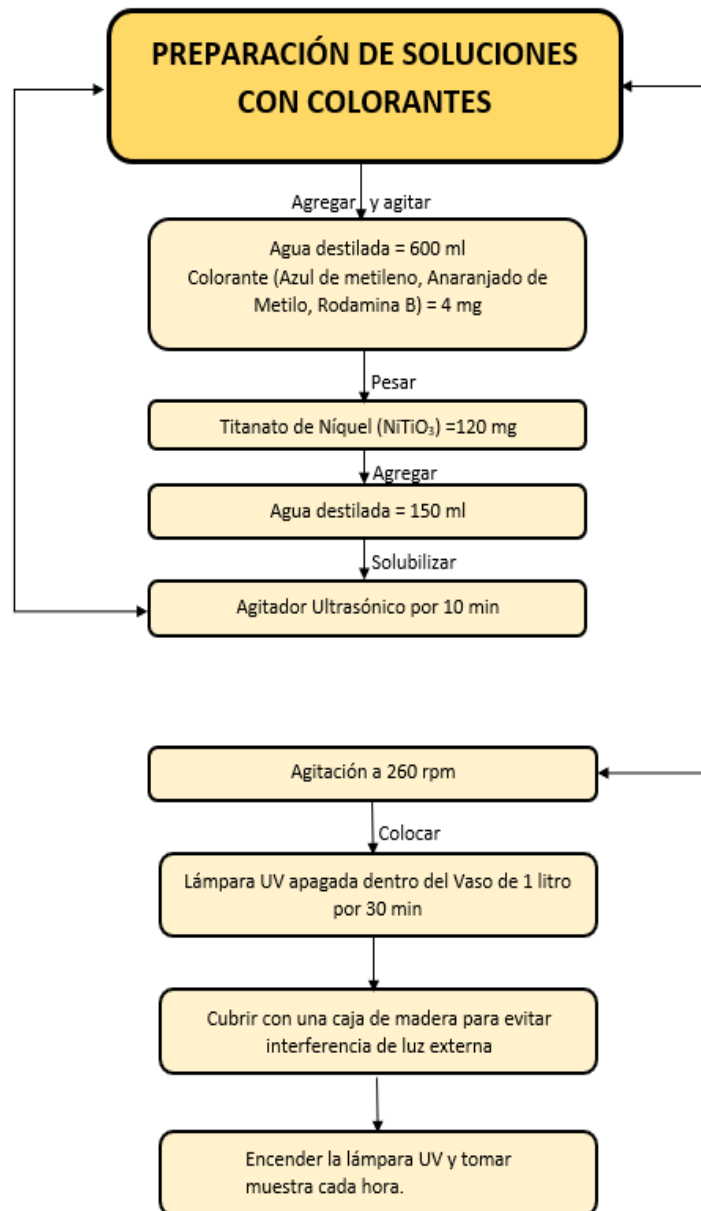
Anexo 3:

