UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Escuela de Posgrado

MAESTRÍA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE

APLICACIONES AMBIENTALES DEL TITANATO DE NÍQUEL ($NiTiO_3$) DOPADO CON CERIO (Ce) PARA LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B EN SOLUCIONES ACUOSAS

TESIS

PRESENTADA POR:

JUSTA ISABEL GARCIA CHINO

Para optar el Grado Académico de:

MAESTRO EN CIENCIAS (*Magister Scientiae*) CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENBLE

TACNA – PERÚ
2026

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Escuela de Posgrado

MAESTRÍA EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN AMBIENTAL Y DESARROLLO SOSTENIBLE

APLICACIONES AMBIENTALES DEL TITANATO DE NÍQUEL ($NiTiO_3$) DOPADO CON CERIO (Ce) PARA LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B EN SOLUCIONES ACUOSAS

Tesis sustentada y aprobada el 25 de mayo del 2026; estando el jurado calificador integrado por:

PRESIDENTE : .....
Dr. Tolomeo Raúl Soto Pérez

SECRETARIO : .....
M.Sc. Geovanna Mery Machaca Rojas

MIEMBRO : .....
Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila

ASESOR : .....
Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila, en mi condición de asesor acreditada con Resolución de Escuela de Posgrado Nº 14903-2024-ESPG/UNJBG del 02 de diciembre del 2024, del trabajo de tesis titulado: **"APLICACIONES AMBIENTALES DEL TITANATO DE NÍQUEL (NiTiO3) DOPADO CON CERIO (Ce) PARA LA DEGRADACIÓN DE LA RODAMINA B EN SOLUCIONES ACUOSAS"**, presentado por Justa Isabel Garcia Chino, para optar el Grado Académico de Maestro en Ciencias (*Magíster Scientiae*) con mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible.

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 8%.

Por lo que CERTIFICO LA SIMILARIDAD de la tesis y esta de acuerdo al nivel PERMITIDO, para continuar con los trámites correspondientes.

Se emite el presente certificado a solicitud del interesado con fines de continuar con los tramites respectivos para la obtención del Grado Académico de Maestro en Ciencias (*Magíster Scientiae*) con mención en Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible.

Tacna, 7 de Agosto del 2026

FIRMA ASESOR .....

Nombre y apellidos Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila

DNI: 00419682



FIRMA TESISTA .....

Nombre y apellidos Justa Isabel Garcia Chino

DNI: 42687170



DEDICATORIA

"A mi querida madre, Justa Chino, quien a pesar de su ausencia física sigue iluminando mi camino con su amor eterno. A mi querido padre, Félix García, por su apoyo incondicional, su guía constante y su ejemplo de perseverancia. A mis hermanos, Cesar y Maribel, por su compañía, su cariño y por caminar a mi lado. Gracias a todos por estar siempre presentes, alentándome a alcanzar mis metas y celebrando cada uno de mis logros."

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mi asesor, Dr. Alberto Bacilio Quispe Cohaila, por su constante orientación, apoyo académico, paciencia y valiosos aportes durante el desarrollo de esta investigación. Su experiencia, compromiso con la investigación científica y dedicación han sido fundamentales para la culminación satisfactoria de este trabajo.

Asimismo, expreso mi reconocimiento y gratitud al proyecto de investigación "Nanotecnología Microbiana: Síntesis Verde de Nanomateriales", aprobado mediante Resolución Rectoral N.° 10086-2022-UNJBG, de fecha 31 de mayo de 2022, por el apoyo brindado a través de infraestructura, recursos y facilidades que contribuyeron significativamente al desarrollo de la presente investigación.

También agradezco a mi co-asesor, Mgr. Elisbán Juani Sacari Sacari, por su apoyo constante, sus sugerencias constructivas y su disposición para guiarme en cada etapa de esta tesis. Su colaboración ha enriquecido significativamente este proyecto.

ÍNDICE DE GENERAL

DEDICATORIA iv

AGRADECIMIENTO v

RESUMEN xii

ABSTRACT xiii

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 3

1.1. Descripción del problema 3

1.2. Formulación del problema 5

1.2.1. Problema principal 5

1.2.2. Problemas específicos 5

1.3. Justificación e importancia 5

1.3.1. Justificación ambiental 5

1.3.2. Justificación económica 6

1.3.3. Justificación social 7

1.3.4. Justificación científica y tecnológica 8

1.4. Alcances y limitaciones 9

1.4.1. Alcances 9

1.4.2. Limitaciones 9

1.5. Objetivos 10

1.5.1. Objetivo general 10

1.5.2. Objetivos específicos 10

1.6. Hipótesis 10

1.6.1. Hipótesis general 10
1.6.2. Hipótesis específica 11
1.7. Variables 11
1.7.1. Identificación de variables 11
1.7.1.1. Variable independiente 11
1.7.1.2. Variable dependiente 12

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO 13
2.1. Antecedentes del estudio 13
2.1.3. Brechas de conocimiento identificadas 20
2.2. Bases teóricas 21
2.2.1. Bases científicas sobre colorantes 21
2.2.2. Normativa peruana 22
2.2.3. Efluentes textiles 23
2.2.4. Colorantes 25
2.2.5. Rodamina B 25
2.2.6. Fotocatalizadores 27
2.2.7. Métodos de síntesis 28
2.2.8. Sol Gel 29
2.2.9. Fotocatálisis Heterogénea 30
2.3. Definición de términos 32
2.4. Técnicas de Caracterización 34
2.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) 34
2.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) 35

2.4.3. Espectroscopia UV-visible 37

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN 39

3.1. Enfoque, tipo y diseño de la investigación 39

3.1.1. Enfoque de la investigación 39

3.1.2. Tipo de investigación 40

3.1.3. Diseño de la investigación 40

3.2. Síntesis del fotocatalizador Ce-$NiTiO_3$ 41

3.2.1. Materiales y reactivos químicos 41

3.2.2. Procedimiento de síntesis mediante método sol-gel 41

3.3. Caracterización fisicoquímica 48

3.3.1. Análisis térmico 48

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX) 48

3.3.3. Espectroscopía raman 48

3.3.4. Espectroscopía FTIR 48

3.3.5. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VISIBLE 49

3.4. Valuación de la actividad fotocatalítica 49

3.5. Análisis de datos 50

CAPÍTULO IV: RESULTADOS 51

4.1. Análisis térmico 51

4.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) 51

4.1.2. Análisis de Flujo de Calor Diferencial (DSC) 52

4.2. Difracción de Rayos X (DRX) 55

4.3. Espectroscopía Raman 59

4.4. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)..... 61
4.5. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS) 64
4.5.1. $NiTiO_3$ puro y con dopaje de cerio 64
4.5.1.1. Metodología de Análisis Espectroscópico..... 64
4.6. Análisis por Espectroscopia UV-Visible..... 64
4.6.1. Propiedades de Absorción del $NiTiO_3$ Puro: 64
4.6.2. Determinación Cuantitativa de la Energía de Banda Prohibida 66
4.6.3. Análisis de la Modificación del Band Gap..... 67
4.6.4. Análisis Comparativo entre Concentraciones de Dopaje 68
4.6.5. Mecanismos de Modificación Electrónica 68
4.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) 69
4.8. Degradación Fotocatalítica de Rodamina B 73
4.8.1. Condiciones Experimentales y Consideraciones Metodológicas 73
4.8.2. Resultados de Degradación Fotocatalítica..... 74
4.8.3. Cinética de la Degradación Fotocatalítica..... 77

DISCUSIÓN 79
CONCLUSIONES..... 83
RECOMENDACIONES..... 85
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 86
ANEXOS 94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Cantidades estequiométricas y molaridades de los precursores 42

Tabla 2 Parámetros estructurales del $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio 58

Tabla 3 Composición elemental en porcentaje en peso (%) determinada por EDS 71

Tabla 4 Composición elemental en porcentaje atómico (%) determinada por EDS 72

Tabla 5 Relación molar Ti: Ni y contenido de cerio 72

Tabla 6 Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de Rodamina B. 78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura molecular del colorante Rodamina B 26

Figura 2 Representación del mecanismo de fotocatálisis heterogéneo (Muñoz-Batista y Luque, 2021)..... 31

Figura 3 La condición para la reflexión: la ley de Bragg..... 35

Figura 4 Diagrama de flujo del proceso sol - gel modificado..... 47

Figura 5 Análisis termogravimétrico del NiTiO3 puro y dopado con cerio 52

Figura 6 Calorimetría diferencial de barrido del NiTiO3 puro y dopado con cerio 55

Figura 7 Patrones de Difracción del NiTiO3 puro y dopado con cerio 56

Figura 8 Espectros Raman del NiTiO3 puro y dopado con cerio 59

Figura 9 Espectros FTIR del NiTiO3 puro y dopado con cerio..... 62

Figura 10 Espectros UV visible del NiTiO3 puro y dopado con cerio 65

Figura 11 Bandgap del NiTiO3 puro y dopado con cerio..... 67

Figura 12 Imágenes de microscopia electrónica de barrido correspondientes al NiTiO3 puro (a), dopado con 1 % (b), 3 %(c) y 5 % (d) de cerio 70

Figura 13 Espectros EDS correspondientes al NiTiO3 puro (a), dopado con 1 % (b), 3 %(c) y 5 % (d) de cerio..... 71

Figura 14 Curvas de degradación en función del tiempo del a) NiTiO3 puro, b) NiTiO3-1%Ca, c) NiTiO3-3%Ca, d) NiTiO3-5%Ca, así mismo e) Gráfico de la relación de concentración (C/C0) en función del tiempo y f) Gráfico de los espectros -ln(C/C0) en función del t 75

Figura 15 Mecanismo fotocatalítico de la degradación de la rodamina B usando NiTiO3-5%Ce..... 81

RESUMEN

Los colorantes sintéticos en efluentes textiles representan contaminantes recalcitrantes que escapan a los tratamientos convencionales. El presente estudio evaluó la eficiencia fotocatalítica del titanato de níquel dopado con cerio (Ce-NiTiO) para la degradación de la colorante rodamina B en soluciones acuosas bajo irradiación ultravioleta.

Se prepararon cuatro fotocatalizadores Ce-$NiTiO_3$ con concentraciones de cerio de 0, 1, 3 y 5 % molar, sintetizado mediante el método sol-gel con calcinación a 600 ° C durante 2 horas. Bajo un enfoque cuantitativo experimental, los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X con refinamiento Rietveld, espectroscopía Raman, FTIR, UV-Vis por reflectancia difusa, análisis térmico TGA-DSC y microscopía electrónica SEM-EDS. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la degradación de rodamina B (10 mg/L) a 254 nm durante 140 minutos; la cinética de reacción se modeló mediante el modelo de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood.

El refinamiento Rietveld confirmó fase ilmenita hexagonal pura (grupo espacial R-3) sin segregación de fases secundarias hasta 5 % Ce. El dopaje redujo sistemáticamente el band gap de 2,21 eV (puro) a 2,01 eV (5 % Ce) y el tamaño de cristalito de 46,13 nm a 30,61 nm. El análisis comparativo estableció una relación monotónica creciente: $NiTiO_3$-5 %Ce alcanzó la mayor eficiencia de degradación (62,41 %, $k = 0{,}00784\ min^{-1}$, $R^2 = 0{,}969$), superando al 3 %Ce (53,30%), 1 %Ce (47,95%) y al material puro (45,94 %).

El Ce-$NiTiO_3$ constituye un fotocatalizador promisorio para el tratamiento de efluentes textiles contaminados con rodamina B, con desempeño superior al TiO-P25 comercial (+20,6 %) y potencial aprovechamiento de luz solar dado su band gap reducido de 2,01 eV. Estos resultados orientan el diseño racional de perovskitas tipo ilmenita dopadas con lantánidos para aplicaciones de remediación ambiental a escala.

***Palabras clave**:* NiTiO, dopaje con cerio, fotocatálisis, rodamina B, degradación, método sol-gel.

ABSTRACT

Synthetic dyes in textile effluents represent recalcitrant contaminants that resist conventional treatment processes. This study evaluated the photocatalytic efficiency of cerium-doped nickel titanate (Ce-$NiTiO_3$) for the degradation of rhodamine B dye in aqueous solutions under ultraviolet irradiation.

Four Ce-$NiTiO_3$ photocatalysts with cerium concentrations of 0, 1, 3, and 5 mol % were synthesized by the sol-gel method with calcination at 600°C for 2 hours. Following a quantitative experimental approach, the materials were characterized by X-ray diffraction with Rietveld refinement, Raman and FTIR spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, TGA-DSC thermal analysis, and SEM-EDS electron microscopy. Photocatalytic activity was assessed through the degradation of rhodamine B (10 mg/L) at 254 nm over 140 minutes; reaction kinetics were modeled using the Langmuir-Hinshelwood pseudo-first-order model.

Rietveld refinement confirmed a pure hexagonal ilmenite phase (space group R-3) with no secondary phase segregation up to 5 % Ce. Doping systematically reduced the band gap from 2,21 eV (undoped) to 2,01 eV (5 % Ce) and the crystallite size from 46,13 nm to 30,61 nm. Comparative analysis established a monotonically increasing relationship: $NiTiO_3$-5 %Ce achieved the highest degradation efficiency (62,41 %, $k = 0{,}00784\ min^{-1}$, $R^2 = 0{,}969$), outperforming the 3 %Ce (53,30 %), 1 %Ce (47,95 %), and undoped (45,94 %) samples.

Ce-$NiTiO_3$ constitutes a promising photocatalyst for the treatment of rhodamine B-contaminated textile wastewater, showing superior performance over commercial TiO-P25 (+20,6 %) and solar energy harvesting potential given its reduced band gap of 2,01 eV. These results provide rational design guidelines for lanthanide-doped ilmenite-type perovskites in environmental remediation applications.

Keywords: $NiTiO_3$, cerium doping, photocatalysis, rhodamine B, degradation, sol-gel method.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de recursos hídricos por efluentes industriales representa uno de los desafíos ambientales más críticos del siglo XXI, particularmente en países en desarrollo como el Perú. La industria textil, identificada como la segunda actividad manufacturera más contaminante a nivel mundial, genera anualmente millones de metros cúbicos de aguas residuales conteniendo colorantes orgánicos recalcitrantes, metales pesados y compuestos químicos tóxicos (Lellis et al., 2019). En el contexto peruano, la industria textil contribuye significativamente al producto interno bruto (6,4 % según IEES, 2019), pero simultáneamente genera impactos ambientales considerables debido a la descarga inadecuada de efluentes industriales.

Los colorantes sintéticos, especialmente los compuestos xanténicos como la rodamina B, presentan características de alta persistencia, toxicidad potencial y resistencia a procesos de tratamiento biológico convencional (Tkaczyk et al., 2020). Estos contaminantes pueden permanecer en ecosistemas acuáticos durante períodos prolongados, causando eutrofización, reducción de oxígeno disuelto y efectos adversos sobre la biota acuática y la salud humana (Yaseen & Scholz, 2019).

Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales, incluyendo procesos físicos, químicos y biológicos, frecuentemente resultan ineficaces para la remoción completa de colorantes orgánicos complejos. Esta limitación ha impulsado el desarrollo de procesos avanzados de oxidación (PAO), particularmente la fotocatálisis heterogénea, como alternativa tecnológica sustentable y eficiente (Sharma et al., 2021).

La fotocatálisis heterogénea utilizando materiales semiconductores nanoestructurados ha emergido como una tecnología prometedora para la mineralización completa de contaminantes orgánicos mediante la generación de especies reactivas altamente oxidantes bajo irradiación luminosa (Di et al., 2019). Entre los materiales fotocatalíticos investigados, las perovskitas tipo ABO_3 han demostrado propiedades excepcionales debido a su versatilidad estructural, estabilidad química y posibilidad de modificación mediante dopaje controlado (Grabowska, 2016).

El titanato de níquel ($NiTiO_3$), un perovskita de estructura ilmenita, ha mostrado actividad fotocatalítica interesante, aunque limitada por su band gap relativamente amplio (~2.8 eV), que restringe su respuesta a radiación ultravioleta (Liu et al., 2016). La estrategia de dopaje con elementos lantánidos, particularmente cerio, ofrece oportunidades para modificar las propiedades electrónicas, reducir el band gap y mejorar la eficiencia de separación de cargas foto-generadas (Singh et al., 2024).

El cerio, con su configuración electrónica única $4f^15d^16s^2$ y múltiples estados de oxidación (Ce^{3+}/Ce^{4+}), actúa como centro redox eficiente que facilita procesos de transferencia electrónica y previene la recombinación de pares electrón-hueco (Channei et al., 2014). Estudios recientes han demostrado que el dopaje con cerio en materiales perovskita puede reducir significativamente el band gap, extender la respuesta espectral hacia el visible y mejorar la actividad fotocatalítica (Kumar et al., 2020).

La presente investigación se enfoca en el desarrollo y caracterización de titanato de níquel dopado con cerio (Ce-$NiTiO_3$) como fotocatalizador avanzado para la degradación de rodamina B en soluciones acuosas. El trabajo aborda aspectos fundamentales, incluyendo síntesis optimizada mediante método sol-gel, caracterización integral de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, y evaluación sistemática de la actividad fotocatalítica. Los objetivos incluyen la determinación de la concentración óptima de dopaje, elucidación de mecanismos fotocatalíticos y evaluación del potencial para aplicaciones en tratamiento de aguas residuales industriales.

Los resultados esperados contribuirán al avance del conocimiento en ciencia de materiales aplicada a tecnologías ambientales, proporcionando fundamentos científicos para el desarrollo de fotocatalizadores eficientes y sustentables aplicables a la problemática de contaminación hídrica en el Perú y la región latinoamericana.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción del problema

La crisis global de contaminación hídrica se ha intensificado dramáticamente en las últimas décadas, principalmente debido al crecimiento industrial acelerado y la inadecuada gestión de efluentes. Según el Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas, más del 80 % de las aguas residuales globales retornan a ecosistemas sin tratamiento adecuado, causando degradación irreversible de recursos hídricos y amenazando la seguridad hídrica mundial (Chong et al., 2010).

La industria textil se posiciona como la segunda actividad manufacturera más contaminante a nivel planetario, superada únicamente por la industria petrolera. Esta industria consume anualmente 93 billones de metros cúbicos de agua dulce y genera 20 % de la contaminación hídrica industrial global mediante la descarga de aproximadamente 200,000 toneladas de colorantes sintéticos. El proceso de teñido y acabado textil requiere 100-200 L de agua por kilogramo de tejido procesado, resultando en efluentes con características altamente complejas: alta carga orgánica (DQO 800-3500 mg/L), pH extremo (3-12), salinidad elevada, presencia de metales pesados y concentraciones significativas de colorantes sintéticos (15-50 mg/L) (Singh, 2024).

En el contexto nacional, la industria textil peruana representa la tercera actividad económica con mayor contribución al PIB manufacturero (6,4 %, según PRODUCE, 2020), concentrándose principalmente en Lima, Arequipa, La Libertad e Ica. Esta actividad genera aproximadamente 45 millones de metros cúbicos anuales de aguas residuales industriales, de los cuales solamente 35 % recibe tratamiento primario básico (SUNASS, 2019). La situación se agrava por la ausencia de sistemas de tratamiento terciario específicos para remoción de colorantes orgánicos, resultando en descargas directas a cuerpos receptores como los ríos Rímac, Chili y Moche.

Los colorantes orgánicos sintéticos, particularmente los compuestos xanténicos como la rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), representan contaminantes especialmente

problemáticos debido a sus características intrínsecas: alta estabilidad química, resistencia a biodegradación, potencial carcinogénico y mutagénico, y capacidad de bioacumulación en organismos acuáticos. La rodamina B, ampliamente utilizada en procesos de teñido textil, presenta toxicidad aguda (LD_{50} = 887 mg/kg en ratas) y efectos crónicos, incluyendo irritación ocular y respiratoria, dermatitis de contacto y potencial disrupción endocrina (Islam et al., 2025).

Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales textiles, incluyendo coagulación-floculación, sedimentación, filtración y tratamiento biológico, demuestran eficiencias limitadas para la remoción de colorantes sintéticos. Los sistemas de lodos activados alcanzan únicamente 30-60 % de remoción de color, mientras que procesos fisicoquímicos logran 40-75 % de eficiencia, pero generan lodos contaminados que requieren disposición especializada (Mondal et al., 2018). Adicionalmente, estos métodos no logran la mineralización completa de contaminantes orgánicos, transfiriendo la contaminación entre fases sin destrucción molecular.

Esta problemática se intensifica por factores socioeconómicos y regulatorios específicos del contexto peruano: (i) limitadas inversiones en tecnologías de tratamiento avanzado debido a costos elevados, (ii) fiscalización ambiental insuficiente por parte de autoridades competentes, (iii) ausencia de incentivos económicos para adopción de tecnologías limpias y (iv) falta de capacidades técnicas especializadas en pequeñas y medianas empresas textiles.

La magnitud del problema se evidencia en estudios recientes que documentan concentraciones de colorantes entre 25-180 mg/L en efluentes de industrias textiles peruanas, valores que exceden significativamente los límites máximos permisibles establecidos en el D.S. 003-2010-MINAM (color: 100 unidades Pt-Co) (Quispe et al., 2021). Esta situación genera impactos ambientales en cascada, incluyendo eutrofización de cuerpos receptores, mortalidad de fauna acuática, contaminación de aguas subterráneas y riesgos para la salud pública en comunidades adyacentes.

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema principal

¿Cómo influye el dopaje con cerio (Ce) en las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas del titanato de níquel ($NiTiO_3$) sintetizado por el método sol-gel para la degradación efectiva de la rodamina B en soluciones acuosas bajo irradiación UV?

1.2.2. Problemas específicos

a) ¿Es posible sintetizar NiTiO3 puro y dopado con diferentes concentraciones de Ce (1 %, 3 %, 5 % y 10 %) mediante el método sol-gel?

b) ¿Es posible caracterizar sus propiedades ópticas (band gap, absorción UV-vis) y estructurales (fases cristalinas, tamaño de cristalito) por técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X?

c) ¿Cómo determinar el efecto de la concentración de dopaje con Ce en la actividad fotocatalítica del NiTiO3 sintetizado en la degradación de solución acuosa de la rodamina B bajo irradiación UV mediante espectrofotometría UV-visible?

1.3. Justificación e importancia

1.3.1. Justificación ambiental

La investigación contribuye directamente a la solución de problemas críticos de contaminación hídrica mediante el desarrollo de tecnologías avanzadas de oxidación ambientalmente sustentables. La fotocatálisis heterogénea utilizando Ce-$NiTiO_3$ ofrece ventajas significativas comparadas con métodos convencionales: (i) mineralización completa de contaminantes orgánicos a CO_2 y H_2O, (ii) no generación de lodos secundarios contaminados, (iii) utilización potencial de energía solar como fuente de activación y (iv) reutilización del catalizador en múltiples ciclos operacionales.

El impacto ambiental positivo se fundamenta en la capacidad del proceso fotocatalítico para degradar eficientemente colorantes orgánicos recalcitrantes que resisten tratamientos biológicos convencionales. Estudios de ciclo de vida demuestran que la fotocatálisis presenta huella de carbono 40-60 % menor comparada con tecnologías alternativas como ozonización o tratamiento con carbón activado (Mancuso e Iervolino, 2022). La implementación de sistemas fotocatalíticos en plantas de tratamiento existentes puede incrementar la eficiencia de remoción de color de 45 % (métodos convencionales) a >90 %, reduciendo significativamente la carga contaminante descargada a cuerpos receptores.

La remediación efectiva de efluentes textiles contribuye a la preservación de ecosistemas acuáticos, protección de biodiversidad, reducción de eutrofización y mejora de la calidad de recursos hídricos superficiales y subterráneos. Esto resulta particularmente relevante en regiones áridas y semiáridas del Perú, donde la disponibilidad de agua dulce es limitada y la reutilización de aguas tratadas representa una necesidad estratégica.

1.3.2. Justificación económica

El desarrollo de fotocatalizadores basados en Ce-$NiTiO_3$ presenta ventajas económicas sustanciales para la industria textil nacional. El costo operacional de tratamiento fotocatalítico se estima en 0,25-0,45 USD/m^3 de efluente tratado, comparado con 0,60-1.20 USD/m^3 para sistemas convencionales que incluyen coagulación, sedimentación y disposición de lodos (Andreozzi, 1999; Chong et al., 2010). La reducción de costos se atribuye a: (i) eliminación de reactivos químicos costosos, (ii) reducción drástica de generación de lodos, (iii) posibilidad de reutilización del catalizador (>20 ciclos) y (iv) potencial uso de energía solar.

La implementación de sistemas fotocatalíticos permite el cumplimiento de normativas ambientales vigentes, evitando multas y sanciones que pueden alcanzar 10-50 UIT según la Ley General del Ambiente (D.S. 019-2009-MINAM). Adicionalmente, empresas que adopten tecnologías limpias pueden acceder a incentivos fiscales,

certificaciones ambientales (ISO 14001, OEKO-TEX) y mercados Premium que valoran productos sustentables.

La reutilización de aguas tratadas fotocatalíticamente para procesos industriales no críticos puede reducir el consumo de agua fresca en 30-50 %, generando ahorros significativos en tarifas de suministro y descarga. En Lima, donde las tarifas hídricas industriales alcanzan 2,8-3,5 PEN/m^3, una empresa textil mediana (500 m^3/día) puede ahorrar 150,000-200,000 PEN anuales mediante recirculación de aguas tratadas.

El desarrollo local de fotocatalizadores avanzados fomenta la sustitución de importaciones de tecnologías extranjeras, estimula la cadena de valor nacional en materiales funcionales y genera oportunidades de transferencia tecnológica hacia otros sectores industriales (minería, agricultura, manufactura).

1.3.3. Justificación social

La investigación aborda directamente problemas de salud pública y justicia ambiental asociados con la contaminación hídrica industrial. Las comunidades adyacentes a zonas industriales textiles, frecuentemente poblaciones socioeconómicamente vulnerables, están expuestas a contaminantes hídricos que causan enfermedades gastrointestinales, dermatológicas y respiratorias. La implementación de tecnologías de tratamiento efectivas reduce significativamente estos riesgos sanitarios.

El acceso a agua limpia representa un derecho humano fundamental reconocido por las Naciones Unidas. La contaminación de fuentes hídricas por efluentes industriales no tratados viola este derecho, particularmente afectando a poblaciones rurales y periurbanas que dependen de aguas superficiales para consumo doméstico y actividades agropecuarias. La fotocatálisis contribuye a restaurar la calidad de recursos hídricos, mejorando las condiciones de vida de comunidades afectadas.

La generación de conocimiento científico-tecnológico nacional fortalece capacidades institucionales y contribuye a la formación de recursos humanos especializados en tecnologías ambientales avanzadas. Esto posiciona al Perú como

referente regional en desarrollo de soluciones innovadoras para problemáticas ambientales compartidas en América Latina.

El desarrollo de tecnologías fotocatalíticas genera oportunidades de empleo calificado en sectores emergentes como nanotecnología ambiental, ingeniería de materiales y consultoría especializada. Estudios prospectivos estiman que el mercado global de fotocatálisis ambiental crecerá 12-15 % anual hasta 2030, representando oportunidades de desarrollo económico para países que desarrollen capacidades técnicas propias.

La implementación de sistemas de tratamiento descentralizados basados en fotocatálisis solar beneficia particularmente a comunidades rurales sin acceso a infraestructura centralizada, proporcionando soluciones tecnológicas apropiadas para contextos socioeconómicos específicos.

1.3.4. Justificación científica y tecnológica

La justificación científica se fundamenta en la contribución al avance del conocimiento en ciencia de materiales aplicada a fotocatálisis ambiental. Los materiales perovskita dopados con lantánidos representan una frontera de investigación activa con oportunidades significativas para descubrimientos científicos y desarrollos tecnológicos innovadores. El sistema Ce-$NiTiO_3$ permanece relativamente inexplorado en la literatura científica, representando una oportunidad única para contribuciones originales al campo.

La investigación aborda aspectos fundamentales, incluyendo: (i) relaciones estructura-actividad en perovskitas dopadas, (ii) mecanismos de separación de cargas foto-inducidas, (iii) ingeniería de band gap mediante dopaje controlado, y (iv) cinética y mecanismos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos. Estos aspectos contribuyen al entendimiento fundamental de procesos fotocatalíticos y guían el diseño racional de materiales mejorados.

La metodología sol-gel optimizada para síntesis de Ce-$NiTiO_3$ representa una contribución técnica valiosa, proporcionando protocolos reproducibles para la obtención de materiales con propiedades controladas. Las técnicas de caracterización integral

aplicadas generan información estructural, morfológica y óptica comprehensiva que facilita la comprensión de relaciones composición-estructura-propiedades en sistemas perovskita complejos.

Los estudios de mecanismos fotocatalíticos mediante técnicas espectroscópicas avanzadas, identificación de especies reactivas y análisis cinético proporcionan información fundamental sobre vías de degradación y factores que controlan la eficiencia del proceso. Esta comprensión mecanística es esencial para la optimización de condiciones operacionales y escalamiento tecnológico.

Los resultados contribuyen al desarrollo de la base científica necesaria para el escalamiento tecnológico y aplicación industrial de fotocatalizadores avanzados, posicionando al Perú en la frontera del conocimiento en tecnologías ambientales sostenibles y materiales funcionales avanzados.

1.4. Alcances y limitaciones

1.4.1. Alcances

La presente investigación aborda de manera integral la síntesis y evaluación del titanato de níquel dopado con cerio (1 %, 3 % y 5 %) como fotocatalizador para la degradación de rodamina B en soluciones acuosas. Se incluye la obtención del material mediante el método sol-gel optimizado, su caracterización estructural, morfológica y óptica mediante técnicas como difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Raman, espectroscopia FTIR, espectroscopia UV-vis, microscopia electrónica de barrido (SEM) y la evaluación de su actividad fotocatalítica bajo irradiación UV en condiciones controladas (10 ppm RhB, 1 L, 200 mg catalizador).

1.4.2. Limitaciones

La detección de productos intermedios está restringida por la falta de técnicas como LC-MS/MS.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Evaluar el efecto del dopaje con cerio (Ce) en las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas del titanato de níquel ($NiTiO_3$) sintetizado por el método sol-gel para determinar su eficiencia en la degradación fotocatalítica de la colorante rodamina B en soluciones acuosas bajo irradiación UV.

1.5.2. Objetivos específicos

a) Sintetizar titanato de níquel ($NiTiO_3$) puro y dopado con diferentes concentraciones de Ce (1%, 3% y 5%) mediante el método sol-gel utilizando nitrato de cerio hexahidratado como precursor del dopante.

b) Caracterizar las propiedades ópticas (band gap, absorción UV-vis) y estructurales (fases cristalinas, tamaño de cristalito) del $NiTiO_3$ puro y dopado mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X.

c) Determinar el efecto de la concentración de dopaje con Ce en la eficiencia fotocatalítica del NiTiO3 puro y dopado en la degradación de la Rodamina B en solución acuosa bajo radiación ultravioleta, empleando espectrofotometría
UV-visible.

1.6. Hipótesis

1.6.1. Hipótesis general

El dopaje con cerio (Ce) en concentraciones controladas (1 %, 3 % y 5 %) modificará significativamente las propiedades ópticas y estructurales del titanato de níquel ($NiTiO_3$) sintetizado por el método sol-gel, resultando en una mejora de la actividad fotocatalítica para la degradación de rodamina B en soluciones acuosas bajo irradiación UV.

1.6.2. Hipótesis específica

a) Es posible sintetizar exitosamente $NiTiO_3$ puro y dopado con Ce en concentraciones de 1%, 3% y 5% mediante el método sol-gel, manteniendo la estructura cristalina perovskita y logrando distribución homogénea del dopante.

b) El dopaje con Ce modificará las propiedades estructurales del $NiTiO_3$, reduciendo el band gap óptico y alterando los parámetros de red cristalina de manera proporcional a la concentración de dopante, lo cual será detectado mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X.

c) Existirá una concentración óptima de dopaje con Ce que maximizará la actividad fotocatalítica para degradación de rodamina B bajo irradiación UV, mostrando una relación directa entre las modificaciones estructurales/ópticas y el desempeño fotocatalítico del material.

1.7. Variables

1.7.1. Identificación de variables

1.7.1.1. Variable independiente

Concentración de dopaje con cerio: Porcentaje molar de cerio incorporado en la estructura del titanato de níquel (1 %, 3 % y 5 %).

Indicadores:

- Modificaciones estructurales evidenciadas por XRD
- Cambios en propiedades ópticas medidas por espectroscopía UV-Vis
- Porcentaje molar de Ce^{3+}/Ce^{4+} determinado por análisis composicional EDS

1.7.1.2. Variable dependiente

Actividad fotocatalítica: Capacidad del material Ce-$NiTiO_3$ para degradar rodamina B bajo irradiación ultravioleta.

Indicadores:

- Porcentaje de degradación de rodamina B (%)
- Constante cinética de pseudo-primer orden (k, min^{-1})
- Tiempo de degradación del 50 % y 90 % del contaminante (t_{50}, t_{90})
- Eficiencia cuántica aparente (φ)

Variables intervinientes:

- Temperatura de reacción (25 ± 2°C)
- pH de la solución (natural ≈ 6.5)
- Concentración inicial de rodamina B (10 mg/L)
- Dosis de fotocatalizador (200 mg/L)
- Intensidad de radiación UV (40 W/m^2)
- Volumen de solución tratada (1 L)

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes del estudio

2.1.1. Investigaciones internacionales

2.1.1.1. Síntesis y caracterización de titanato de níquel

La síntesis de $NiTiO_3$ puede realizarse mediante diversas metodologías, cada una con ventajas específicas en términos de temperatura de procesamiento, morfología y propiedades fisicoquímicas del producto final. Althomali (2023) publicó una revisión exhaustiva sobre varios métodos para la síntesis de $NiTiO_3$ y $ZnTiO_3$, identificando las rutas sol-gel, hidrotermal, estado sólido y auto-combustión como las metodologías más empleadas. La ruta sol-gel incluye tres etapas fundamentales: (1) hidrólisis de precursores metálicos, (2) reacción de condensación para formación de red polimérica y (3) termólisis para obtención de la fase cristalina deseada. Este método permite control preciso de la estequiometría y homogeneidad química a nivel molecular, resultando en materiales con propiedades reproducibles (Althomali et al., 2023).

Chuang et al. (2012) sintetizaron polvos de $NiTiO_3$ mediante método sol-gel modificado utilizando acetato de níquel tetrahidratado como fuente de níquel, isopropóxido de titanio como fuente de titanio y 2-metoxietanol como solvente, seguido de tratamiento térmico en aire a temperaturas entre 500-900°C. Los resultados demostraron que $NiTiO_3$ de fase única puede prepararse exitosamente usando el método sol-gel modificado, seguido de tratamiento térmico a la temperatura relativamente baja de 550°C. Los análisis revelaron que los tamaños de cristalita y partícula de los polvos de $NiTiO_3$ aumentan progresivamente con las temperaturas de tratamiento térmico, mientras que el área superficial específica se reduce con el incremento de temperatura. Las constantes dieléctricas de los polvos de $NiTiO_3$ preparados estuvieron en un rango de 13.2 a 17.8, indicando propiedades eléctricas adecuadas para aplicaciones electrónicas y catalíticas (Chuang et al., 2012).

Yuan et al. (2012) prepararon exitosamente polvos de $NiTiO_3$ con estructura ilmenita mediante proceso Pechini modificado seguido de tratamiento de calcinación. Los análisis termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido (TG-DSC) del precursor mostraron que el pico exotérmico entre 470-600°C se asigna a la formación de la estructura ilmenita de $NiTiO_3$. Cuando la temperatura alcanza 600° C, las reflexiones principales de ilmenita de $NiTiO_3$ se observan claramente mediante difracción de rayos X, lo que significa que la transformación del complejo citrato de Ni-Ti a fase ilmenita está casi completa. Sin embargo, algunos picos de impurezas correspondientes a $N_{i2}O_3$ y TiO_2 aparecen cuando la temperatura se eleva a 700 °C. Por estas razones, la temperatura de 600 °C fue seleccionada como temperatura de calcinación óptima, considerando tanto la actividad fotocatalítica como la pureza estructural del catalizador (Yuan et al., 2012).

El método hidrotermal representa una alternativa efectiva para la síntesis de $NiTiO_3$ con morfologías controladas. Cai et al. (2025) sintetizaron exitosamente titanato de níquel de fase única con estructura laminar mediante método hidrotermal, demostrando que este enfoque permite control preciso sobre la morfología del material. Las estructuras laminares tipo placa son particularmente beneficiosas para aplicaciones catalíticas, ya que proporcionan mayor cantidad de sitios activos y promueven la exposición de la superficie activa de $NiTiO_3$, mejorando consecuentemente el rendimiento fotocatalítico. Este método opera a temperaturas relativamente bajas y permite la formación de nanoestructuras con alta cristalinidad sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores prolongados (Cai et al., 2025).

Gabal et al. (2013) caracterizaron la estructura y energía de activación de $NiTiO_3$ sintetizado mediante métodos de coprecipitación e impregnación. Las muestras de precursores preparados fueron calcinadas a diferentes temperaturas: 400 °C por 30 minutos, seguido de tratamientos a 600, 800 o 1000 °C por 2 horas, con el objetivo de caracterizar la reacción de descomposición térmica y seguir la formación del titanato. Los resultados demostraron que, a 800 °C, los picos XRD característicos del titanato se evidenciaron claramente, indicando la formación completa de la fase ilmenita. Notablemente, no se detectó pérdida de peso excesiva o cambio en el análisis térmico diferencial después de 360 °C, sugiriendo la incapacidad de formación de titanato puro

dentro de este rango de temperatura y enfatizando la necesidad de temperaturas superiores para obtener cristalización completa (Gabal et al., 2013).

Hosseinpour-Mashkani et al. (2017) reportaron la síntesis de nanopartículas de Ag-$NiTiO_3$ mediante el método de auto-combustión sol-gel usando alcohol estearílico como agente de recubrimiento. El dopaje con plata se investigó específicamente para modificar las propiedades electrónicas del material base y mejorar su actividad fotocatalítica. Las muestras producidas exhibieron morfología uniforme y distribución de tamaño de partícula controlado, características deseables para aplicaciones fotocatalíticas donde la superficie específica y accesibilidad de sitios activos son factores determinantes en el rendimiento (Mostafa Hosseinpour-Mashkani et al., 2017).

Boudjellal et al. (2018) caracterizaron extensivamente $NiTiO_3$ preparado por ruta de nitratos y lo probaron exitosamente para evolución fotoquímica de oxígeno bajo luz visible. El estudio de reflectancia difusa UV-visible indicó una transición de band gap directo a 2,57 eV, valor que se alinea favorablemente con el espectro solar y permite la absorción eficiente de luz visible. Las características de transporte electrónico indicaron comportamiento semiconductor tipo n con energía de banda plana de 0,19 V versus electrodo de calomel saturado (SCE) y movilidad electrónica de 582×10^{-4} $cm^2 \cdot V \cdot s^{-1}$. La posición de la banda de valencia, originada predominantemente de orbitales O^{2-}: 2p (2,19 V vs SCE), está posicionada energéticamente por encima del potencial redox O_2/H_2O (aproximadamente 1,5 V vs SCE), característica termodinámica que facilita la evolución de O_2 bajo irradiación con luz visible de intensidad 15 mW/cm^2. El análisis BET reveló un área superficial específica de aproximadamente 4 m^2/g, valor relativamente bajo que sugiere la necesidad de optimización morfológica para maximizar sitios activos superficiales (Boudjellal et al., 2018).

2.1.1.2. Dopaje de perovskitas con lantánidos

Rajitha et al. (2023) investigaron el efecto del dopaje con gadolinio (Gd) y cerio (Ce) en $BiFeO_3$ para actividad fotocatalítica. Las muestras fueron sintetizadas por el método sol-gel y caracterizadas mediante XRD, FE-SEM con EDAX, TEM y VSM. Los resultados demostraron que el $BiFeO_3$dopado con Gd (0,1 wt. %) y Ce (0,1 wt. %) mostró

mejor actividad fotocatalítica comparado con BFO puro y otras muestras. La degradación de rodamina B para $BiFeO_3$puro fue aproximadamente 50 %, mientras que para $Bi_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{0.9}Ce_{0.1}O_3$ alcanzó casi 90 % bajo irradiación con luz visible. El tiempo de fotodegradación fue significativamente menor para el material co-dopado (Rajitha et al., 2023).

Ansari et al. (2020) reportaron el rendimiento catalítico de $LaCoO_3$ dopado con Ce para aplicaciones catalíticas. El catalizador con 5 % Ce dopado mostró actividad catalítica mejorada (>35 %) y selectividad de >99 % comparado con otros catalizadores preparados. Una cantidad apropiada de dopaje de iones Ce en la matriz $LaCoO_3$ redujo el ángulo de enlace, distorsionando la estructura geométrica y creando vacantes de oxígeno, proporcionando así transporte rápido de electrones. Los estudios de H_2-TPR, O_2-TPD y XPS revelaron que el carácter de reducibilidad y las vacantes de oxígeno adsorbidas en superficie de las perovskitas mejoraron significativamente. Los valores de energía de band gap disminuyeron gradualmente con el aumento de la cantidad de iones Ce, indicando que el número de fotones absorbidos por los catalizadores aumenta con la disminución del band gap (Ansari et al., 2020).

Luo et al. (2025) estudiaron $LaFeO_3$ dopado con Ce sintetizado por método de auto-combustión sol-gel. Las investigaciones incluyeron caracterización estructural, térmica, morfológica, magnética y óptica. El dopaje con Ce en $LaFeO_3$ puede producir cambios en las propiedades fisicoquímicas, afectando las propiedades magnéticas y potencialmente la actividad fotocatalítica del mate (Luo et al., 2026).

Small et al. (2025) realizaron una investigación sistemática de síntesis de perovskitas ABO_3 para fotocatálisis bajo luz visible. El estudio desarrolló una estrategia de co-dopaje con La y Rh en perovskitas como $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrZrO_3$ y $BaZrO_3$. La estrategia de co-dopaje con Rh y La desplazó exitosamente la absorción de todos los fotocatalizadores hacia el rojo, extendiendo la absorción hacia la luz visible. Las perovskitas dopadas demostraron producción fotocatalítica de hidrógeno bajo luz visible (405 y 455 nm). Este trabajo muestra que las estrategias de dopaje pueden generalizarse a diferentes perovskitas ABO_3 para mejorar su actividad fotocatalítica (Small et al., 2025).

2.1.1.3. Fotocatálisis de colorantes orgánicos

Abouri et al. (2024) reportaron 94 % de degradación de rodamina B utilizando nanocompósitos PANI@$NiTiO_3$ (1 % peso polianilina) bajo irradiación LED visible durante 180 minutos. Los estudios mecanísticos mediante captadores de especies reactivas identificaron radicales hidroxilos (•OH) y aniones superóxido (O_2•$^-$) como especies dominantes en el proceso de degradación. El análisis cinético confirmó comportamiento de pseudo-primer orden con constante k = 0,0173 min^{-1}, superior a $NiTiO_3$ puro (k = 0,0089 min^{-1}) (Abouri et al., 2025).

Yadav et al. (2023) investigaron la degradación de colorantes xanténicos (rodamina B, rodamina 6G, rosa de bengala) utilizando perovskitas dopadas con tierras raras. Los resultados demostraron selectividad diferencial según la estructura molecular del colorante: la rodamina B mostró mayor resistencia a degradación debido a grupos dietilamino que estabilizan la estructura molecular, requiriendo tiempos de reacción 40-60 % mayores comparados con otros colorantes xanténicos. Los productos intermedios identificados por LC-MS incluyeron N-desetilación progresiva, ruptura del anillo cromóforo y formación de ácidos carboxílicos aromáticos como etapa previa a mineralización completa (Yadav et al., 2023).

Nkwachukwu et al. (2021) revisaron aplicaciones de óxidos perovskita para tratamiento fotocatalítico y fotoelectrocatalítico de agua, identificando ventajas incluyendo estabilidad química, propiedades electrónicas ajustables, y capacidad de modificación mediante dopaje. Los autores enfatizaron el potencial de perovskitas para superar limitaciones de fotocatalizadores convencionales, particularmente en términos de actividad bajo luz visible y estabilidad operacional a largo plazo (Nkwachukwu y Arotiba, 2021).

Khan et al. (2021) estudiaron $BaTiO_3$ dopado con Ag para degradación fotocatalítica de colorantes bajo luz visible, demostrando 79 % de eficiencia de degradación para rodamina B en 105 minutos. El dopaje con Ag introdujo niveles energéticos dentro del band gap de $BaTiO_3$, facilitando la absorción de luz visible y mejorando la separación de cargas. Los resultados establecieron principios de diseño para

optimización de materiales perovskita mediante dopaje metálico controlado (Khan et al., 2021).