Secado y calcinación en la síntesis de NiTiO_3



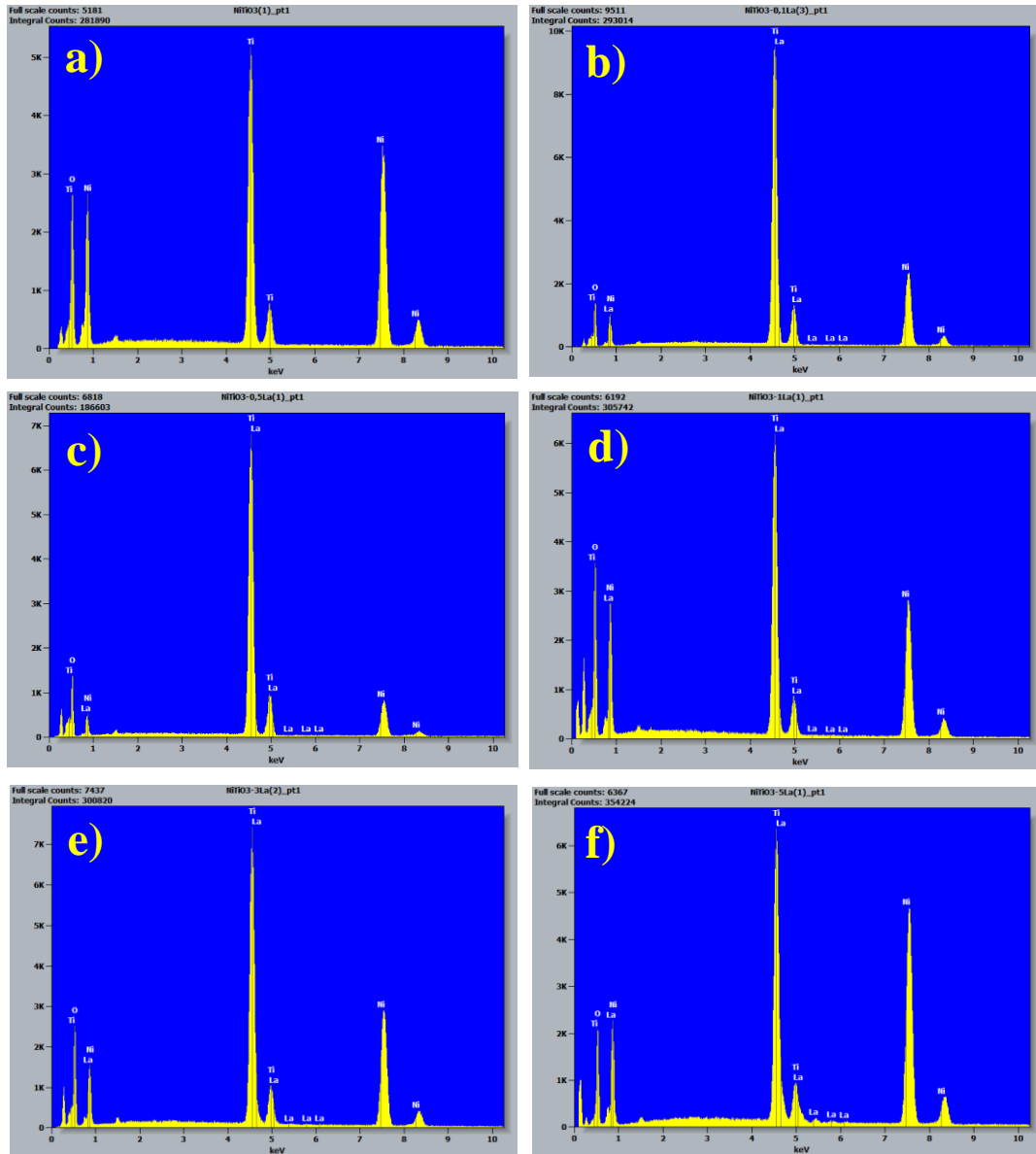
Anexo 4:

Preparación de soluciones con colorantes (azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B)



Anexo 5

Espectros EDS de a) NiTiO_3 , b) $\text{NiTiO}_3\text{-}0.1\text{La}$, c) $\text{NiTiO}_3\text{-}0.5\text{La}$, d) $\text{NiTiO}_3\text{-}1\text{La}$, e) $\text{NiTiO}_3\text{-}3\text{La}$ y f) $\text{NiTiO}_3\text{-}5\text{La}$