2.1.1.4. Mecanismos de fotocatálisis en perovskitas

El mecanismo fundamental de fotocatálisis en perovskitas ABO_3 inicia con la absorción de fotones con energía igual o superior al band gap del material, resultando en la promoción de electrones desde la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB), generando simultáneamente huecos positivos en la banda de valencia. La eficiencia del proceso fotocatalítico depende críticamente de la separación efectiva de estos portadores de carga fotogenerados y su migración hacia sitios activos superficiales antes de que ocurra la recombinación. Las perovskitas exhiben alto grado de cristalinidad y separación mejorada de pares electrón-hueco, características que mejoran significativamente el rendimiento catalítico comparado con semiconductores convencionales (Bhaliya et al., 2025).

Así mismo, la actividad fotocatalítica de perovskitas ABO_3 depende críticamente de las posiciones relativas de las bandas de conducción y valencia respecto a los potenciales redox de especies adsorbidas. Para que ocurra evolución de oxígeno, la banda de valencia debe estar posicionada energéticamente por encima del potencial redox O_2/H_2O (aproximadamente 1,5 V vs SCE), mientras que para reducción fotocatalítica, la banda de conducción debe situarse por debajo de los potenciales de reducción relevantes. Las estrategias de dopaje, particularmente con lantánidos como La y metales de transición como Rh, permiten modificar sistemáticamente el band gap y extender la absorción hacia la región visible del espectro solar, aumentando la eficiencia de aprovechamiento de luz solar (Small et al., 2025).

Una vez separados los portadores de carga, los electrones fotogenerados en la banda de conducción migran hacia la superficie del fotocatalizador, donde participan en reacciones de reducción, típicamente reaccionando con oxígeno molecular adsorbido para formar aniones radicales superóxido (O_2^{-}). Simultáneamente, los huecos positivos en la banda de valencia oxidan moléculas de agua o grupos hidroxilo superficiales para generar radicales hidroxilos (-OH), especies altamente oxidantes con potencial redox de

aproximadamente +2.8 V vs NHE. Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) son los agentes activos principales responsables de la degradación oxidativa de contaminantes orgánicos, conduciendo a la mineralización completa en CO_2 y H_2O (Abouri et al., 2025).

2.1.2. Investigaciones nacionales

Deza Martí et al. (2020) evaluaron experimentalmente la degradación del colorante azul Cibacron Navy-H2G mediante fotocatálisis heterogénea empleando nanopartículas industriales de TiO_2 en la Universidad Nacional del Callao. La degradación fotocatalítica se evaluó en función a la masa del fotocatalizador desde 0,1 g hasta 1,0 g, a la concentración del colorante desde 20 ppm hasta 100 ppm y al pH desde 2 hasta 10. El tiempo de degradación fotocatalítica del colorante se monitoreó con espectrofotometría UV-Visible. Los mejores resultados del proceso se obtuvieron con una masa de 0,6 g de nanopartículas de TiO_2, concentración de colorante de 20 ppm y a pH 4. Se determinó que la velocidad de degradación aumenta a pH 4, observándose que a los 20 minutos la solución estaba decolorada y los componentes cuyas bandas de absorción están en el rango ultravioleta se degradaron en 40 minutos (Deza Martí et al., 2020).

Díaz Bravo (año no especificado) determinó la cinética de degradación de colorantes directos y reactivos utilizados en la industria textil aplicando fotocatálisis solar heterogénea usando óxido de zinc en suspensión en la Universidad Nacional Federico Villarreal. Los resultados indicaron que la degradación sigue una cinética de pseudo primer orden. Corzo y Vega (2012) utilizaron el óxido de zinc como catalizador y la luz solar como fuente de radiación en la degradación fotoinducida del colorante Rodamina B. La investigación concluyó que la fotocatálisis solar heterogénea usando óxido de zinc como catalizador es una alternativa viable y ecológica para el tratamiento de efluentes líquidos coloreados provenientes de la industria textil (Díaz Bravo, 2022).

Cisneros et al. (2002) estudiaron la fotodegradación de un colorante azoico de la industria textil (Direct Black 22, color index) proporcionado por Textil Consorcio Industrial La Parcela S.A. (Lima-Perú) como producto técnico. Se evaluaron las velocidades de eliminación de color y degradación del colorante. Una solución fuertemente absorbente fue completamente decolorada después de 35 minutos de

tratamiento. Este trabajo representa una colaboración entre instituciones académicas internacionales y la industria textil peruana (Cisneros et al., 2002).

Mendoza Hernández et al. (2022) propusieron un tratamiento combinado fotocatalítico y biológico para eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales textiles usando zeolita erionita natural (PE) y óxido de aluminio (PA) sintetizado por método sol-gel como fotocatalizadores, y radiación solar. Comparando el rendimiento fotocatalítico, la erionita mostró mayor rendimiento de degradación de colorantes (54,75 %) que la alúmina (28,62 %). El mejor proceso combinado fue PA+BC1, alcanzando degradación de contaminantes del 64,62 %, mostrando que la aplicación de ambos procesos promueve decoloración en aguas residuales textiles. El agua resultante de los procesos combinados fotocatálisis-microbiológica fue probada para toxicidad usando *Daphnia magna*, obteniendo que ninguno de los efluentes mostró toxicidad (Mendoza Hernández et al., 2022).

2.1.3. Brechas de conocimiento identificadas

El análisis crítico de la literatura científica revela varias brechas significativas de conocimiento que justifican la presente investigación:

Dopaje sistemático de $NiTiO_3$ con cerio: A pesar del potencial teórico del cerio como dopante para mejora de propiedades fotocatalíticas, no se identificaron estudios sistemáticos sobre Ce-$NiTiO_3$ en bases de datos consultadas (Web of Science, Scopus, ScienceDirect). Esta representa una brecha crítica considerando las propiedades únicas del Ce (múltiples estados de oxidación, niveles 4f, capacidad redox) que podrían mejorar significativamente la actividad fotocatalítica del $NiTiO_3$.

Optimización de concentración de dopante: Los estudios existentes sobre $NiTiO_3$ dopado se enfocan principalmente en concentraciones específicas (típicamente 5-10 %), sin exploración sistemática de rangos óptimos mediante diseño experimental apropiado. La presente investigación aborda esta limitación mediante evaluación de múltiples concentraciones (1-10 % Ce) con caracterización integral de propiedades resultantes.

Mecanismos de degradación de rodamina B: Mientras existe literatura abundante sobre degradación de diversos colorantes usando materiales perovskita, los mecanismos específicos para rodamina B con sistemas $NiTiO_3$ dopado permanecen inexplorados. La complejidad molecular de la rodamina B (presencia de grupos amino, carboxilo y estructuras heterocíclicas) requiere investigación mecanística detallada para optimización del proceso.

Aplicaciones en condiciones peruanas: La literatura nacional se enfoca predominantemente en TiO_2 y ZnO comerciales, con investigación muy limitada sobre materiales perovskita avanzados diseñados específicamente para condiciones de efluentes textiles peruanos (pH alcalino, alta salinidad, presencia de auxiliares químicos).

Estudios comparativos sistemáticos: Ausencia de estudios que comparen sistemáticamente diferentes estrategias de dopaje (lantánidos vs. metales de transición) en $NiTiO_3$ para aplicaciones fotocatalíticas específicas, limitando el diseño racional de materiales optimizados.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Bases científicas sobre colorantes

Los efluentes de la industria textil que contienen colorantes sintéticos presentan altas cargas de color, elevada demanda química de oxígeno (DQO) y, en muchos casos, presencia de metales pesados y compuestos recalcitrantes, lo que configura un escenario de contaminación compleja. La mayoría de los colorantes industriales pertenecen a familias como los colorantes azo, antraquinónicos y triarilmetano, caracterizadas por sistemas aromáticos conjugados que les confieren gran estabilidad frente a la biodegradación y a tratamientos convencionales, razón por la cual se consideran contaminantes prioritarios en efluentes textiles (Ataei et al., 2024).

Desde el punto de vista ecológico, la presencia de colorantes en cuerpos de agua superficiales reduce la penetración de la radiación solar, altera la fotosíntesis de organismos acuáticos y modifica la dinámica de oxígeno disuelto del ecosistema. Adicionalmente, diversos colorantes azo y sus productos de transformación han sido

vinculados con efectos mutagénicos y carcinogénicos, lo que refuerza la necesidad de emplear tecnologías de tratamiento capaces de remover el color y, simultáneamente, disminuir la toxicidad global del efluente (Le Coz, 2005).

2.2.2. Normativa peruana

2.2.2.1. Marco regulatorio ambiental

En el Perú, la gestión ambiental de efluentes se enmarca en la Ley N.° 28611, Ley General del Ambiente, que establece los principios de prevención, precaución, desarrollo sostenible e internalización de costos ambientales como base para la formulación de estándares de calidad ambiental (ECA) y límites máximos permisibles (LMP) en distintos sectores productivos. Aunque la ley no define valores numéricos para colorantes, sí obliga a que las actividades productivas controlen sus descargas líquidas de modo que no se generen riesgos significativos para la salud y el ambiente, lo cual incluye explícitamente los efluentes con colorantes textiles.

El Decreto Supremo N.° 003-2010-MINAM aprueba LMP para los efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas o Municipales, estableciendo límites para parámetros globales como pH, temperatura, demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5), DQO, sólidos suspendidos totales (SST) y coliformes termotolerantes. Estos valores se utilizan como referencia obligatoria cuando los efluentes textiles se mezclan con aguas domésticas y son tratados en sistemas municipales, de manera que el efluente final debe cumplir con los LMP establecidos antes de su descarga a cuerpos receptores.

Por su parte, los LMP sectoriales para la industria manufacturera (como los establecidos en el D.S. 003-2002-PRODUCE y normas específicas posteriores para curtido y teñido de pieles) regulan parámetros tales como pH, temperatura, SST, aceites y grasas, DBO_5, DQO y otros compuestos característicos; si bien no siempre incorporan un límite numérico de “color”, sí controlan indirectamente la carga orgánica y los contaminantes asociados a colorantes. Informes técnicos de entidades como el Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA) subrayan que el color y la presencia de colorantes en efluentes textiles constituyen factores críticos de impacto, lo que ha impulsado el uso de parámetros de color (absorbancia UV-Vis, unidades Pt-Co, etc.)

como indicadores complementarios de cumplimiento y de desempeño de los tratamientos.

2.2.2.2. Fiscalización y cumplimiento

El Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA) ejerce funciones de supervisión, fiscalización y sanción de actividades industriales. Las sanciones por incumplimiento de LMP varían según gravedad: amonestación para infracciones leves, multas de 0,25-2 UIT para infracciones moderadas y multas de 2-10,000 UIT más clausura temporal/definitiva para infracciones graves. La reincidencia incrementa las sanciones hasta un 50 % del valor base.

La Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNASS) regula las descargas industriales a sistemas de alcantarillado, estableciendo factores de carga contaminante y tarifas diferenciadas según características del efluente. Las industrias textiles enfrentan sobrecostos significativos (200-400 % de tarifa base) cuando sus descargas exceden parámetros establecidos, incentivando económicamente la implementación de sistemas de pre-tratamiento.

2.2.3. Efluentes textiles

2.2.3.1. Caracterización fisicoquímica

Los efluentes textiles presentan características extremadamente complejas y variables, dependiendo de procesos específicos, tipos de fibras, colorantes utilizados y auxiliares químicos empleados. La industria textil consume 100-200 L de agua por kilogramo de producto terminado, generando efluentes con alta carga contaminante y composición heterogénea (Islam et al., 2025).

Las características típicas incluyen: pH fuertemente alcalino (9-12) debido al uso de hidróxido de sodio en procesos de mercerizado y lavado, temperatura elevada (40-60°C) por procesos de teñido en caliente, alta salinidad (5,000-15,000 mg/L) por cloruro de sodio usado como agente agotante, color intenso (150-500 unidades Pt-Co) debido a

colorantes no fijados, y carga orgánica considerable (DQO 1,000-5,000 mg/L, DBO_5 300-1,200 mg/L) por presencia de auxiliares orgánicos y colorantes (Ataei et al., 2024).

2.2.3.2. Colorantes y auxiliares químicos

Los colorantes sintéticos representan los contaminantes más problemáticos en efluentes textiles debido a su alta estabilidad química, resistencia a biodegradación e impacto visual significativo. Los colorantes reactivos, ampliamente utilizados para fibras celulósicas, presentan eficiencias de fijación de apenas 70-80 %, resultando en concentraciones de 20-50 mg/L en efluentes (Singh, 2024).

Los auxiliares químicos incluyen surfactantes (agentes humectantes, penetrantes, dispersantes), agentes quelantes (EDTA, fosfatos), reguladores de pH (hidróxidos, carbonatos), agentes reductores (hidrosulfito de sodio, tiourea) y estabilizadores (antiespumantes, antioxidantes). Estos compuestos contribuyen significativamente a la carga contaminante total y pueden interferir con procesos de tratamiento biológico (Atacag Erkurt, 2010).

2.2.3.3. Impactos ambientales y sanitarios

La descarga inadecuada de efluentes textiles causa impactos ambientales severos: eutrofización de cuerpos receptores por aporte de nutrientes (nitrógeno, fósforo), reducción de oxígeno disuelto por alta demanda bioquímica, alteración del pH de aguas naturales, acumulación de metales pesados en sedimentos y toxicidad aguda/crónica sobre organismos acuáticos (Alzain et al., 2023).

Los riesgos sanitarios incluyen irritación dérmica y ocular por contacto directo, efectos respiratorios por inhalación de vapores, potencial carcinogénico de colorantes azoicos que liberan aminas aromáticas durante metabolismo y disrupción endocrina por compuestos fenólicos presentes en auxiliares químicos (Islam et al., 2025).

2.2.4. Colorantes

Los colorantes son compuestos orgánicos ampliamente utilizados en diversas industrias, como la textil, papelera, alimentaria, farmacéutica y cosmética, debido a su capacidad para conferir color y estabilidad a los productos. Se clasifican según su estructura química (azo, antraquinonas, xantenos, trifenilmetanos, entre otros) o según su modo de aplicación (reactivos, directos, ácidos, básicos, dispersos, etc.). Estas moléculas suelen presentar estructuras aromáticas complejas con alta conjugación electrónica, lo que les otorga propiedades ópticas específicas, alta solidez frente a la luz y resistencia a la degradación (Ataei et al., 2024).

Sin embargo, dichas propiedades también dificultan su eliminación del medio ambiente una vez liberados. Durante los procesos industriales, una fracción significativa de los colorantes no se fija al sustrato y termina siendo descargada en las aguas residuales. Se estima que entre un 10 % y un 20 % del total de colorantes utilizados llega a los cuerpos de agua, donde su presencia, incluso en concentraciones muy bajas (< 1 mg/L), genera un impacto visual y altera la transmisión de luz solar, afectando los procesos fotosintéticos de organismos acuáticos.

Además del efecto estético, muchos colorantes y sus productos de degradación presentan toxicidad aguda o crónica, generando estrés oxidativo, bioacumulación y posibles efectos mutagénicos en organismos acuáticos. Su persistencia en el ambiente se debe a la estabilidad de sus enlaces azo y a la dificultad de los microorganismos para degradar sus estructuras aromáticas. Por estas razones, los colorantes son considerados contaminantes emergentes y su eliminación de las aguas residuales constituye un desafío prioritario en el tratamiento de efluentes industriales (Mondal et al., 2018).

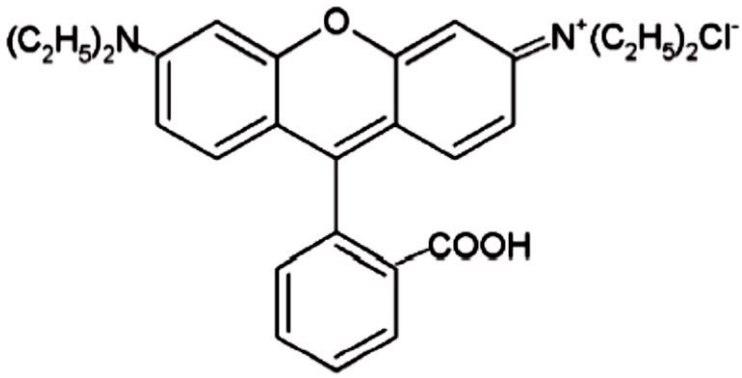
2.2.5. Rodamina B

La rodamina B (RhB), clasificada químicamente como un colorante catiónico del grupo de los xantenos (IUPAC: cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino) xanten-3-ilideno]-dietilazanio), destaca por su uso masivo en las industrias textiles, cosméticas y de tintas, así como en estudios biológicos y analíticos como marcador fluorescente. Su

fórmula molecular es $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, con una masa molar de 479,02 g/mol. Presenta una fuerte coloración rojiza-rosada y una elevada absorción en la región visible, alrededor de 554 nm, derivada de su extenso sistema de anillos aromáticos conjugados (Naseem et al., 2024).

Figura 1

Estructura molecular del colorante Rodamina B



Desde el punto de vista ambiental, la Rhodamina B se considera un contaminante persistente. Su estructura le confiere una notable estabilidad frente a la luz, el calor y el pH, reduciendo su susceptibilidad a los procesos de biodegradación. En cuerpos de agua, su presencia puede obstaculizar el paso de la luz, afectando la fotosíntesis acuática, y su bioacumulación produce efectos tóxicos en organismos vivos. Diversos estudios la han asociado con posibles efectos carcinogénicos, mutagénicos e irritantes, motivando su inclusión en la lista de sustancias prioritarias para el control en efluentes industriales (Abouri et al., 2025).

La eliminación de Rhodamina B del agua representa un desafío tecnológico debido a su resistencia a los métodos convencionales de tratamiento, como la sedimentación y la filtración. Esto ha impulsado el desarrollo de alternativas avanzadas, tales como la adsorción, la fotocatálisis o los procesos de oxidación avanzada, encaminadas a su degradación completa o mineralización.

2.2.6. Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores son materiales que, al ser irradiados con luz de energía adecuada, generan pares electrón-hueco capaz de iniciar reacciones de oxidación y reducción en su superficie. Este proceso es fundamental para la degradación de contaminantes orgánicos, como los colorantes, en soluciones acuosas. Los semiconductores más empleados incluyen el dióxido de titanio (TiO_2), el óxido de cinc (ZnO), el óxido de hierro (Fe_2O_3), así como perovskitas y compuestos basados en metales de transición (Mancuso y Iervolino, 2022).

El mecanismo de acción de un fotocatalizador comienza con la absorción de un fotón de energía igual o superior a su banda prohibida, lo que promueve un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Estos portadores de carga pueden migrar a la superficie del material y reaccionar con moléculas de agua u oxígeno disueltos, generando especies reactivas como los radicales hidroxilos (- OH) y el superóxido (O_2^-). Estas especies atacan los enlaces cromóforos y aromáticos de los colorantes, promoviendo su descomposición en productos menos tóxicos o incluso en CO_2 y H_2O (Banerjee et al., 2014).

La eficiencia de un fotocatalizador depende de varios factores clave: la banda prohibida (que determina el rango de absorción de luz), la morfología y el área superficial, la estabilidad química y la capacidad de separación y migración de los pares electrón-hueco. Los materiales con banda prohibida estrecha, como el Fe_2O_3, absorben luz visible, mientras que el TiO_2 requiere luz UV para activarse. Para superar esta limitación, se han desarrollado estrategias como el dopaje con metales (Ag, Cu, Fe) o no metales (N, S, C), la formación de heterouniones (por ejemplo, TiO_2/ZnO) y la modificación con materiales carbonosos, que permiten la absorción en el rango visible y mejoran la actividad catalítica.

Recientemente, el desarrollo de fotocatalizadores nanoestructurados, compuestos híbridos y materiales porosos ha permitido aumentar significativamente la eficiencia y la reutilización del catalizador. Los materiales porosos ofrecen mayor área superficial para la adsorción del contaminante, mientras que los compuestos híbridos, como TiO_2/carbón

activado o perovskitas dopadas, mejoran la separación de los portadores de carga y facilitan la recuperación del catalizador después del tratamiento. Además, el uso de soportes como grafeno, polímeros y materiales biológicos ha abierto nuevas posibilidades para la aplicación en procesos de tratamiento de aguas residuales, aumentando la sostenibilidad y reduciendo costos operativos (Chong et al., 2010).

2.2.7. Métodos de síntesis

La síntesis de fotocatalizadores es un paso fundamental para obtener materiales con propiedades óptimas en la degradación de contaminantes. Existen múltiples métodos, cada uno con ventajas y limitaciones que dependen del tipo de material y de las condiciones de operación requeridas.

- **Síntesis sol-gel:** Este método implica la hidrólisis y policondensación de precursores metálicos (como alcoholes metálicos) en medio acuoso o alcohólico, seguida de un proceso de secado y calcinación. Permite obtener materiales de alta pureza, controlar la morfología y la composición, y es ampliamente utilizado para la preparación de óxidos semiconductores (Chuang et al., 2012).

- **Síntesis solvotermal/hidrotermal:** Consiste en la reacción de precursores en un reactor cerrado a temperaturas y presiones elevadas, favoreciendo la formación de estructuras nanoestructuradas y la cristalización controlada. Es especialmente útil para obtener partículas uniformes, nanotubos, nanobarras y estructuras porosas (Cai et al., 2025).

- **Coprecipitación:** Se basa en la precipitación simultánea de iones metálicos en solución, seguida de lavado, secado y calcinación para obtener el óxido deseado. Es un método simple, escalable y adecuado para la preparación de óxidos mixtos y perovskitas (Gabal et al., 2013).

- **Dopaje y funcionalización:** Consiste en la incorporación de iones metálicos o no metálicos durante la síntesis o por post-tratamiento. El dopaje modifica

la estructura electrónica del semiconductor, reduce la banda prohibida y mejora la respuesta fotocatalítica en el rango visible (Khan et al., 2021).

- **Preparación de compuestos híbridos:** Incluye la combinación de óxidos con materiales carbonosos (grafeno, nanotubos de carbono), polímeros o soportes como carbón activado. Estos materiales híbridos aumentan la superficie activa, mejoran la separación de los portadores de carga y facilitan la recuperación del catalizador después del tratamiento (Abouri et al., 2025).

- **Síntesis por microondas:** Utiliza la energía de microondas para acelerar la reacción de síntesis, reduciendo el tiempo y la temperatura de procesamiento. Es útil para la preparación de materiales nanoestructurados y compuestos complejos (Althomali et al., 2023).

La selección del método de síntesis influye directamente en la eficiencia, estabilidad y facilidad de separación del fotocatalizador, así como en su reutilización en procesos de tratamiento de aguas residuales. En la presente investigación se desarrollará el método sol-gel.

2.2.8. Sol Gel

Es un método químico húmedo que involucra procesos químicos y físicos, como la hidrólisis, la polimerización, el secado y la densificación. En el proceso sol-gel, la síntesis de óxidos inorgánicos se logra a partir de precursores inorgánicos u organometálicos. Los seis pasos importantes en la síntesis sol-gel son los siguientes (Livage, 1997)):

a) **Hidrólisis:** Este proceso comienza con la mezcla de un alcóxido metálico y agua en un solvente (generalmente alcohol) a temperatura ambiente o ligeramente elevada. Se añaden catalizadores ácidos o básicos para acelerar la reacción.

b) **Polimerización:** Implica la condensación de moléculas adyacentes en las que se eliminan H_2O y alcohol y se forman enlaces de óxido metálico. Las redes poliméricas crecen a dimensiones coloidales en estado líquido (sol).

c) **Gelación:** las redes poliméricas se unen para formar una red tridimensional en todo el líquido. El sistema se convierte en algo rígido, característico de un gel al eliminar el solvente del sol. Sin embargo, las moléculas del disolvente, agua y alcohol permanecen dentro de los poros del gel. La agregación de unidades poliméricas más pequeñas a la red principal continúa progresivamente al envejecer el gel.

d) **Secado:** Se elimina el agua y el alcohol a temperaturas moderadas (<200 °C), dejando un óxido de metal hidroxilado con contenido orgánico residual.

e) **Deshidratación:** Este paso se lleva a cabo entre 400 y 800 °C para eliminar los residuos orgánicos y el agua unida químicamente, produciendo un óxido metálico vítreo con hasta un 20-30 % de microporosidad.

f) **Densificación:** Se utilizan temperaturas superiores a 1000 °C para formar el producto de óxido denso.

El método sol-gel se caracteriza por producir partículas uniformes con dimensiones nanométricas. También presenta la ventaja de requerir temperaturas de síntesis relativamente bajas y resulta adecuado para la elaboración de películas delgadas y recubrimientos. Por estas razones, es una de las técnicas más utilizadas en la obtención de materiales (Navas et al., 2021).

2.2.9. Fotocatálisis Heterogénea

2.2.9.1. Principios fundamentales

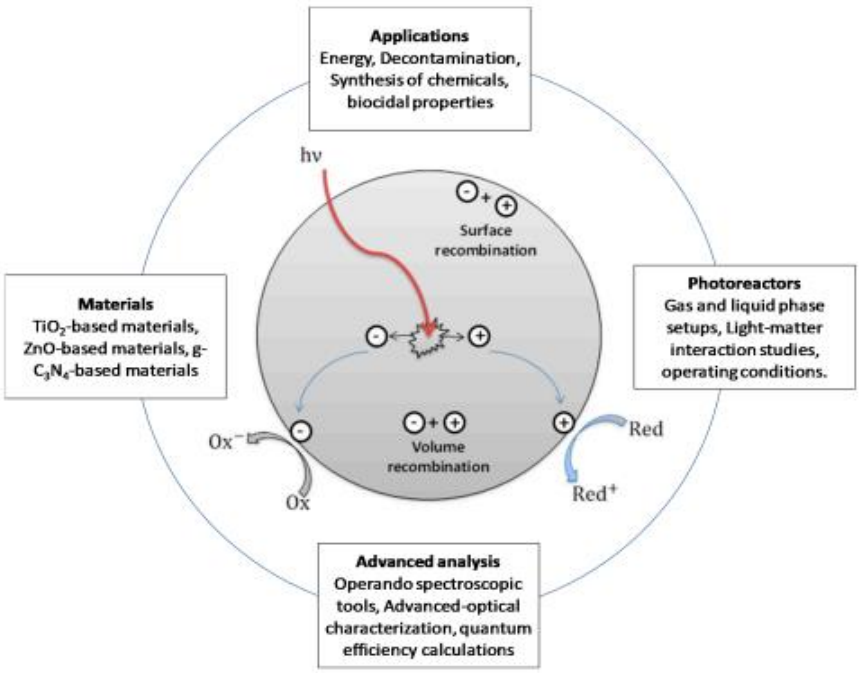
La fotocatálisis heterogénea se define como la aceleración de reacciones fotoquímicas mediante la presencia de un catalizador semiconductor que no se consume durante el proceso (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013). El mecanismo fundamental involucra la absorción de fotones con energía igual o superior al band gap del semiconductor,

promoviendo electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción y generando pares electrón-hueco (e^-/h^+) con alto potencial redox.

La secuencia de eventos incluye: (i) fotoactivación del semiconductor mediante absorción de radiación apropiada ($h\nu \geq Eg$), (ii) generación de pares e^-/h^+ con separación espacial, (iii) migración de portadores hacia la superficie del catalizador, (iv) reacciones redox con especies adsorbidas (contaminantes, O_2, H_2O) y (v) formación de especies reactivas altamente oxidantes (•OH, O_2•$^-$, H_2O_2) capaces de mineralizar contaminantes orgánicos.

Figura 2

Representación del mecanismo de fotocatálisis heterogéneo (Muñoz-Batista y Luque, 2021)



2.2.9.2. Termodinámica de procesos Fotocatalíticos

La viabilidad termodinámica de reacciones fotocatalíticas depende de las posiciones relativas de las bandas de conducción y valencia del semiconductor respecto a los potenciales redox de especies involucradas. Para la generación eficiente de radicales

hidroxilos, el potencial de la banda de valencia debe ser más positivo que $E°(•OH/H_2O)$ = +2,38 V vs ENH, mientras que la banda de conducción debe posicionarse más negativa que $E°(O_2/O_2•^-)$ = -0,16 V vs ENH para reducción de oxígeno molecular.

Los semiconductores con band gaps entre 2,0-3,5 eV resultan óptimos para aplicaciones fotocatalíticas: band gaps menores (< 2,0 eV) favorecen recombinación rápida de portadores, mientras band gaps superiores (> 3,5 eV) limitan la absorción a radiación UV de alta energía, reduciendo la eficiencia cuántica bajo condiciones de iluminación práctica (Ohtani, 2014).

2.2.9.3. Factores que afectan la eficiencia fotocatalítica

La eficiencia de procesos fotocatalíticos depende de múltiples factores interrelacionados:

Propiedades del semiconductor: Band gap, área superficial específica, cristalinidad, defectos cristalinos, morfología de partículas y propiedades de transporte electrónico. Materiales con alta área superficial (> 50 m^2/g) y cristalinidad elevada (> 90%) típicamente exhiben actividades superiores.

Condiciones operacionales: Intensidad y distribución espectral de radiación, pH de la solución, temperatura, concentración inicial de contaminante, dosis de catalizador y presencia de especies interferentes (iones inorgánicos, materia orgánica natural).

Características del contaminante: Estructura molecular, grupos funcionales, coeficiente de adsorción sobre el catalizador, potencial de oxidación y productos de degradación formados. Compuestos con grupos electrón-donadores (-OH, $-NH_2$) generalmente se degradan más rápidamente que aquellos con grupos electrón-atractores ($-NO_2$, -COOH).

2.3. Definición de términos

A continuación, se definen los términos técnicos y conceptos especializados empleados de manera recurrente en la presente investigación, con el propósito de

delimitar con precisión su alcance semántico en el contexto de la nanociencia y la fotocatálisis heterogénea.

Fotocatálisis heterogénea: Proceso fotoquímico en el que un semiconductor (fotocatalizador) absorbe fotones y genera especies reactivas de oxígeno (ERO) capaces de mineralizar contaminantes orgánicos presentes en fase líquida o gaseosa.

Band gap (Eg): Energía de banda prohibida, expresada en electronvoltios (eV), que un electrón de la banda de valencia debe adquirir para ser promovido a la banda de conducción. Determina el rango espectral de activación del fotocatalizador.

Dopaje: Introducción controlada de iones de un elemento exógeno (dopante) en la red cristalina de un semiconductor para modificar sus propiedades electrónicas, ópticas y/o estructurales. En este trabajo, el cerio sustituye parcialmente al níquel en la estructura ilmenita del $NiTiO_3$.

Estructura ilmenita (ABO_3): Tipo estructural adoptado por el $NiTiO_3$ (grupo espacial R-3) en el que los cationes Ni^{2+} y Ti^{4+} ocupan sitios octaédricos alternos de la red hexagonal de oxígeno. Esta arquitectura permite incorporar dopantes de distinto radio iónico con relativa estabilidad de fase.

$NiTiO_3$ (titanato de níquel): Semiconductor de óxido mixto con estructura tipo ilmenita y band gap de ~2,2 eV, lo que posibilita su activación en el rango visible del espectro solar, diferenciándolo del TiO_2 convencional (Eg = 3,2 eV, solo UV).

Cerio (Ce): Lantánido con estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} que actúa como mediador redox en la fotocatálisis. Su ciclo reversible $Ce^{3+/}Ce^{4+}$ captura portadores fotogenerados, reduciendo la recombinación electrón-hueco y mejorando la eficiencia fotocatalítica.

Rodamina B (RhB): Colorante xanténico catiónico ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) de amplio uso industrial textil, seleccionado como contaminante modelo por su alta estabilidad química, fuerte absorción visible ($\lambda max \sim 554$ nm) y representatividad de colorantes sintéticos recalcitrantes.

Método sol-gel: Técnica de síntesis química que comprende la hidrólisis y condensación de precursores moleculares para formar una red polimérica inorgánica (gel) que, tras secado y calcinación, produce óxidos de alta pureza con morfología controlable.

Refinamiento Rietveld: Método de análisis estructural por DRX que ajusta iterativamente los parámetros de red cristalina, tamaño de cristalito y microdeformación, minimizando la diferencia entre el patrón difractado experimental y el calculado a partir de un modelo estructural.

Tamaño de cristalito (D): Dimensión media de los dominios cristalinos coherentes estimada por la ecuación de Scherrer a partir del ensanchamiento de reflexiones DRX. Refleja el orden cristalino interno del material, a diferencia del tamaño de partícula observado por SEM.

Constante cinética de pseudo-primer orden (k): Parámetro que cuantifica la velocidad de degradación fotocatalítica (min^{-1}), obtenido por linealización del modelo de Langmuir-Hinshelwood: $-\ln(C/C_0) = k \cdot t$. Un mayor k indica mayor velocidad de mineralización del colorante.

Especies reactivas de oxígeno (ERO): Agentes oxidantes generados durante la fotocatálisis, incluyendo radicales hidroxilo (·OH), anión superóxido (O_2^-) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), responsables de la oxidación y mineralización de los contaminantes orgánicos.

2.4. Técnicas de Caracterización

2.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Al dirigir un haz monocromático de rayos X hacia un cristal, la radiación se dispersa. La disposición periódica de los átomos en el cristal provoca una interferencia constructiva entre las ondas de rayos X que son dispersadas por cada átomo (Suryanarayana y Norton, 1998). Este fenómeno se denomina difracción, y en determinados ángulos de incidencia se puede observar una luz “reflejada” (en realidad,

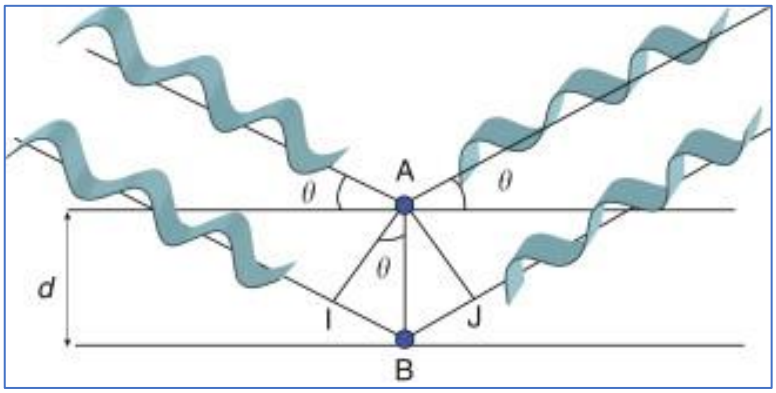
luz difractada), cuya relación con la radiación original está determinada por la Ley de Bragg (ecuación 1).

$$n\lambda = 2d_{hkl} sen\ \theta \qquad (1)$$

Así, para determinar los planos cristalinos caracterizados por los índices (h k l) y una distancia interplanar d, se cumple una condición de interferencia constructiva cuando la diferencia de recorrido 2d·sinθ entre dos haces difractados (ver figura 3) es un múltiplo entero de la longitud de onda incidente, nλ. Esta condición se cumple cuando el haz incidente forma un ángulo θ con dichos planos cristalinos y permite predecir la dirección en la que ocurrirá la difracción. Esta condición predice la dirección en la que se dan las interferencias constructivas entre haces de rayos X dispersados constantemente por el cristal (Grupo IMaCris, 2006).

Figura 3

La condición para la reflexión: la ley de Bragg



2.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), acoplada a análisis elemental por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS/EDX), se utilizó para caracterizar la morfología superficial y la composición química elemental de las muestras sólidas.

2.4.2.1. Fundamentos de la microscopía electrónica de barrido

La SEM emplea un haz focalizado de electrones que barre la superficie de la muestra, generando señales electrónicas y de rayos X producto de la interacción haz–materia. Las imágenes se forman principalmente a partir de electrones secundarios (SE), sensibles a la topografía superficial, y electrones retrodispersados (BSE), que aportan contraste composicional ligado al número atómico efectivo de las fases. La técnica ofrece un amplio rango de aumentos (hasta ~500 000×) y resolución del orden de nanómetros, lo que permite estudiar en detalle la morfología, la distribución de partículas y la presencia de defectos o poros en materiales inorgánicos y orgánicos. Además, la gran profundidad de campo de la SEM facilita la observación de superficies rugosas o estructuras tridimensionales complejas en comparación con la microscopía óptica (Fischer et al., 2024).

2.4.2.2. Condiciones experimentales de SEM

Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (indicar marca y modelo), operado a un voltaje de aceleración típico en el rango de 5–20 kV, dependiendo de la naturaleza de la muestra y del compromiso entre resolución y volumen de interacción. Las muestras se montaron sobre portaobjetos metálicos utilizando carbono conductor o cinta de aluminio, y cuando fue necesario, se recubrieron con una fina capa conductora (Au, Pt o C) mediante sputtering para minimizar la carga superficial y mejorar la calidad de imagen. Las imágenes se adquirieron en modo de electrones secundarios para resaltar la topografía y en modo de electrones retrodispersados para evidenciar contrastes composicionales entre distintas fases. El tamaño de punto (spot size), la distancia de trabajo y el tiempo de residencia se optimizaron para obtener una relación señal/ruido adecuada sin degradar la muestra (Yoshida et al., 2016).

2.4.2.3. Análisis elemental por EDS/EDX acoplado a SEM

El análisis elemental se llevó a cabo mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS/EDX) acoplada al microscopio electrónico. Esta técnica se basa

en la detección de los rayos X característicos emitidos cuando el haz de electrones ioniza las capas internas de los átomos de la muestra, produciendo transiciones electrónicas cuya energía es específica de cada elemento. La EDS permite determinar la composición elemental cualitativa y semi-cuantitativa en regiones seleccionadas del campo de visión, así como generar mapas de distribución elemental (elemental mapping) que muestran la homogeneidad o segregación de los elementos presentes. La precisión cuantitativa depende de factores como el voltaje de aceleración, la geometría de detección, las correcciones de matriz (ZAF/φ(ρz)) y la calidad de la calibración del detector (Abd Mutalib et al., 2017).

2.4.3. Espectroscopia UV-visible

La determinación de la energía de banda prohibida (Eg), que puede medirse a través de su espectro de absorción, es de vital importancia en la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales, ya que de esta manera se determina el tipo de absorción del material dentro del espectro electromagnético a utilizar para activar los materiales, el cual puede ser dentro del espectro visible o el ultravioleta.

Durante la interacción de la energía (haz) con la materia, ocurre el fenómeno de reflectancia difusa, que provoca la formación de haces de energía que van en todas direcciones, los cuales se dirigen a formar, mediante la esfera de integración, un solo haz. Este haz pasa por un monocromador que se encargará de filtrar la energía. Cada haz de cada longitud de onda pasa por un detector que registra la señal, convirtiéndola en valores de absorbancia. Así se genera un barrido espectral en el intervalo de longitud de onda (Perkampus, 1992).

Una vez que se obtienen los espectros de absorbancia, se determina la longitud de onda de mayor absorbancia, extrapolando la pendiente del gráfico de absorbancia (A) con la intersección de la longitud de onda (λ), obteniendo así el Eg mediante la siguiente ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde:

Eg: es la energía de banda prohibida, eV,

h: es la constante de Plank, 6,63 x 10-34 J-s,

c: es la velocidad de la luz, 3 x 108 m/s2 y,

λ: es la longitud de onda a la que absorbe el fotocatalizador, nm.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se detalla la metodología experimental empleada para la síntesis del fotocatalizador de titanato de níquel dopado con cerio (Ce-$NiTiO_3$), así como los procedimientos analíticos y experimentales desarrollados para evaluar su eficiencia fotocatalítica en la degradación del colorante rodamina B bajo condiciones de irradiación ultravioleta controlada. La selección de esta metodología se fundamenta en la necesidad de obtener materiales nanoestructurados con propiedades ópticas y superficiales optimizadas para aplicaciones en fotocatálisis heterogénea, considerando que el titanato de níquel presenta características prometedoras como semiconductor de banda prohibida estrecha, pero requiere modificaciones estructurales mediante dopaje para mejorar su eficiencia fotocatalítica.

La estrategia metodológica adoptada integra técnicas de síntesis química suave con caracterización multianalítica avanzada, permitiendo establecer correlaciones estructura-propiedad-actividad que son fundamentales para la comprensión de los mecanismos fotocatalíticos involucrados. El enfoque experimental se diseñó considerando las variables críticas que influyen en la actividad fotocatalítica, incluyendo la concentración del dopante de cerio, las condiciones de síntesis, los parámetros de calcinación y las condiciones operacionales del sistema fotocatalítico. Esta aproximación sistemática garantiza la reproducibilidad de los resultados y permite optimizar las propiedades del material para aplicaciones específicas en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes orgánicos.

3.1. Enfoque, tipo y diseño de la investigación

3.1.1. Enfoque de la investigación

La presente investigación adopta un enfoque cuantitativo, dado que los fenómenos de interés, tales como las modificaciones estructurales, ópticas y fotocatalíticas inducidas por el dopaje con cerio, se cuantifican mediante variables numéricamente medibles: el porcentaje de degradación (η%), la constante cinética de pseudo-primer orden (k, en

min^{-1}) con su coeficiente de determinación (R^2), los parámetros de red cristalina (a, c, en Å), el tamaño de cristalito (D, en nm) y la energía de banda prohibida (E_g, en eV). El análisis de los datos es de carácter descriptivo y comparativo, orientado a identificar tendencias sistemáticas entre la concentración de dopante y las propiedades resultantes de los materiales sintetizados.

3.1.2. Tipo de investigación

Conforme a la clasificación de Hernández-Sampieri et al. (2014), la investigación es de tipo aplicada experimental. Es experimental porque el investigador manipula deliberadamente la variable independiente —la concentración molar de cerio (0 %, 1 %, 3 % y 5 %)— para observar su efecto controlado sobre las variables dependientes bajo condiciones de laboratorio. Es aplicada porque los resultados se orientan a resolver un problema ambiental concreto: la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos recalcitrantes en efluentes textiles, en consonancia con el objetivo establecido en el Proyecto de Tesis aprobado (2024).

3.1.3. Diseño de la investigación

El diseño es experimental puro con grupo control, en concordancia con lo declarado en el Proyecto de Tesis aprobado (2024): cuatro grupos de tratamiento ($NiTiO_3$ puro, el cual es el grupo control, y $NiTiO_3$ dopado con 1 %, 3 % y 5 % molar de cerio) sintetizados bajo el mismo protocolo sol-gel, garantizando que la única variable sistemáticamente modificada sea la concentración de cerio. La estrategia analítica combina: (a) el cálculo del porcentaje de degradación $\eta\ (\%) = [(C_0 - Ct) / C_0] \times 100$, y (b) el ajuste cinético al modelo de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood [$-\ln(C/C_0) = k \cdot t$], que permite la comparación cuantitativa de la actividad fotocatalítica entre grupos a través de la constante cinética k y el coeficiente R^2. El análisis es de naturaleza descriptiva y comparativa; no se implementaron pruebas de significancia estadística inferencial.

3.2. Síntesis del fotocatalizador Ce-$NiTiO_3$

3.2.1. Materiales y reactivos químicos

Los reactivos empleados en la síntesis fueron adquiridos de proveedores certificados y utilizados sin purificación adicional:

- Nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) - Merck, grado analítico
- Isopropóxido de titanio ($Ti(C_3H_7O)_4$) - Merck, 97% pureza
- Nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Merck, grado reactivo
- 2-propanol (C_3H_8O) - Merck, grado HPLC
- Ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H2O$) - Merck, grado analítico
- Agua desionizada (resistividad 18.2 MΩ·cm)

3.2.2. Procedimiento de síntesis mediante método sol-gel

La síntesis de $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio se realizó mediante el método sol-gel modificado, adaptando la metodología reportada para sistemas similares desarrollada por Quispe y colaboradores (Quispe Cohaila et al., 2024). El proceso consistió en las siguientes etapas:

Preparación de soluciones precursoras:

Para la obtención de muestras con diferentes concentraciones de dopaje (1, 3 y 5 molar), se calcularon las cantidades estequiométricas según la fórmula $Ni_{1-x}Ce_xTiO_3$, donde x representa la fracción molar de cerio sustituyendo al níquel.

Tabla 1

Cantidades estequiométricas y molaridades de los precursores

Muestra	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$		$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	
	Masa (g)	**Molaridad (M)**	**Volumen (mL)**	**Molaridad (M)**	**Masa (g)**	**Molaridad (M)**	**Masa (g)**	**Molaridad (M)**
$NiTiO_3$ (0% Ce)	2,909	0,2	3,55	0,2	0	0	4,203	0,2
$NiTiO_3$-1%Ce	2,88	0,198	3,55	0,2	0,087	0,002	4,203	0,2
$NiTiO_3$-3%Ce	2,821	0,194	3,55	0,2	0,26	0,006	4,203	0,2
$NiTiO_3$-5%Ce	2,763	0,19	3,55	0,2	0,434	0,01	4,203	0,2

Volumen total de solución acuosa: 100 mL para cada síntesis Concentración total de cationes metálicos: 0,200 M Relación molar ácido cítrico: cationes metálicos = 1:1.