Anexo 6

Gelificación del NiTiO_3



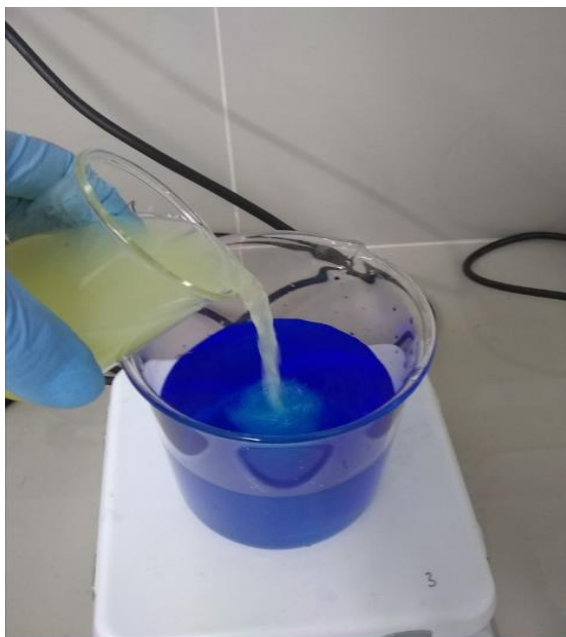
Anexo 7

Pulverización del NiTiO_3 calcinado



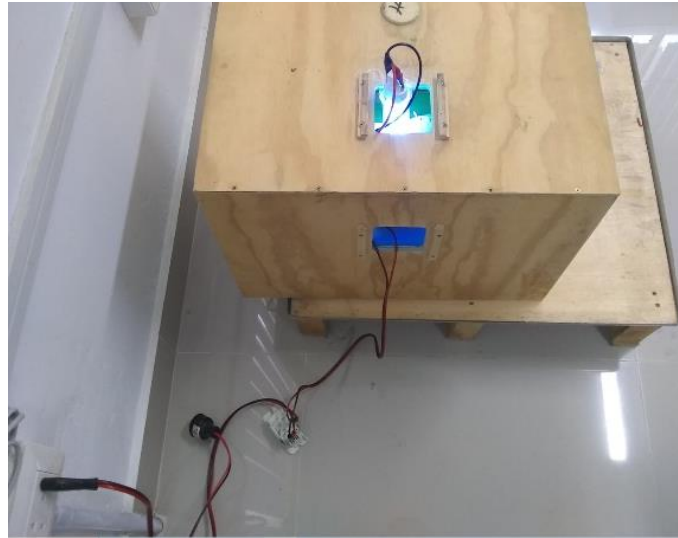
Anexo 8

Mezcla de la solución de colorante con la solución de NiTiO_3



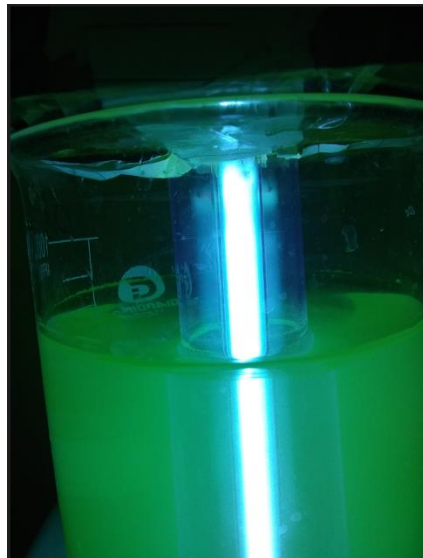
Anexo 9

Encendido de la lámpara UV para la fotodegradación de colorantes



Anexo 10

Fotodegradación de azul de metileno, anaranjado de metilo y rodamina B



Anexo 11

Centrifugación de muestras de colorante degradado



Anexo 12

Espectrofotómetro



Anexo 13

Equipo de difracción de rayos X



Anexo 14

Microscopio Electrónico de Barrido



Anexo 17:

Propiedades de NiTiO₃ y sus índices de Miller

Name and formula

Reference code: 01-076-0334
Compound name: Nickel Titanium Oxide
ICSD name: Nickel Titanium Oxide
Empirical formula: NiO₃Ti
Chemical formula: NiTiO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3
Space group number: 148
a (Å): 5.0274
b (Å): 5.0274
c (Å): 13.7830
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 5.11
Measured density (g/cm³): -1.00
Volume of cell (10⁶ pm³): 301.69
Z: 6.00
RIR: 2.60

Subfiles and quality

Subfiles: Corrosion, ICSD Pattern, Inorganic
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 033854
Cross-References: ICSD:033854
ICSD Collection Code: 033854
Calculated Pattern Original Remarks: REM B Quenched from 1473 K to 293 K
within 1-2 sec. See COL=
Calculated Pattern Original Remarks: REM 33856.
Test from ICSD: At least one TF missing
Additional Patterns: See PDF 01-083-0198. Aspekte eines
Hochtemperaturphasenuebergangs in NiTiO₃. f c2 (R3-H).
ABX3.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

Structure: Lerch, M., Stueber, C., Laqua, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **594**, 167, (1991)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	0	3	4.59433	19.304	1.1
2	1	0	1	4.15165	21.385	0.3
3	0	1	2	3.68082	24.160	41.3
4	1	0	4	2.70194	33.129	100.0
5	1	1	0	2.51370	35.690	71.7
6	0	1	5	2.32903	38.627	0.7
7	0	0	6	2.29717	39.185	2.2
8	1	1	-3	2.20521	40.890	25.2
9	0	2	1	2.15027	41.984	0.6
10	2	0	2	2.07582	43.565	2.4
11	0	2	4	1.84041	49.486	31.9
12	1	0	7	1.79406	50.854	0.3
13	1	1	-6	1.69574	54.034	47.7
14	2	1	1	1.63400	56.253	0.5
15	0	1	8	1.60201	57.480	5.9
16	0	0	9	1.53144	60.396	0.3
17	1	2	-4	1.48495	62.495	22.6
18	3	0	0	1.45129	64.115	24.7
19	1	2	5	1.41298	66.071	0.4
20	0	3	3	1.38388	67.645	0.1
21	2	0	8	1.35097	69.526	1.3
22	1	0	10	1.31403	71.777	8.3
23	1	1	-9	1.30784	72.170	2.2
24	1	2	-7	1.26268	75.186	0.2
25	2	2	0	1.25685	75.596	4.5
26	3	0	6	1.22694	77.779	1.8
27	2	2	-3	1.21231	78.899	1.1
28	3	1	-1	1.20293	79.636	0.1
29	2	1	-8	1.19000	80.678	2.6
30	0	2	10	1.16452	82.825	3.8
31	0	0	12	1.14858	84.235	0.3
32	3	1	-4	1.13959	85.055	4.9
33	1	3	-5	1.10607	88.282	0.2
34	2	2	6	1.10261	88.632	5.7

Stick Pattern