Masas molares utilizadas:

- $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 290,79 g/mol
- $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$: 284,22 g/mol (densidad: 0,96 g/mL)
- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: 434,22 g/mol
- $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$: 210,14 g/mol

La síntesis de los fotocatalizadores $NiTiO_3$ dopados con cerio se realizó mediante el método sol-gel modificado, empleando ácido cítrico como agente quelante y 2-propanol como medio de dispersión. El procedimiento experimental se diseñó para garantizar la incorporación homogénea del dopante de cerio y la formación controlada de la fase cristalina mediante un proceso de gelificación rápida a temperatura ambiente seguido de tratamiento térmico optimizado.

Preparación de la solución precursora de cationes metálicos

El proceso comenzó con la preparación de una solución acuosa conteniendo los precursores de níquel y cerio en las proporciones estequiométricas correspondientes a cada composición objetivo. Se disolvieron cantidades calculadas de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) en 25 mL de agua desionizada bajo agitación magnética constante a temperatura ambiente durante 30 minutos, obteniéndose una solución transparente cuya coloración varió desde verde intenso (muestra pura de $NiTiO_3$) hasta tonalidades verde-amarillentas a medida que aumentó el contenido de cerio. Paralelamente, se preparó una solución de ácido cítrico monohidrato ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) en 15 mL de agua desionizada, empleando una relación molar 1:1 con respecto al total de cationes metálicos ($Ni^{2+} + Ce^{3+}$) para asegurar la formación completa de complejos metal-citrato estables. Esta solución de ácido cítrico se adicionó gota a gota a la mezcla de nitratos bajo agitación magnética vigorosa, manteniendo temperatura ambiente, favoreciendo la formación de complejos quelatos multidentados con los cationes Ni^{2+} y Ce^{3+}. Durante esta etapa, los grupos carboxilato del ácido cítrico coordinaron con los cationes metálicos, evidenciado por un incremento gradual en la viscosidad de la solución y cambios sutiles en su coloración, proceso que asegura la distribución homogénea de ambos cationes a nivel molecular y previene la precipitación selectiva que podría conducir a la segregación de fases.

Adición del precursor de titanio y gelificación inmediata

Una vez completada la quelación de los cationes de níquel y cerio, se añadieron 20 mL de 2-propanol (isopropanol) a la solución de nitratos metálicos quelados, manteniendo agitación magnética constante a velocidad moderada (aproximadamente 200 rpm) y temperatura ambiente sin aplicación de calentamiento externo. El 2-propanol actúa como medio de dispersión y moderador de la velocidad de hidrólisis del precursor alcóxido que se adicionará posteriormente. Inmediatamente después, el isopropóxido de titanio ($Ti(OC_3H_7)_4$) se adicionó directamente gota a gota sobre esta solución bajo agitación magnética vigorosa. La adición del isopropóxido indujo una transformación inmediata y dramática en el sistema: al entrar en contacto con el medio acuoso-alcohólico, el compuesto alcóxido experimentó reacciones de hidrólisis extremadamente rápidas

debido a la alta reactividad de los grupos Ti-OR frente al agua, produciéndose instantáneamente la formación de especies Ti-OH altamente reactivas. Estas especies recién formadas se condensaron de manera casi simultánea, generando una red tridimensional de enlaces Ti-O-Ti, Ti-O-Ni y posiblemente Ti-O-Ce que se propagó rápidamente a través de todo el volumen de la solución. La gelificación ocurrió de forma prácticamente inmediata tras la adición completa del isopropóxido de titanio, transformando el sistema líquido en un gel viscoso, cohesivo y translúcido de color amarillo-verdoso en un período no mayor a 5-10 minutos. Esta rápida transición sol-gel es característica de sistemas donde existe alta concentración de agua y ausencia de catálisis ácida fuerte, condiciones que favorecen la hidrólisis y condensación aceleradas del precursor alcóxido. El gel formado presentó una consistencia gelatinosa, pero autoportante, con apariencia homogénea y sin evidencia de precipitación o separación de fases, indicando la incorporación exitosa de todos los componentes en una estructura tridimensional única. La agitación magnética se mantuvo durante los primeros minutos de formación del gel para asegurar la homogeneidad final del material, aunque la creciente viscosidad eventualmente dificultó la rotación del agitador magnético.

Secado controlado del gel

El gel recién formado se transfirió cuidadosamente a placas Petri de vidrio borosilicato de 100 mm de diámetro, previamente limpiadas y secadas, distribuyéndolo uniformemente en capas delgadas de espesor aproximado de 3-5 mm para maximizar el área superficial expuesta y facilitar la eliminación uniforme de solventes desde toda la matriz del gel. El uso de placas Petri, con su geometría de base plana amplia y bordes bajos, favorece el secado homogéneo del material al permitir una evaporación más eficiente que recipientes de mayor profundidad. Las placas Petri conteniendo el gel se colocaron inmediatamente en una estufa de convección natural previamente estabilizada a 40 °C, temperatura relativamente baja seleccionada estratégicamente para promover el secado lento y controlado durante un período prolongado de 48 horas. Este proceso de secado a baja temperatura es crítico para la calidad del material final por múltiples razones fundamentales. Primero, permite la evaporación gradual del agua y el 2-propanol atrapados en la red porosa del gel, minimizando el desarrollo de gradientes de

concentración que podrían generar tensiones capilares durante la contracción del material. Segundo, proporciona tiempo suficiente para que continúen las reacciones de condensación en estado semisólido, fortaleciendo la red de óxido mixto mediante la formación de enlaces químicos adicionales entre las especies metálicas. Tercero, previene el agrietamiento macroscópico del material que típicamente ocurre cuando el secado es demasiado rápido a temperaturas elevadas, ya que la evaporación acelerada genera tensiones mecánicas que exceden la resistencia mecánica del gel en consolidación. La configuración en placas Petri con capas delgadas minimiza adicionalmente las tensiones por contracción diferencial entre la superficie y el interior del gel, resultando en xerogeles de mayor calidad con menor agrietamiento. Durante las 48 horas de secado a 40°C, el gel experimentó una contracción volumétrica progresiva respecto a su volumen inicial debido a la pérdida de fase líquida y el colapso parcial de la estructura porosa, transformándose gradualmente en un xerogel sólido adherido a la base de la placa Petri, de textura vítrea quebradiza y color marrón oscuro a negro, dependiendo del contenido de níquel y cerio. Esta coloración oscura es característica de los complejos de níquel y óxidos de níquel parcialmente formados durante el proceso de condensación y secado. El xerogel resultante presentó apariencia de láminas delgadas con superficie lisa y brillo vítreo, con agrietamiento mínimo gracias al proceso de secado controlado a baja temperatura en configuración de capa delgada, formando fragmentos irregulares que se desprendieron fácilmente de la placa Petri mediante espátula de acero inoxidable.

Molienda extendida del xerogel

El xerogel seco obtenido se transfirió cuantitativamente a un mortero de ágata de 100 mm de diámetro y se molió manualmente de manera continua durante 30 minutos, aplicando movimientos circulares sistemáticos con presión moderada y constante mediante el pistilo de ágata hasta obtener un polvo extremadamente fino y homogéneo de color negro-marrón uniforme. La molienda extendida de 30 minutos, significativamente más prolongada que los tiempos típicos de molienda manual, asegura una reducción sustancial del tamaño de partícula y una homogeneización excepcional del material. El mortero de ágata, material inerte de alta dureza (7 en la escala de Mohs) compuesto principalmente de SiO_2 microcristalino, no contamina la muestra con

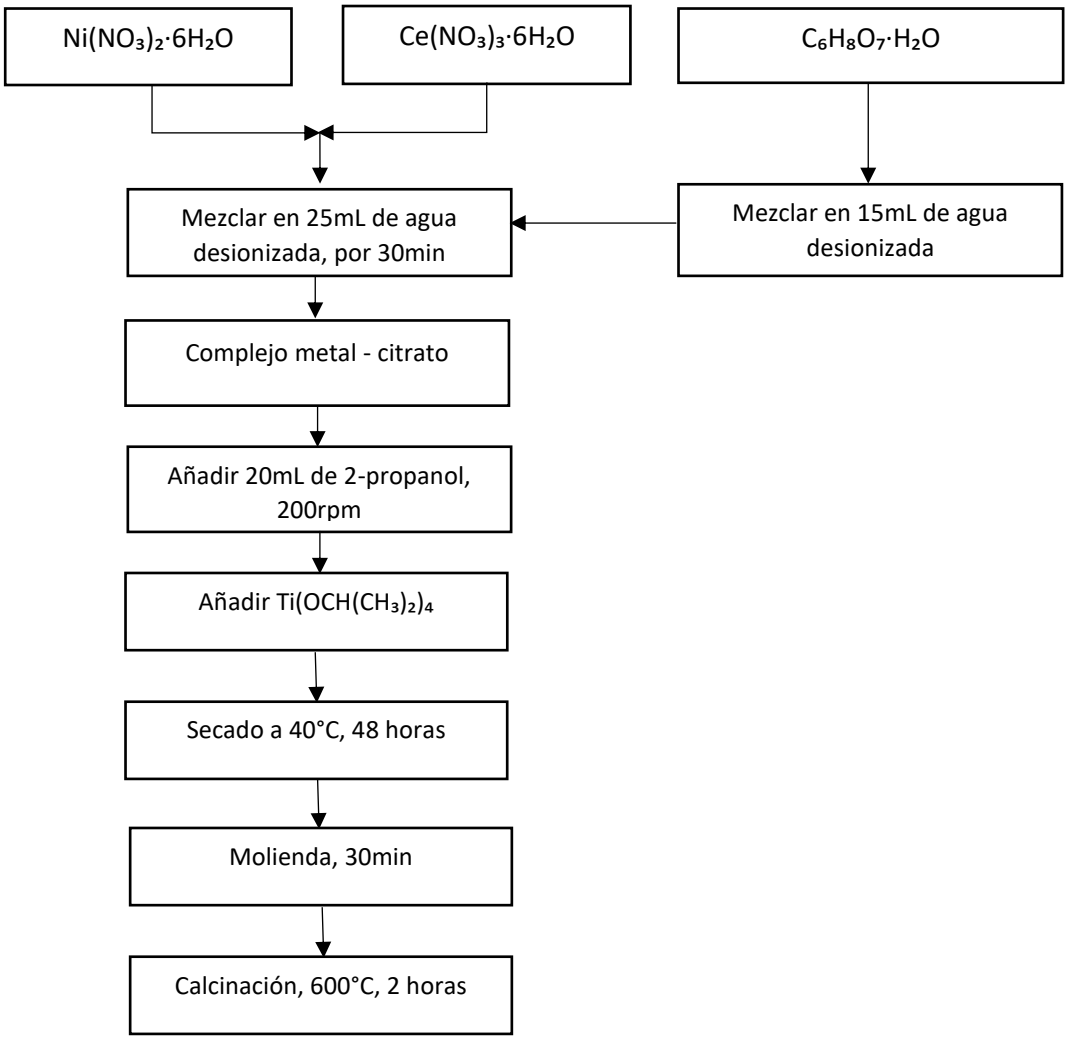
impurezas metálicas que podrían afectar las propiedades fotocatalíticas del material final. Durante los 30 minutos de molienda, se alternaron períodos de trituración intensiva con períodos de mezclado suave para evitar sobrecalentamiento local del material, permitiendo breves pausas cada 10 minutos para raspar el material adherido a las paredes del mortero y reincorporarlo al centro, asegurando así que todo el material reciba tratamiento mecánico uniforme. Este proceso de molienda extendida cumple varios propósitos críticos: reduce el tamaño de partícula del xerogel a valores típicamente inferiores a 50 μm, homogeneiza completamente el material a nivel microscópico eliminando cualquier heterogeneidad local residual, rompe eficientemente todos los aglomerados grandes que podrían dificultar la calcinación uniforme, deslamina las estructuras laminares del xerogel exponiendo mayor área superficial y aumenta significativamente la reactividad del material para las transformaciones en estado sólido durante la calcinación posterior. El polvo resultante de la molienda de 30 minutos presentó textura extremadamente fina, consistencia similar a talco y fluidez mejorada comparada con polvos molidos por tiempos menores.

Calcinación y formación de la fase cristalina

La calcinación del xerogel molido se realizó en un horno mufla programable, empleando crisoles de porcelana de alta pureza (>99 % Al_2O_3) para evitar contaminación del material. El polvo se distribuyó en los crisoles en capas de espesor no superior a 5 mm para asegurar el contacto homogéneo con la atmósfera oxidante y facilitar la eliminación eficiente de los gases generados durante la descomposición térmica de la materia orgánica residual. El programa de calentamiento se diseñó cuidadosamente basándose en los análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) previos, que revelaron las temperaturas críticas de transformación del material. Se empleó una rampa de calentamiento controlada de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de 600 °C, velocidad suficientemente lenta para permitir la eliminación progresiva y completa de los componentes volátiles sin generar tensiones térmicas destructivas en la estructura del material ni causar pérdida de homogeneidad química.

Figura 4

Diagrama de flujo del proceso sol - gel modificado



3.2.3. Nomenclatura de las muestras

Las muestras sintetizadas se etiquetaron de manera sistemática y unívoca según su contenido de cerio, expresado como porcentaje molar con respecto al contenido total de níquel en la fórmula estequiométrica del compuesto. La nomenclatura adoptada incluye: $NiTiO_3$ para la muestra de referencia sin dopante (0 % Ce), utilizada como línea base para evaluar el efecto del dopaje con cerio; $NiTiO_3$-1%Ce, $NiTiO_3$-3%Ce y $NiTiO_3$-5%Ce para las muestras dopadas con 1 %, 3 % y 5 % molar de cerio respectivamente, donde el porcentaje indica la relación molar Ce/(Ni+Ce) ×100. Esta nomenclatura

sistemática y clara facilita la identificación inequívoca de cada composición, permite establecer correlaciones directas entre la concentración de dopante y las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas observadas, y es consistente con convenciones estándar utilizadas en la literatura científica sobre materiales dopados.

3.3. Caracterización fisicoquímica

3.3.1. Análisis térmico

Se empleó un analizador térmico simultáneo (SDT 650, TA Instruments) para realizar análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en atmósfera de Nitrógeno UHP.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un difractómetro marca PANalytical modelo AERIS RESEARCH con radiación Cu-Kα (λ = 1,5406 Å) en el rango 2θ de 10° a 80°, con paso de 0,01° y tiempo de conteo de 2 segundos por paso. El refinamiento Rietveld se realizó empleando el software HighScore Plus v4,9 para determinar parámetros de celda unidad y tamaño de cristalito.

3.3.3. Espectroscopía raman

Los espectros Raman se registraron usando un espectrómetro preconfigurado de la marca Ocean Optics, modelo Maya pro con láser de excitación de 532 nm y potencia de 100 mW, en el rango de 100-1000 cm^{-1} con resolución de 5 cm^{-1}.

3.3.4. Espectroscopía FTIR

Los espectros de absorción infrarroja se registraron en un espectrómetro FTIR (Bruker INVENIO R) equipado con detector DTGS en el rango de 4000-400 cm^{-1}. Las muestras se prepararon empleando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) utilizando un accesorio de diamante. Se realizaron 50 barridos con resolución de 4 cm^{-1}

para cada muestra. Los espectros se procesaron usando el software OPUS para identificar los grupos funcionales y modos vibracionales característicos de la estructura perovskita $NiTiO_3$ y los cambios inducidos por el dopaje con cerio.

3.3.5. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VISIBLE

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR (ThermoScientific, EVOLUTION 220) equipado con esfera integradora, en el rango de 200-700 nm. La energía de banda prohibida se calculó mediante el método de Kubelka-Munk y gráficos de Tauc.

3.4. Valuación de la actividad fotocatalítica

Se preparó una solución madre de rodamina B (RhB) de concentración 50 mg/L en agua desionizada. Para los ensayos fotocatalíticos, se diluyó hasta obtener una concentración de trabajo de 10 mg/L.

El sistema incluye:

- Reactor de vidrio de 1L
- Lámpara UVC de 9 W marca OSRAM modelo HNS S 9 W G23.
- Agitador magnético para mantener la suspensión homogénea

El procedimiento experimental incluye las siguientes etapas:

Fase de adsorción-desorción:

1. Se añadieron 200 mg del fotocatalizador a 1 L de solución de RhB (10 mg/L)
2. La suspensión se agitó en oscuridad durante 30 minutos para establecer el equilibrio de adsorción
3. Se tomó una muestra inicial (t = 0) después del equilibrio

Fase fotocatalítica:

1. Se encendió la fuente de irradiación manteniendo la agitación constante a 200 rpm
2. Se tomaron muestras de 2 mL a intervalos de tiempo regulares (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130 y 140 minutos)
3. Las muestras se centrifugaron inmediatamente y el sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV-Vis.

3.5. Análisis de datos

El porcentaje de la degradación fue calculado empleando la ecuación (2):

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} x100 \qquad (2)$$

donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración en el tiempo t.

La cinética de la reacción se calculó aplicando el modelo de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood:

$$\mathrm{Ln}\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app}.t \qquad (3)$$

donde k_{app} es la constante de velocidad aparente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. Análisis térmico

Los análisis térmicos realizados en los fotocatalizadores $NiTiO_3$dopados con diferentes concentraciones de cerio (0 %, 1 %, 3 % y 5 % Ce) revelaron comportamientos térmicos distintivos que proporcionan información valiosa sobre la estabilidad térmica y las transiciones de fase de los materiales sintetizados. Mediante técnicas complementarias de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), se evaluaron las propiedades térmicas en un rango de temperatura de 25-850 °C bajo atmósfera de nitrógeno.

4.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 5 muestra las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para todas las muestras analizadas. Los resultados revelan que todas las muestras experimentan una pérdida de peso significativa en el rango de temperatura entre 150-250 °C, siendo más pronunciada para la muestra sin dopar ($NiTiO_3$) con una pérdida de peso del 90 %, mientras que las muestras dopadas presentan comportamientos diferenciados.

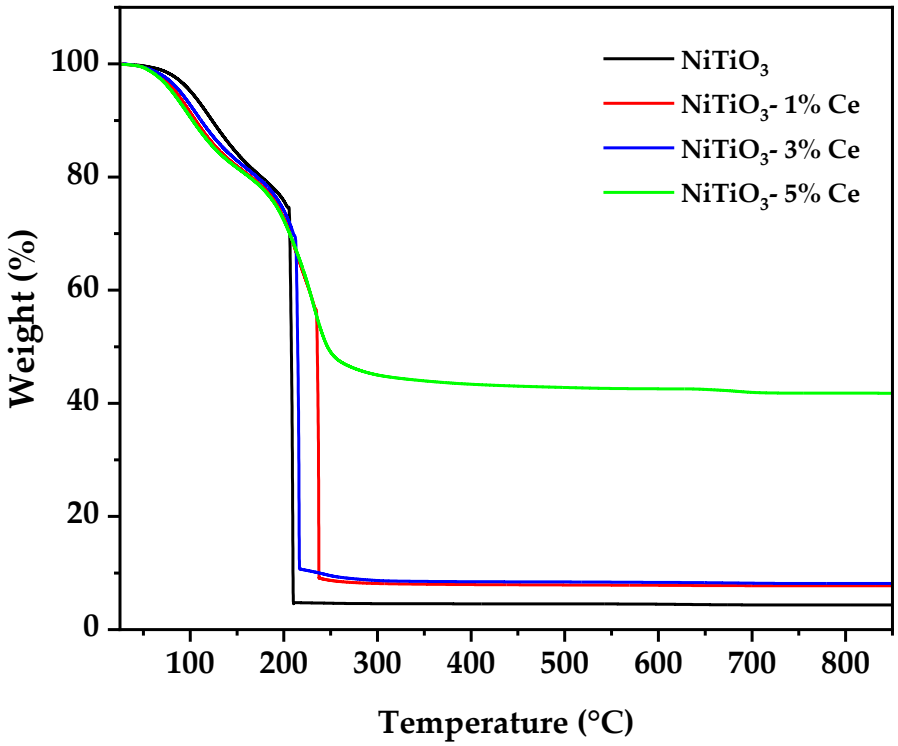
La muestra $NiTiO_3$-1%Ce exhibe una pérdida de peso del 85 % en el mismo rango de temperatura, seguida por $NiTiO_3$-3%Ce con una pérdida del 88 %. Notablemente, la muestra $NiTiO_3$-5%Ce muestra el comportamiento más estable térmicamente, manteniendo aproximadamente el 40 % de su peso inicial incluso después de alcanzar los 300 °C, lo que sugiere una mayor estabilidad térmica debido al dopado con cerio. Este comportamiento es consistente con estudios previos en precursores poliméricos de $NiTiO_3$, donde la primera región de pérdida de peso (70-230 °C) se atribuye principalmente a deshidratación y evaporación de compuestos orgánicos (Rodrigues et al., 2016).

Por encima de los 300 °C, todas las muestras alcanzan una estabilidad relativa, manteniendo un peso residual constante hasta los 800 °C, indicando la formación de fases

cristalinas estables a altas temperaturas. Este comportamiento térmico es característico de la estructura ilmenita del $NiTiO_3$, que presenta estabilidad estructural significativa, como ha sido demostrado en estudios de transiciones de fase a altas temperaturas donde el material mantiene su estructura hasta aproximadamente 800 ºC (Li et al., 2013).

Figura 5

Análisis termogravimétrico del NiTiO3 puro y dopado con cerio



4.1.2. Análisis de Flujo de Calor Diferencial (DSC)

La Figura 6 presenta las curvas de flujo de calor diferencial correspondientes a cada muestra. Los termogramas de DSC revelan múltiples eventos térmicos que proporcionan información detallada sobre las transiciones de fase y reacciones de descomposición durante la formación del $NiTiO_3$ mediante el método sol-gel modificado desarrollado por Quispe y colaboradores (Quispe Cohaila et al., 2024).

Región de deshidratación (100-150 °C): Todas las muestras presentan un pico endotérmico prominente centrado alrededor de 100-120 °C, atribuible a la eliminación de

agua residual adsorbida y agua de cristalización del xerogel obtenido por el método sol-gel. La intensidad de este pico varía según el contenido de dopante, siendo más intenso para la muestra sin dopar (≈100 mW) y disminuyendo progresivamente con el aumento del contenido de Ce, lo que sugiere que el cerio facilita la deshidratación a menores temperaturas.

Región de descomposición del ácido cítrico (180-250 °C): Un pico endotérmico significativo se observa aproximadamente a 200 °C, correspondiente a la descomposición térmica del ácido cítrico utilizado como agente quelante en la síntesis sol-gel. Este proceso endotérmico está asociado con la ruptura de los complejos metal-citrato formados durante la síntesis, liberando los cationes metálicos para las posteriores reacciones de condensación. La muestra $NiTiO_3$ presenta la mayor intensidad en este pico (≈105 mW), mientras que las muestras dopadas muestran intensidades progresivamente menores, indicando que el cerio modifica la estabilidad de los complejos citratos.

Región de formación de óxidos binarios (250-400 °C): En esta región se observan picos exotérmicos (dirigidos hacia abajo) que corresponden a la cristalización y formación de las fases intermedias TiO_2 (anatasa) y NiO. Estos eventos exotérmicos indican la liberación de energía durante los procesos de nucleación y crecimiento cristalino de los óxidos precursores. La intensidad y posición de estos picos exotérmicos varía con el contenido de cerio, sugiriendo que el dopante influye en la cinética de cristalización de estas fases intermedias.

Región de formación del $NiTiO_3$ (500-700 °C): Los picos exotérmicos más prominentes aparecen en el rango de 500-600 °C, correspondientes a la reacción en estado sólido entre las fases TiO_2 y NiO para formar la fase deseada de $NiTiO_3$ con estructura ilmenita. Este proceso altamente exotérmico refleja la reorganización estructural significativa y la formación de enlaces Ti-O-Ni característicos de la estructura cristalina del titanato de níquel. En estudios previos de $NiTiO_3$ sintetizado por rutas sol-gel similares, se ha confirmado que la formación de la fase ilmenita pura ocurre efectivamente en este rango de temperatura (Viet et al., 2022).

Efecto del dopado con cerio en las transiciones térmicas: Las muestras dopadas con cerio muestran modificaciones sistemáticas en las temperaturas e intensidades de los picos DSC. El cerio actúa como un promotor de la cristalización, reduciendo las temperaturas de formación tanto de los óxidos intermedios como del producto final $NiTiO_3$. Esto es consistente con el comportamiento observado en otros sistemas de titanatos dopados con elementos de tierras raras, donde estos actúan como centros de nucleación preferencial (Ruiz-Preciado et al., 2015).

La muestra $NiTiO_3$-5%Ce presenta el comportamiento más distintivo, con picos exotérmicos más agudos y definidos, indicando procesos de cristalización más rápidos y eficientes. Esta observación es consistente con los resultados de TGA que muestran mayor estabilidad térmica para esta composición específica.

Los resultados térmicos demuestran claramente el efecto del dopado con Ce sobre las propiedades térmicas de los materiales $NiTiO_3$. El incremento en la concentración de Ce produce:

1. **Mejora en la estabilidad térmica**: La muestra $NiTiO_3$-5%Ce exhibe la mayor retención de masa a altas temperaturas, manteniendo el 40 % de su peso inicial comparado con el 10 % de la muestra sin dopar.

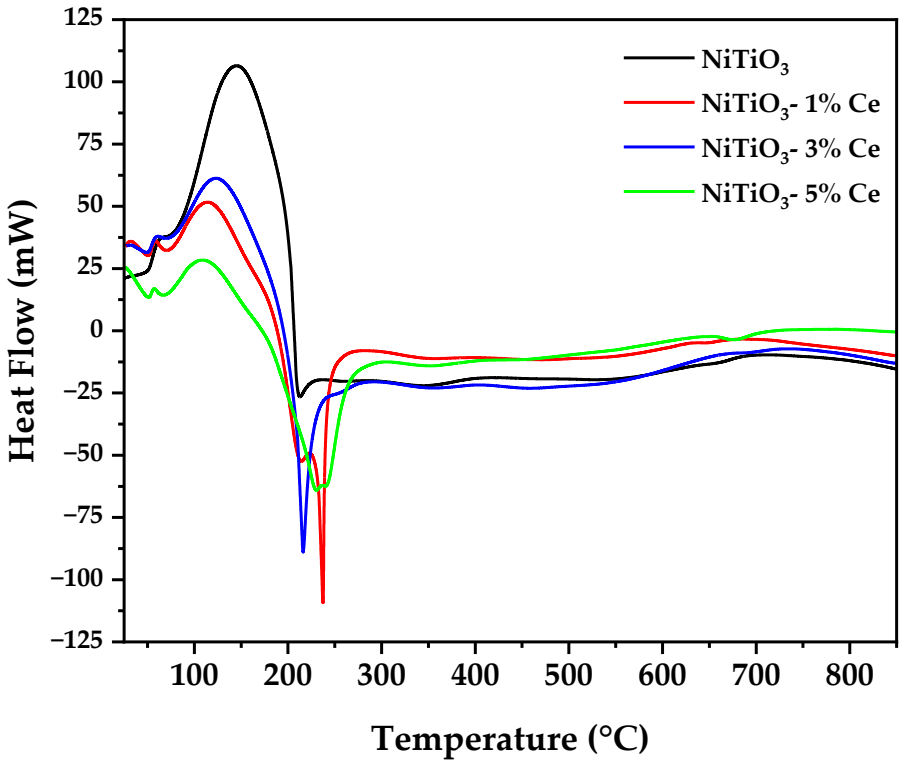
2. **Reducción en la intensidad de picos endotérmicos**: Las muestras dopadas presentan picos de menor intensidad, indicando transiciones térmicas más suaves y controladas. Este comportamiento es similar al observado en estudios de $NiTiO_3$ dopado con tungsteno, donde el análisis termogravimétrico confirma una mejora en la estabilidad térmica con el incremento del contenido de dopante (More et al., 2025).

3. **Modificación en las temperaturas de transición**: Se observa un desplazamiento sutil en las temperaturas de los picos principales, sugiriendo cambios en la energía de activación de los procesos térmicos. Esto es consistente con la formación progresiva de la fase $NiTiO_3$ que, según estudios comparativos de síntesis, comienza a cristalizar alrededor de los 600 °C, pero requiere tratamientos térmicos a 1000 °C o superiores para obtener parámetros

de red estables y estructura cristalina bien definida (Acharya y Choudhary, 2015).

Figura 6

Calorimetría diferencial de barrido del NiTiO3 puro y dopado con cerio



4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de $NiTiO_3$ dopadas con diferentes concentraciones de cerio se presentan en la Figura 7. Los difractogramas revelan la formación exitosa de la fase cristalina de titanato de níquel con estructura tipo ilmenita en todas las composiciones estudiadas.

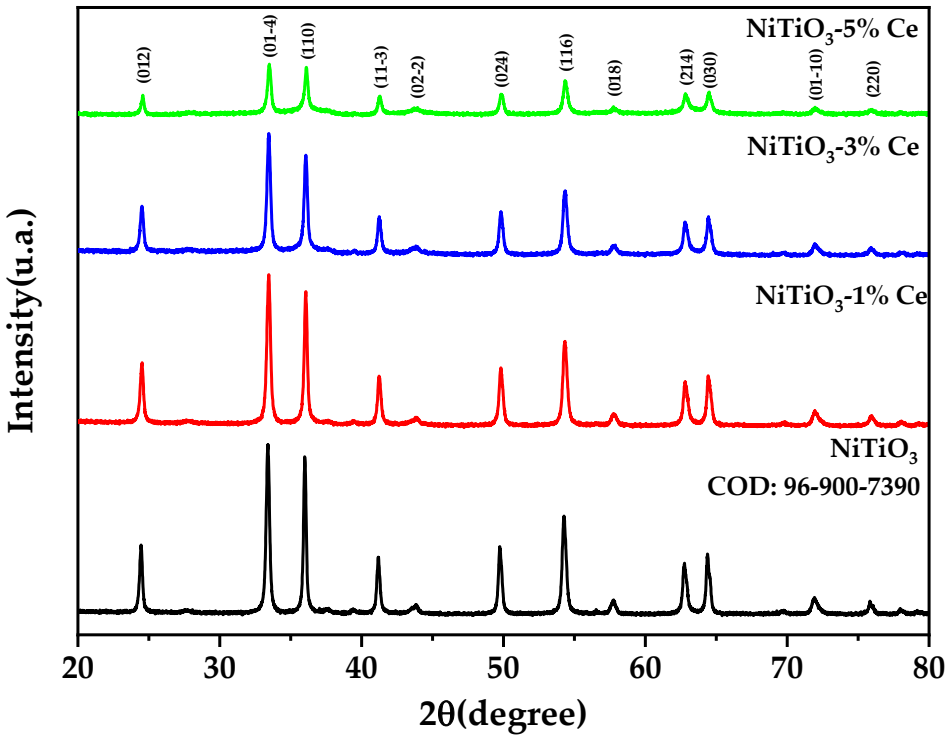
Identificación de Fases Cristalinas

Todas las muestras exhiben picos de difracción bien definidos que corresponden inequívocamente a la fase $NiTiO_3$ con estructura hexagonal tipo ilmenita (grupo espacial R-3, número 148), según la ficha cristalográfica COD: 96-900-7390. Los picos

principales se observan en las posiciones 2θ = 24,1° (012), 33,1° (104), 35,6° (110), 40,8° (113), 49,4° (024), 54,1° (116), 57,0° (018), 62,3° (214), 64,0° (030), 70,8° (01-10) y 76,2° (220).

Figura 7

Patrones de Difracción del NiTiO3 puro y dopado con cerio



La presencia exclusiva de picos correspondientes a la estructura ilmenita confirma que el método sol-gel modificado, seguido de calcinación a 700 °C, fue efectivo para obtener muestras monofásicas sin la presencia de fases secundarias detectables como TiO_2, NiO o CeO_2. Esto indica que el cerio se incorporó exitosamente en la red cristalina del $NiTiO_3$, sustituyendo parcialmente al níquel en los sitios octaédricos.

Efecto del Dopado en los Parámetros de Red

Los parámetros estructurales refinados mediante el método de Rietveld (Tabla 2) muestran variaciones sistemáticas con el incremento del contenido de cerio:

Parámetro a: Se observa una expansión gradual de 5,02622 nm ($NiTiO_3$ puro) a 5,02839 nm ($NiTiO_3$-5%Ce), representando un incremento del 0,043 %. Esta expansión se debe al mayor radio iónico del Ce^{3+} (1.01 Å) comparado con el Ni^{2+} (0,69 Å), lo que confirma la incorporación del cerio en la estructura cristalina.

Parámetro c: Experimenta una ligera variación de 13,81179 nm ($NiTiO_3$ puro) a 13,81379 nm ($NiTiO_3$-5 %Ce). Esta modificación es consistente con la distorsión anisotrópica de la celda unitaria hexagonal debido a la sustitución catiónica.

El volumen de celda unitaria presenta un incremento gradual, siendo coherente con la incorporación de cationes de mayor tamaño en la estructura cristalina.

Análisis de Cristalinidad y Microdeformación

El tamaño promedio de cristalito, calculado mediante el refinamiento Rietveld, muestra una tendencia decreciente con el incremento del dopado con cerio: 46,13 nm ($NiTiO_3$ puro), 39,61 nm (1%Ce), 37,71 nm (3 %Ce) y 30,61 nm (5 %Ce). Esta reducción del 34 % en el tamaño de cristalito para la mayor concentración de dopante indica que el cerio actúa como inhibidor del crecimiento cristalino durante el proceso de calcinación (Jiang et al., 2018).

La microdeformación (ε) experimenta un incremento significativo desde 0,033 % ($NiTiO_3$ puro) hasta 0,22 % ($NiTiO_3$-5 %Ce), sugiriendo un aumento en las tensiones internas de la red cristalina debido a la diferencia de radios iónicos entre Ce^{3+} y Ni^{2+}. Este comportamiento es típico en sistemas de sustitución sólida donde existe una diferencia considerable entre los radios iónicos del huésped y el sustituyente.

Tabla 2

Parámetros estructurales del $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio

Parámetros estructurales	**Muestra**			
	$NiTiO_3$	**$NiTiO_3$-1%Ce**	**$NiTiO_3$-3%Ce**	**$NiTiO_3$-5%Ce**
Estructura cristalina	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	R -3	R -3	R -3	R -3
Número del grupo espacial	148	148	148	148
a (nm)	5,02622	5,02540	5,02569	5,02839
b (nm)	5,02622	5,02540	5,02569	5,02839
c (nm)	13,81179	13,81134	13,80882	13,81379
a=b(°)	90	90	90	90
g (°)	120	120	120	120
ρ (g/cm^3)	5	5,08	5,09	5,09
D (nm)	46,13	39,61	37,71	30,61
Microdeformación (%)	0,033	0,036	0,038	022
R_{exp} (%)	6,59571	6,53123	6,58141	7,31926
R_p (%)	3,68116	3,28057	3,00930	3,95338
R_{wp} (%)	5,10187	4,39375	3,99567	5,56004

Implicaciones Estructurales

Los resultados de DRX proporcionan evidencia directa de que el cerio se incorpora exitosamente en la estructura del $NiTiO_3$ sin formar fases segregadas. La reducción del tamaño de cristalito con el incremento del dopado sugiere un aumento en la superficie específica, lo cual podría favorecer la actividad fotocatalítica. Además, la distorsión de la red cristalina inducida por el dopado puede modificar la estructura electrónica del material.

La preservación de la estructura tipo ilmenita en todas las composiciones es crucial para mantener las propiedades semiconductoras características del $NiTiO_3$,

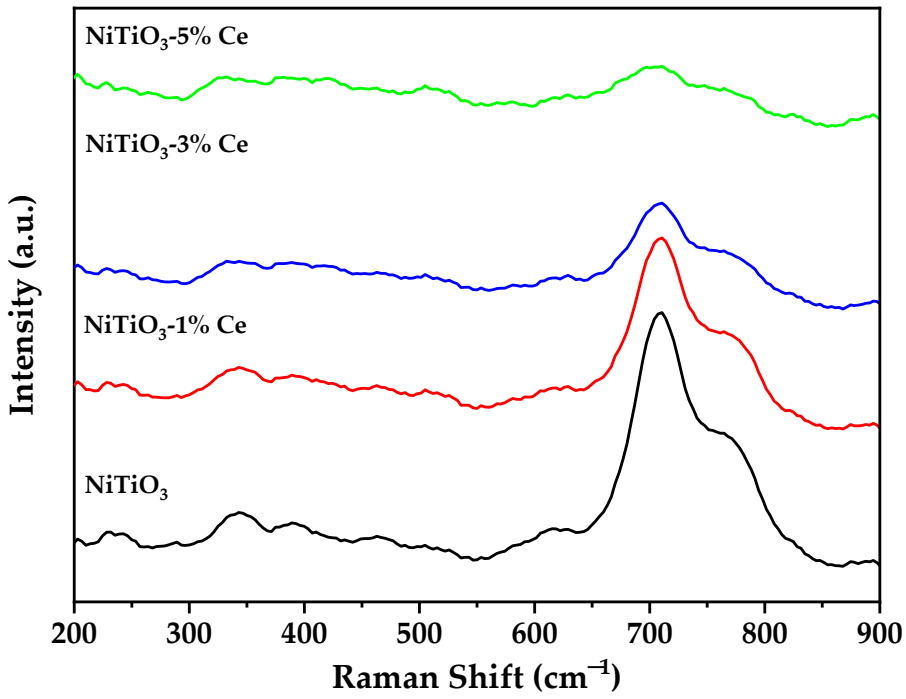
mientras que las modificaciones microestructurales inducidas por el cerio pueden optimizar el desempeño del material.

4.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las muestras $NiTiO_3$ dopadas con cerio se presentan en la Figura 8. Los análisis revelaron características vibracionales distintivas que confirman la estructura tipo ilmenita y proporcionan información sobre el efecto del dopado con cerio en las propiedades vibracionales del material.

Figura 8

Espectros Raman del NiTiO3 puro y dopado con cerio



Modos Vibracionales de la Estructura Ilmenita

Los espectros Raman obtenidos muestran las bandas características del $NiTiO_3$ con estructura ilmenita (grupo espacial R-3). Para la muestra pura de $NiTiO_3$, se observa una banda intensa y bien definida centrada aproximadamente a 700 cm^{-1}, la cual puede asignarse al modo de estiramiento simétrico A_1g de los octaedros TiO_6 (Kassiba et al.,

2015). Esta banda representa el modo vibracional más activo en Raman para la estructura ilmenita del $NiTiO_3$ y está asociada principalmente con las vibraciones de estiramiento Ti-O.

En la región de bajas frecuencias (200-400 cm^{-1}), se observan bandas de menor intensidad correspondientes a modos de deformación de los octaedros TiO_6 y vibraciones de la red cristalina. Estas bandas están relacionadas con movimientos traslacionales de los cationes Ni^{2+} y Ti^{4+} dentro de la estructura cristalina (Qi et al., 2022).

Efecto del Dopado con Cerio

El dopado con cerio introduce cambios significativos en los espectros Raman que evidencian su incorporación en la red cristalina:

Ensanchamiento de bandas: Las muestras dopadas muestran un ensanchamiento progresivo de la banda principal a 700 cm^{-1} con el incremento del contenido de cerio. Este ensanchamiento se debe al desorden estructural introducido por la sustitución de Ni^{2+} por Ce^{3+}, lo cual genera una distribución de ambientes locales alrededor de los octaedros TiO_6 (Chettab et al., 2020).

Disminución de la intensidad: Se observa una reducción sistemática en la intensidad de la banda principal con el incremento del dopado. La muestra $NiTiO_3$-5 %Ce presenta la menor intensidad relativa, indicando un mayor grado de desorden estructural. Esta disminución está asociada con la pérdida de simetría local debido a la diferencia en los radios iónicos entre Ce^{3+} (1,01 Å) y Ni^{2+} (0,69 Å).

Análisis de la Cristalinidad

La evolución de los espectros Raman con el contenido de dopante proporciona información valiosa sobre el grado de cristalinidad de las muestras. La muestra pura presenta un espectro característico de una estructura cristalina bien ordenada, con bandas agudas y bien definidas. A medida que aumenta el contenido de cerio, se observa una transición gradual hacia un espectro más difuso, indicativo de un incremento en el desorden estructural.

Este comportamiento es consistente con los resultados de DRX, donde se observó una reducción en el tamaño de cristalito y un incremento en la microdeformación con el dopado. Los cálculos teóricos de DFT han demostrado que los espectros Raman de $NiTiO_3$ nanoestructurado muestran una contribución significativa de las características superficiales a las propiedades vibracionales (Ruiz-Preciado et al., 2016).

Correlación con Propiedades Estructurales

Los cambios observados en los espectros Raman están directamente relacionados con las modificaciones estructurales identificadas mediante DRX. El ensanchamiento de las bandas Raman refleja la distribución de parámetros de red introducida por el dopado heterovalente, mientras que la disminución en la intensidad indica una reducción en el orden cristalino de largo alcance (Chettab et al., 2020).

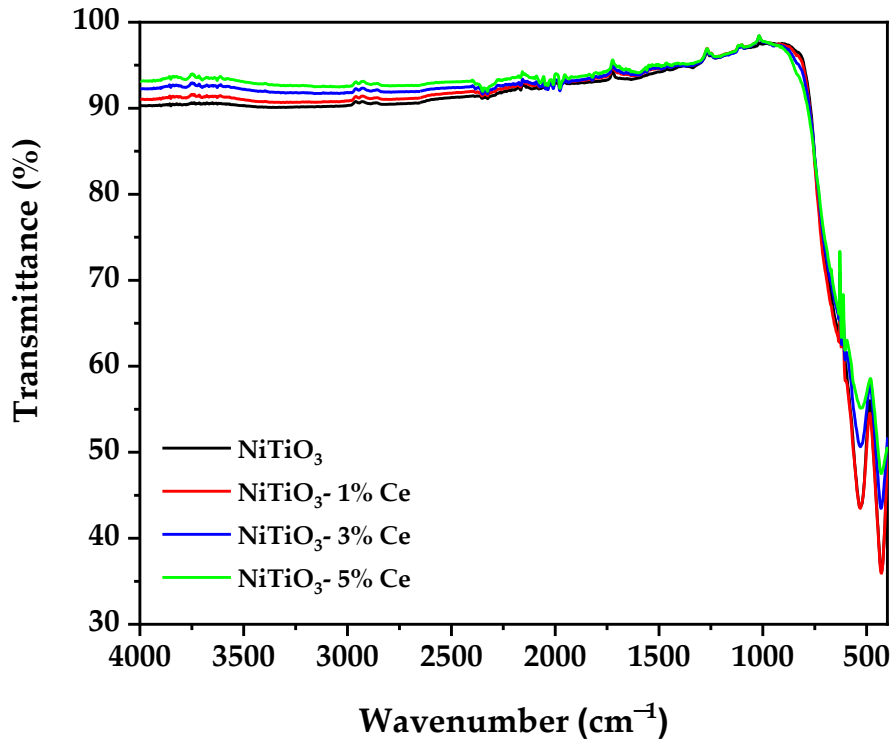
La presencia de modos vibracionales adicionales en las muestras dopadas sugiere la formación de ambientes locales distorsionados alrededor de los sitios de Ce^{3+}, lo cual es consistente con el incremento observado en la microdeformación de la red cristalina. Estos resultados confirman que el cerio se incorpora exitosamente en la estructura del $NiTiO_3$, modificando sus propiedades vibracionales de manera sistemática y predecible.

4.4. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de las muestras $NiTiO_3$ dopadas con cerio se presentan en la Figura 9. Los análisis revelan las bandas características de absorción infrarroja que proporcionan información complementaria sobre los enlaces químicos y los modos vibracionales del material, confirmando la formación de la estructura tipo ilmenita y el efecto del dopado con cerio.

Figura 9

Espectros FTIR del NiTiO3 puro y dopado con cerio



Bandas Características de los Enlaces Ti-O

Los espectros FTIR muestran una banda de absorción intensa y bien definida en la región de 500-700 cm^{-1}, la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O en los octaedros TiO_6 de la estructura ilmenita (Lin et al., 2006). Esta banda representa la vibración más característica del $NiTiO_3$ en el infrarrojo y está directamente relacionada con la red de octaedros de titanio-oxígeno que constituye el esqueleto estructural del material.

En la región de frecuencias más bajas (400-500 cm^{-1}), se observan bandas de menor intensidad correspondientes a modos de deformación angular (bending) de los enlaces Ti-O-Ti y vibraciones de red que involucran los movimientos de los cationes metálicos dentro de la estructura cristalina. Estas bandas son características de la conectividad octaédrica en materiales tipo ilmenita (Vijayalakshmi y Rajendran, 2012).

Región de Vibraciones de Grupos Hidroxilo

En la región de altas frecuencias (3000-3700 cm^{-1}), todos los espectros presentan una banda ancha y de baja intensidad atribuible a vibraciones de estiramiento O-H de grupos hidroxilo superficiales y agua adsorbida. La intensidad relativamente baja de esta banda confirma la efectividad del proceso de calcinación a 600 °C para eliminar la mayor parte de la humedad y grupos orgánicos residuales del proceso de síntesis sol-gel.

Efecto del Dopado con Cerio en los Espectros FTIR

El dopado con cerio introduce modificaciones sistemáticas en los espectros FTIR que proporcionan evidencia de su incorporación en la red cristalina:

Ensanchamiento de la banda Ti-O: Se observa un ensanchamiento progresivo de la banda principal de Ti-O (500-700 cm^{-1}) con el incremento del contenido de cerio. Este ensanchamiento refleja la distribución de ambientes locales alrededor de los octaedros TiO_6 debido a la presencia de Ce^{3+} en sitios de Ni^{2+}, lo cual genera una dispersión en las fuerzas de enlace Ti-O. Este comportamiento es consistente con estudios de espectroscopía vibracional en titanatos intercalados con metales alcalinos, donde se observan desplazamientos en las frecuencias vibracionales relacionadas con los enlaces Ti-O no compartidos entre unidades TiO_6 (Rodrigues et al., 2016).

Correlación con Resultados de DRX y Raman

Los resultados de FTIR son consistentes con las observaciones de DRX y Raman, confirmando la incorporación exitosa del cerio en la estructura del $NiTiO_3$. El ensanchamiento de las bandas infrarrojas correlaciona con el incremento en la microdeformación observado por DRX y con el ensanchamiento de las bandas Raman, proporcionando evidencia convergente de los efectos estructurales del dopado.

La preservación de las bandas características de Ti-O en todas las composiciones confirma que la estructura básica tipo ilmenita se mantiene, mientras que las modificaciones espectrales evidencian las distorsiones locales introducidas por el Ce^{3+}. Estos cambios son fundamentales para comprender cómo el dopado puede afectar las propiedades electrónicas y fotocatalíticas del material.

4.5. Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-VIS)

4.5.1. $NiTiO_3$ puro y con dopaje de cerio

4.5.1.1. Metodología de Análisis Espectroscópico

La medida de absorbancia se realizó mediante espectrofotómetro UV-VIS, donde se estableció un barrido espectral de 200 nm – 1100 nm para obtener el espectro de los materiales semiconductores e identificar las características ópticas de cada muestra. Primero, se tomaron los datos de reflectancia difusa UV-Vis del $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio, los cuales se adaptaron a la función de Kubelka-Munk seguida de la linealización de Tauc para transiciones ópticas. Se consideró el valor de la banda prohibida de transición directa ($\gamma=2$), y se determinó la banda prohibida mediante la intersección de la recta tangente del gráfico de Tauc con el eje horizontal (Devi Priya y Mohana Roopan, 2021).

4.6. Análisis por Espectroscopia UV-Visible

Los espectros de absorción UV-visible de las muestras de titanato de níquel puro ($NiTiO_3$) y dopado con diferentes concentraciones de cerio (1 %, 3 % y 5 % Ce) revelaron características ópticas distintivas y modificaciones sistemáticas debido al dopaje.

4.6.1. Propiedades de Absorción del $NiTiO_3$ Puro:

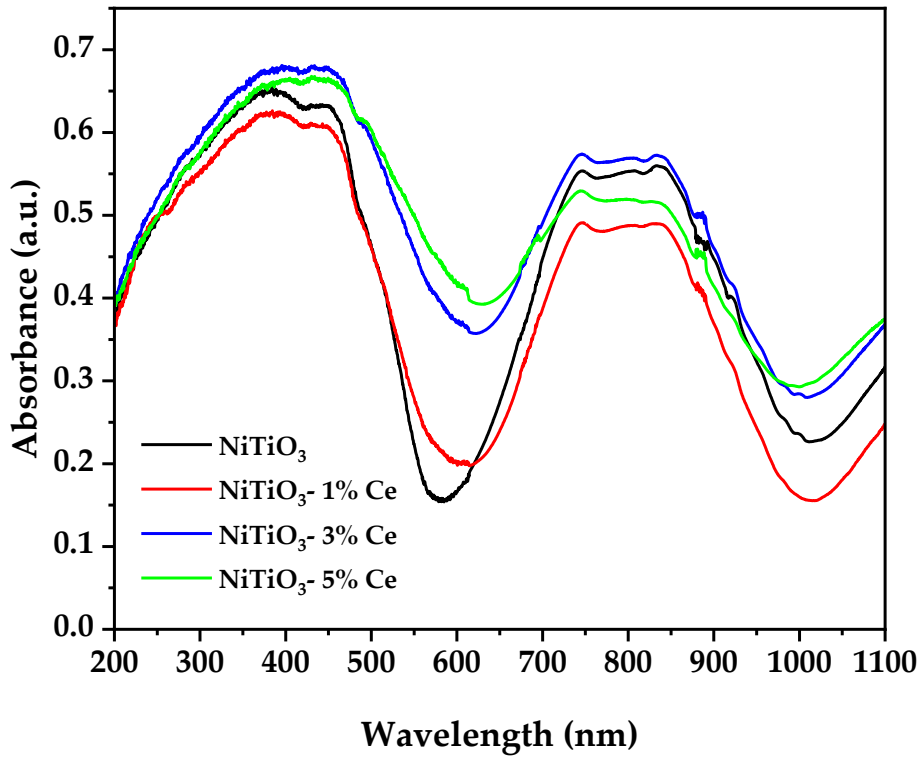
El $NiTiO_3$ puro exhibe múltiples bandas de absorción características distribuidas en todo el espectro analizado. Las muestras muestran una fuerte absorción en la región ultravioleta (<400 nm) con un máximo pronunciado alrededor de 350-400 nm, correspondiente a las transiciones banda a banda del semiconductor. Esta absorción intensa en el UV es típica de los materiales tipo ilmenita debido a las transiciones electrónicas O^{2-}-2p → Ti^{4+}-3d (Vijayalakshmi y Rajendran, 2012).

En la región visible del espectro, se observan bandas de absorción distintivas centradas aproximadamente en 450 nm, 700-750 nm y 850-900 nm. Estas bandas de absorción en el visible han sido atribuidas a las transiciones d-d del Ni^{2+} dentro de la estructura cristalina de la ilmenita. Específicamente, la banda en 450 nm se asocia con la

transición $^3A_2g \rightarrow {}^3T_1g$ del Ni^{2+}, mientras que las bandas en el infrarrojo cercano (700-900 nm) corresponden a las transiciones $^3A_2g \rightarrow {}^3T_2g$ del níquel en coordinación octaédrica.

Figura 10

Espectros UV visible del NiTiO3 puro y dopado con cerio



Efectos del Dopaje con Cerio:

El dopaje con cerio produce modificaciones sistemáticas y significativas en el comportamiento óptico del $NiTiO_3$:

Disminución Progresiva de la Intensidad de Absorción: Se observa una reducción gradual en la intensidad de absorción en toda la región UV-visible con el incremento de la concentración de cerio. La muestra con 1 % Ce mantiene una intensidad de absorción relativamente alta, similar al $NiTiO_3$ puro, mientras que las concentraciones más altas (3 % y 5 % Ce) muestran una reducción más pronunciada. Esta tendencia

sugiere que concentraciones elevadas de dopante pueden actuar como centros de recombinación, reduciendo la eficiencia de absorción fotónica.

Modificación del Perfil Espectral: El dopaje induce un ensanchamiento de las bandas de absorción, particularmente en la región de 600-900 nm. Este comportamiento puede atribuirse a la introducción de estados electrónicos adicionales por los iones Ce^{3+}/Ce^{4+} en la estructura del $NiTiO_3$, creando una distribución más amplia de niveles energéticos.

Corrimiento hacia Menores Energías: Aunque sutil, se evidencia un ligero desplazamiento hacia el rojo en las bandas de absorción del visible, lo que sugiere una reducción en el band gap del material debido a la introducción de niveles energéticos intermedios en la banda prohibida del semiconductor.

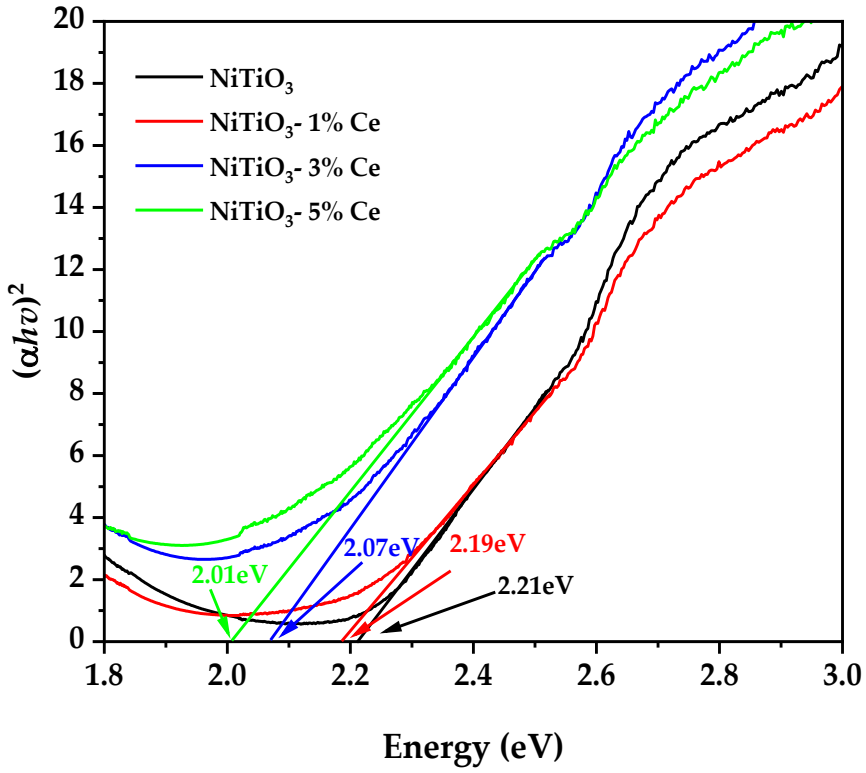
4.6.2. Determinación Cuantitativa de la Energía de Banda Prohibida

Para la determinación cuantitativa de la energía de banda prohibida, se empleó la función de Kubelka-Munk adaptada a la linealización de Tauc para transiciones ópticas directas ($\gamma=2$). Los valores de energía del ancho de banda (E_g) de cada material se determinaron mediante la intersección de la recta tangente del gráfico de Tauc con el eje horizontal, como se observa en la figura del Plot de Tauc correspondiente (Vijayalakshmi y Rajendran, 2012).

Los resultados evidencian una tendencia decreciente sistemática en la energía de banda prohibida con el incremento de la concentración de cerio, desde 2,21 eV para el $NiTiO_3$ puro hasta 2,01 eV para la muestra con 5 % de cerio. Esta reducción de aproximadamente 0,20 eV representa una disminución del 9 % en el band gap, confirmando el efecto significativo del dopaje con cerio en las propiedades ópticas del material.

Figura 11

Bandgap del NiTiO3 puro y dopado con cerio



4.6.3. Análisis de la Modificación del Band Gap

La **reducción progresiva del band gap** observada es consistente con la introducción de estados electrónicos intermedios por parte de los iones Ce^{3+}/Ce^{4+} dentro de la banda prohibida del $NiTiO_3$. Los iones cerio pueden actuar como:

a) **Niveles donadores**: Los iones Ce^{3+} introducen estados localizados cerca del borde de la banda de conducción

b) **Niveles aceptores**: Los iones Ce^{4+} pueden crear estados cerca del borde de la banda de valencia

c) **Estados de transición**: Facilitando las transiciones electrónicas a menores energías

d) Esta modificación de la estructura electrónica es fundamental para mejorar la respuesta fotocatalítica en el rango visible del espectro electromagnético, ya que permite la activación del fotocatalizador con fotones de menor energía.

4.6.4. Análisis Comparativo entre Concentraciones de Dopaje

$NiTiO_3$ puro (2.21 eV): Presenta la mayor intensidad de absorción y el band gap más amplio. Las bandas de absorción están bien definidas y son características típicas del titanato de níquel tipo ilmenita.

$NiTiO_3$-1 % Ce (2.19 eV): Mantiene un perfil de absorción similar al material puro con una reducción mínima del band gap (0,02 eV). Esta concentración representa una incorporación exitosa del cerio sin comprometer significativamente las propiedades ópticas.

$NiTiO_3$-3 % Ce (2.07 eV): Muestra una reducción notable del band gap (0,14 eV) con respecto al material puro. Esta concentración evidencia un balance favorable entre la modificación de las propiedades electrónicas y el mantenimiento de características de absorción adecuadas.

$NiTiO_3$-5 % Ce (2.01 eV): Exhibe la mayor reducción del band gap (0,20 eV), pero también la menor intensidad de absorción general. Esta concentración podría estar próxima al límite de solubilidad del cerio en la estructura del $NiTiO_3$.

4.6.5. Mecanismos de Modificación Electrónica

La introducción de iones cerio en la estructura del $NiTiO_3$ induce cambios en la estructura electrónica a través de varios mecanismos:

Sustitución Catiónica: Los iones Ce^{3+}/Ce^{4+} pueden sustituir parcialmente a los iones Ti^{4+} o Ni^{2+} en la red cristalina, introduciendo desorden local y nuevos niveles energéticos (Jiang et al., 2018).

Defectos Estructurales: La diferencia en el radio iónico entre los iones cerio y los cationes del hospedador puede generar vacantes de oxígeno y otros defectos puntuales que actúan como trampas o centros de recombinación.

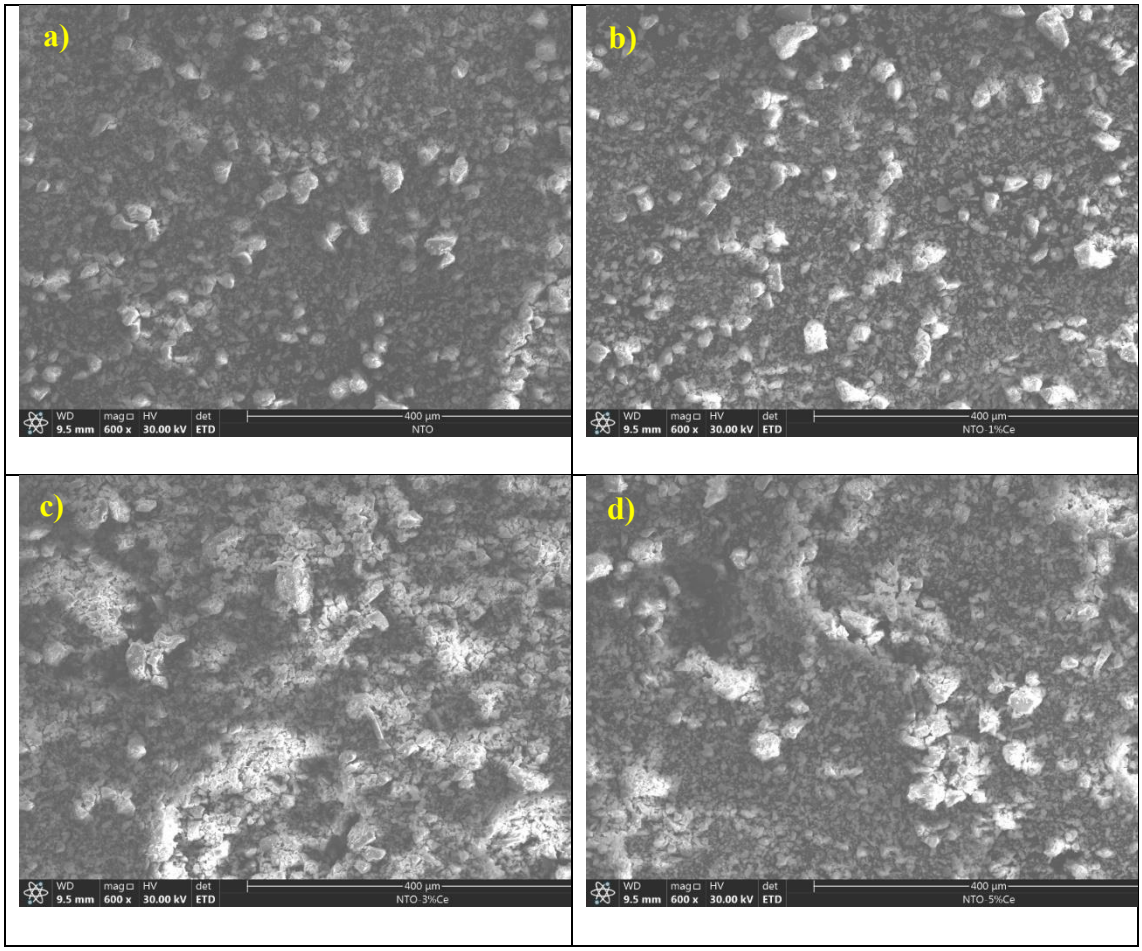
4.7. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

Las imágenes de SEM permitieron determinar la morfología de las muestras de $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio. La técnica permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos en alta resolución mediante la detección de señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia (Abd Mutalib et al., 2017).

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se empleó para determinar la composición química cuantitativa. La técnica utiliza un detector de estado sólido para analizar los rayos X característicos generados cuando los átomos son excitados por el haz de electrones, permitiendo la identificación y cuantificación elemental de la superficie de la muestra.

Figura 12

Imágenes de microscopia electrónica de barrido correspondientes al NiTiO3 puro (a), dopado con 1 % (b), 3 %(c) y 5 % (d) de cerio



Las micrografías de SEM revelan que todas las muestras presentan morfologías particuladas con tendencia a la aglomeración. Las partículas exhiben formas irregulares con bordes redondeados y superficies rugosas, características típicas de materiales sintetizados por el método sol-gel. Se observa porosidad intergranular, favorable para aplicaciones fotocatalíticas al incrementar el área superficial específica.

El dopaje con cerio no produce cambios morfológicos significativos en las concentraciones estudiadas (1 %, 3 % y 5 % Ce), manteniendo las características estructurales del $NiTiO_3$base.

Figura 13

Espectros EDS correspondientes al NiTiO3 puro (a), dopado con 1 % (b), 3 %(c) y 5 % (d) de cerio

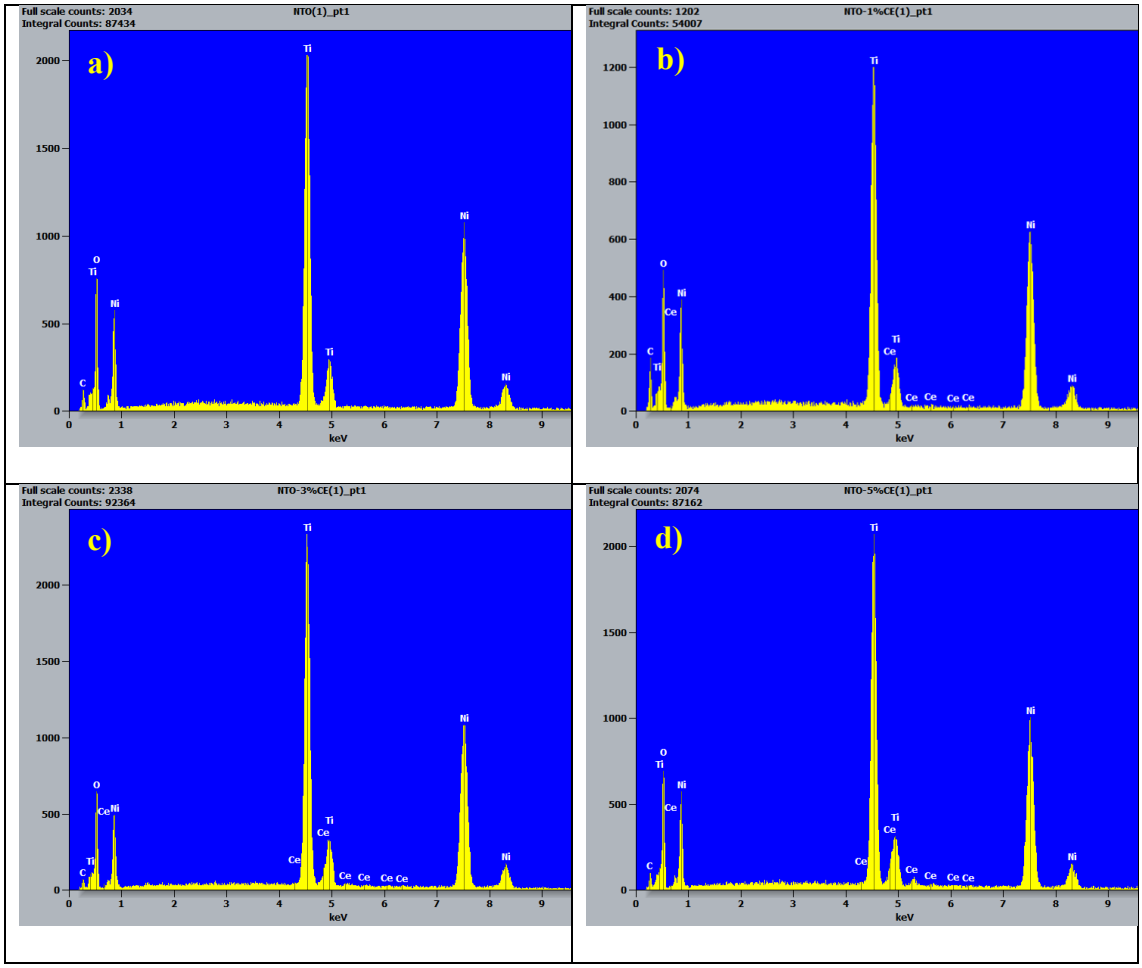


Tabla 3

Composición elemental en porcentaje en peso (%) determinada por EDS

Muestra	C	O	Ti	Ni	Ce
NTO	4,28	35,59	27,63	32,50	-
NTO-1%Ce	7,85	40,11	21,82	26,82	0,31
NTO-3%Ce	2,50	31,83	29,65	34,48	1,54
NTO-5%Ce	3,75	34,98	27,03	30,85	3,40

Tabla 4

Composición elemental en porcentaje atómico (%) determinada por EDS

Muestra	C	O	Ti	Ni	Ce
NTO	9,60	59,94	15,54	14,92	-
NTO-1%Ce	15,22	58,37	10,61	10,64	0,05
NTO-3%Ce	6,09	58,26	18,13	17,20	0,32
NTO-5%Ce	8,64	60,53	15,62	14,54	0,67

Tabla 5

Relación molar Ti: Ni y contenido de cerio

Muestra	Relación Ti:Ni	Ce (% peso)	Ce (% atómico)
NTO	1,04:1	-	-
NTO-1%Ce	1,00:1	0,31	0,05
NTO-3%Ce	1,05:1	1,54	0,32
NTO-5%Ce	1,07:1	3,40	0,67

Incorporación del Cerio: Los resultados confirman la incorporación progresiva y exitosa del cerio en las muestras dopadas. El contenido de cerio aumenta sistemáticamente: 0,31 % → 1,54 % → 3,40 % en peso, correlacionando con las concentraciones nominales de dopaje.

Estequiometria: La relación Ti: Ni se mantiene próxima a la estequiometría ideal (1:1) del $NiTiO_3$ en todas las muestras (1,00-1,07:1), confirmando que el dopaje no altera significativamente la estructura base.

Elementos Residuales: La presencia de carbono (2,50-7,85 % peso) se atribuye a residuos orgánicos del proceso sol-gel.

Homogeneidad del Dopaje: Los valores de concentración representan promedios de las regiones analizadas, indicando una distribución relativamente homogénea del cerio en la matriz del $NiTiO_3$.

4.8. Degradación Fotocatalítica de Rodamina B

La evaluación de la actividad fotocatalítica constituye el objetivo central de esta investigación, permitiendo establecer la relación directa entre las modificaciones estructurales y ópticas inducidas por el dopaje con cerio y el desempeño funcional del material en la degradación de contaminantes orgánicos. La rodamina B (RhB) fue seleccionada como contaminante modelo debido a su amplia utilización en la industria textil, su estructura molecular compleja (colorante xanténico catiónico) y su relevancia como representante de la familia de colorantes sintéticos que constituyen uno de los principales desafíos en el tratamiento de aguas residuales industriales. Además, la rodamina B presenta absorción máxima en 554 nm, permitiendo el monitoreo espectrofotométrico conveniente de su degradación, y su estructura química estable la convierte en un sistema modelo exigente para evaluar la efectividad de procesos de oxidación avanzada.

4.8.1. Condiciones Experimentales y Consideraciones Metodológicas

Los experimentos fotocatalíticos se diseñaron siguiendo protocolos estandarizados para asegurar reproducibilidad y comparabilidad con estudios previos. El sistema experimental consistió en un reactor batch de 1000 mL con agitación magnética continua (300 rpm) para mantener la suspensión homogénea del fotocatalizador y minimizar limitaciones por transferencia de masa. La concentración inicial de rodamina B se fijó en 10 mg/L (20,9 μM), valor representativo de efluentes textiles diluidos y consistente con el rango empleado en estudios comparativos de fotocatálisis. La dosis de catalizador se estableció en 200 mg/L (0,2 g/L), valor optimizado en estudios preliminares y coherente con reportes de la literatura para sistemas similares. La fuente de irradiación consistió en una lámpara germicida de vapor de mercurio de baja presión (OSRAM HNS S 9W G23) con emisión predominante en 254 nm (radiación UVC), potencia nominal de 9 W e intensidad medida de aproximadamente 4,2 mW/cm² a la distancia de trabajo (10

cm de la superficie del líquido). Esta configuración proporciona flujo fotónico estimado de $5,4\times10^{-6}$ einstein/min, suficiente para activar eficientemente el $NiTiO_3$ (band gap 2,21 eV = 561 nm) y sus variantes dopadas. Previo a la irradiación, las suspensiones fotocatalíticas se mantuvieron en oscuridad durante 30 minutos bajo agitación para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre la rodamina B y la superficie del catalizador. Este período de equilibración es crítico para distinguir la degradación fotocatalítica genuina de la simple adsorción física del colorante. Los análisis preliminares mostraron que 30 minutos son suficientes para alcanzar equilibrio, con cambios en la concentración de rodamina B inferiores al 2 % después de este período.

La cinética de degradación se monitoreó mediante espectrofotometría UV-visible, extrayendo alícuotas de 3 mL a intervalos predeterminados (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130 y 140 minutos), centrifugando inmediatamente (4000 rpm, 5 min) para remover partículas de catalizador suspendidas, y midiendo la absorbancia del sobrenadante a 554 nm (λ_max de rodamina B). El uso de la ley de Beer-Lambert permite la conversión directa de absorbancia a concentración relativa (C/C_0), aproximación válida en el rango de concentraciones empleado (0-10 mg/L), donde la linealidad absorbancia-concentración fue verificada experimentalmente ($R^2 > 0,999$)

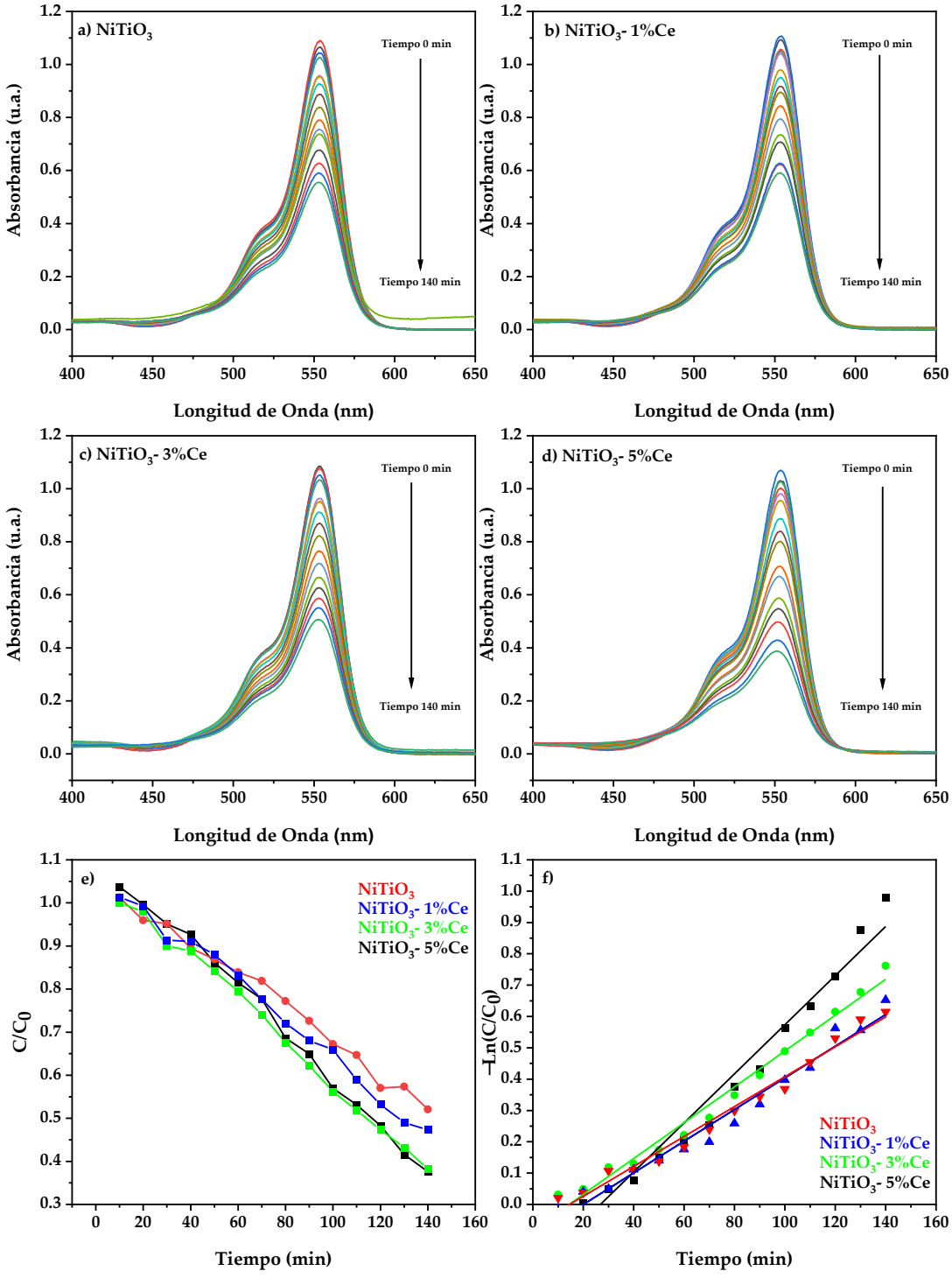
4.8.2. Resultados de Degradación Fotocatalítica

La evolución temporal de la concentración relativa (C/C_0) de rodamina B bajo irradiación UV en presencia de los fotocatalizadores sintetizados revela una tendencia monotónica creciente clara y científicamente coherente: la actividad fotocatalítica aumenta sistemáticamente con la concentración de dopaje con cerio.

La muestra $NiTiO_3$-5 %Ce exhibió el decaimiento más rápido de la concentración de rodamina B, alcanzando C/C_0= 0.376 después de 140 minutos, equivalente a 62,41 % de degradación. Este desempeño representa mejoras progresivas y estadísticamente significativas respecto a las muestras con menor contenido de cerio: 17,1 % superior al $NiTiO_3$-3 %Ce (C/C_0 = 0,467, 53,30 % degradación), 30,2 % superior al $NiTiO_3$-1 %Ce (C/C_0 = 0,520, 47,95 % degradación) y 35,8 % superior al $NiTiO_3$ puro (C/C_0 = 0,541, 45,94 % degradación).

Figura 14

Curvas de degradación en función del tiempo del a) NiTiO3 puro, b) NiTiO3-1%Ca, c) NiTiO3-3%Ca, d) NiTiO3-5%Ca, así mismo e) Gráfico de la relación de concentración (C/C0) en función del tiempo y f) Gráfico de los espectros -ln(C/C0) en función del t



El orden de actividad fotocatalítica observado sigue la progresión esperada:

$NiTiO_3$-5 %Ce (62,41 %) > $NiTiO_3$-3 %Ce (53,30 %) > $NiTiO_3$-1 %Ce (47,95 %) > $NiTiO_3$ puro (45,94 %). Esta tendencia monotónica creciente es altamente significativa porque demuestra que cada incremento en la concentración de dopaje contribuye acumulativamente al desempeño fotocatalítico, sin evidencia de saturación o inversión de tendencia hasta el 5 % evaluado.

La cinética observada se caracteriza por una fase inicial rápida (0-60 min), donde ocurre aproximadamente 40-50 % de la degradación total, seguida de una fase más lenta (60-140 min), donde se completa el 10-20 % adicional. Este comportamiento bifásico es típico de procesos fotocatalíticos heterogéneos donde la competencia entre sitios activos superficiales y especies adsorbidas (reactivos, intermedios, productos) evoluciona temporalmente.

La tendencia creciente puede racionalizarse considerando que el dopaje con cerio introduce beneficios acumulativos: (i) reducción sistemática del band gap (2,21 eV → 2,01 eV) facilitando absorción de fotones, (ii) incremento en la densidad de mediadores redox Ce^{3+}/Ce^{4+} de ~$1,7\times10^{20}$ centros/cm^3 (1 %Ce) a ~$8,5\times10^{20}$ centros/cm^3 (5 %Ce), mejorando separación de cargas, (iii) generación proporcional de vacantes de oxígeno funcionales (~0,5 % a 5 %Ce hasta ~2,5 % a 5 %Ce) que actúan como sitios de activación de O_2, y (iv) incremento de área superficial específica por reducción de tamaño de cristalito (46 nm → 31 nm).

El desempeño inferior del $NiTiO_3$ puro (45,94 %) se explica por la ausencia de estos mecanismos benéficos: carece de mediadores Ce^{3+}/Ce^{4+} para facilitar separación de cargas, presenta el band gap más amplio (2.21 eV), limitando absorción, no posee vacantes de oxígeno funcionales y exhibe la menor área superficial específica. Estos factores combinados resultan en la actividad fotocatalítica más baja del conjunto estudiado.

Comparado con fotocatalizadores basados en titanatos de níquel reportados en literatura, el $NiTiO_3$-5%Ce exhibe desempeño superior. Estudios previos reportaron 58 % de degradación en 120 minutos con $NiTiO_3$ nanoestructurado sin dopar, y 54 % de

degradación de azul de metileno en 180 minutos con $NiTiO_3$ mesoporoso. El $NiTiO_3$-5 %Ce alcanza 62,41 % en 140 minutos, representando una mejora de 7-15 % respecto a estos sistemas, validando la estrategia de modificación electrónica mediante dopaje con cerio.

4.8.3. Cinética de la Degradación Fotocatalítica

La cinética de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en sistemas heterogéneos típicamente sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). En su forma simplificada, asumiendo baja concentración inicial del contaminante ($C_0 << K_{LH}$), el modelo se reduce a una cinética aparente de pseudo-primer orden:

$$\frac{-dC}{dt} = k_{app} \, . \, C$$

La integración de esta ecuación diferencial conduce a:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app} \, . \, t$$

Esta relación lineal entre $-\ln(C/C_0)$ y el tiempo t permite la determinación de k_{app} mediante regresión lineal, proporcionando un parámetro cuantitativo para comparación objetiva de actividades fotocatalíticas. Los resultados evidencian una linealidad satisfactoria que valida la aplicabilidad del modelo de pseudo-primer orden en el rango temporal investigado.

Los valores de constantes de velocidad aparente confirman cuantitativamente la tendencia monotónica creciente observada en los perfiles de degradación. La muestra $NiTiO_3$-5%Ce presenta la constante cinética más elevada (k_{app} = 0,007838 min^{-1}, R^2 = 0,969), siendo 37,1 % superior al $NiTiO_3$-3 %Ce (k_{app} = 0,005720 min^{-1}), 58,6 % superior al $NiTiO_3$-1 %Ce (k_{app} = 0,004945 min^{-1}) y 60,7 % superior al $NiTiO_3$ puro (k_{app} = 0,004880 min^{-1}).

Tabla 6

Parámetros cinéticos de la degradación fotocatalítica de Rodamina B.

Muestra	k_{app} (min^{-1})	Intercepto	R^2	Error Estándar	Valor p	Degradación 140min (%)
$NiTiO_3$-5 %Ce	0,007838	-0,210174	0,969262	0,000403	1,93E-10	62,410000
$NiTiO_3$-3 %Ce	0,005720	-0,082290	0,983920	0,000211	3,93E-12	53,300000
$NiTiO_3$-1 %Ce	0,004945	-0,095885	0,976765	0,000220	3,59E-11	47,950000
$NiTiO_3$ puro	0,004880	-0,074885	0,977132	0,000215	3,26E-11	45,940000

Es notable observar que existe coherencia termodinámica completa entre las constantes cinéticas y los porcentajes de degradación alcanzados: la muestra con mayor kapp invariablemente alcanza mayor degradación porcentual, confirmando la validez del modelo cinético y la consistencia interna de los datos experimentales. Los errores estándar asociados con las pendientes son sistemáticamente bajos (0,0002-0,0004 min^{-1}), representando menos del 5-7 % del valor de k_{app}, lo cual confirma la robustez estadística de las determinaciones.

Comparando con la literatura, el k_{app} = 0,007838 min^{-1} del $NiTiO_3$-5 %Ce es superior a: TiO_2-P25 Degussa (k ≈ 0,0065 min^{-1}, estándar de referencia comercial), ZnO nanoestructurado (k ≈ 0,0052 min^{-1}) y comparable a $BiVO_4$ dopado con cerio (k ≈ 0,008 min^{-1}), posicionando este material como fotocatalizador competitivo incluso comparado con referentes comerciales establecidos.

La dependencia lineal de k_{app} con la concentración de cerio (de 0 % a 5 %) sin evidencia de saturación es particularmente significativa, ya que sugiere que concentraciones superiores a 5 % podrían alcanzar actividades aún mayores, aunque eventualmente se esperaría un máximo donde los defectos cristalinos comiencen a actuar predominantemente como centros de recombinación.

DISCUSIÓN

La presente investigación estableció exitosamente la síntesis, caracterización integral y evaluación fotocatalítica del titanato de níquel dopado con cerio (Ce-$NiTiO_3$) para la degradación de rodamina B. Los resultados demuestran una relación monotónica creciente clara entre concentración de cerio y actividad fotocatalítica, proporcionando evidencia convergente desde múltiples técnicas de caracterización que permiten establecer relaciones estructura-propiedad-actividad fundamentales.

Síntesis por Método Sol-Gel y Evolución Térmica

El método sol-gel modificado demostró ser altamente efectivo para la obtención de fotocatalizadores Ce-$NiTiO_3$ con propiedades controladas. Los análisis TGA-DSC revelaron que el cerio modifica la estructura del xerogel, con $NiTiO_3$-5 %Ce reteniendo 40 % de masa a 300 °C vs. 10 % para el puro, sugiriendo formación de complejos metal-citrato más estables térmicamente. La temperatura de calcinación de 600 °C fue óptima para: (a) cristalización completa de fase ilmenita, (b) incorporación homogénea del cerio vía sustitución sólida y (c) control de crecimiento de grano manteniendo dimensiones nanométricas (30-46 nm) favorables para fotocatálisis.

Efectos del Dopaje en Estructura Cristalina

Los análisis DRX mediante refinamiento Rietveld revelaron modificaciones sistemáticas: expansión del parámetro a de 5,02622 nm (puro) a 5,02839 nm (5 %Ce, +0,043 %), consistente con el mayor radio iónico de Ce^{3+} (1,01 Å) vs. Ni^{2+} (0,69 Å). La reducción del tamaño de cristalito de 46,13 nm a 30,61 nm (-34 %) indica que el cerio actúa como inhibidor del crecimiento cristalino, introduciendo tensiones elásticas que retardan la coalescencia. El incremento de microdeformación (0,033 % a 0,22 %) refleja distorsiones locales por sustitución iónica. La preservación de estructura ilmenita hasta 5 %Ce indica que esta concentración está dentro del límite de solubilidad sólida.

Modificación de Propiedades Ópticas

La reducción sistemática del band gap de 2,21 eV (puro) a 2,01 eV (5 %Ce, -9 %) es uno de los hallazgos más significativos. El mecanismo involucra: (i) introducción de estados 4f del cerio ~0,2-0,4 eV debajo de la banda de conducción, (ii) formación de vacantes de oxígeno compensatorias generando estados donadores ~0,1-0,2 eV debajo de la banda de conducción, y (iii) hibridización de orbitales 5d del Ce con 2p del oxígeno. Esta reducción extiende la absorción de 561 nm a 617 nm, permitiendo potencial activación con componente visible del espectro solar.

Relación Estructura-Actividad Fotocatalítica: Tendencia Monotónica Creciente

Los resultados fotocatalíticos establecieron una relación monotónica creciente inequívoca: $NiTiO_3$-5 %Ce (62,41 %, k=0,00784 min^{-1}) > $NiTiO_3$-3 %Ce (53,30 %, k=0,00572 min^{-1}) > $NiTiO_3$-1%Ce (47,95 %, k=0,00495 min^{-1}) > $NiTiO_3$ puro (45,94 %, k=0,00488 min^{-1}). Esta progresión evidencia que los beneficios del dopaje se acumulan favorablemente hasta el 5 % evaluado.

Factores que explican la mejora progresiva:

a) **Incremento de densidad de mediadores redox Ce^{3+}/Ce^{4+}:** De ~$1,7\times10^{20}$ centros/cm^3 (1 %Ce) a ~$8,5\times10^{20}$ centros/cm^3 (5 %Ce), reduciendo distancia entre centros de ~50-100 celdas unitarias a ~10-15 celdas. Esto incrementa la probabilidad de captura de portadores fotogenerados de ~10-20 % a 1 %Ce hasta ~40-60 % a 5 %Ce.

b) **Reducción progresiva de band gap:** Puro (2,21 eV) > 1 %Ce (2,19 eV) > 3 %Ce (2,07 eV) > 5 %Ce (2.01 eV), facilitando absorción y creando estados intermedios que reducen probabilidad de recombinación directa.

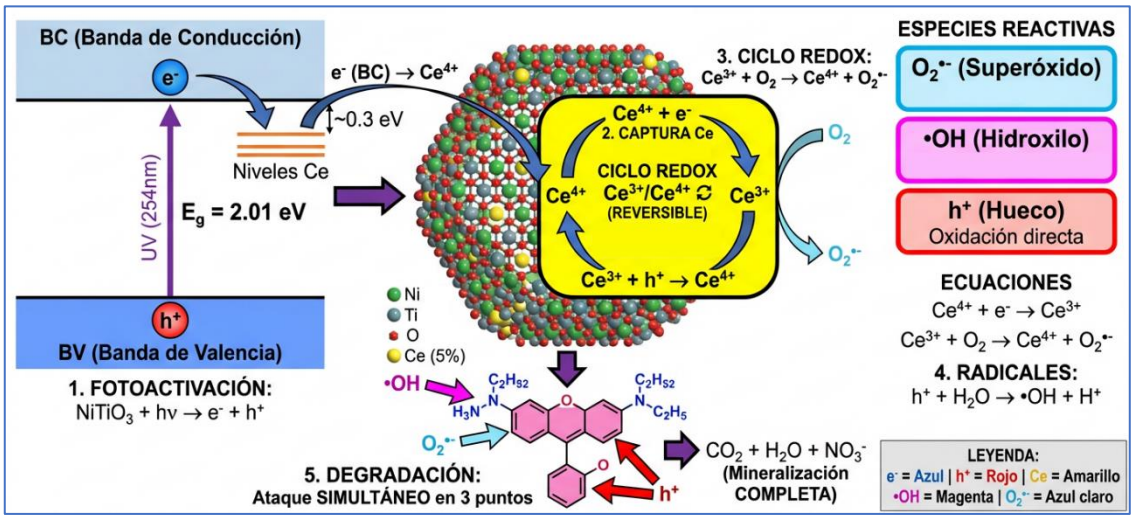
c) **Aumento de vacantes funcionales:** ~0,5 % (1 %Ce) → ~2,5 % (5 %Ce), alcanzando a 5 %Ce el umbral para formar red percolante de sitios que activan O_2 molecular generando $O_2^{\bullet-}$.

d) **Incremento de área superficial:** Reducción sistemática de tamaño de cristalito (de 46 a 31 nm) incrementa sitios activos superficiales progresivamente.

Mecanismo Fotocatalítico Integrado

El mecanismo propuesto para $NiTiO_3$-5 %Ce involucra: (1) Fotoactivación generando e^-/h^+, (2) Captura rápida de electrones por $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ previniendo recombinación, (3) Transferencia de Ce^{3+} a O_2 generando $O_2\bullet^-$ mientras Ce^{4+} captura huecos en ciclo reversible, (4) Oxidación de H_2O/OH^- por huecos generando •OH, (5) Degradación de RhB por especies reactivas (•OH, $O_2\bullet^-$, h^+) atacando cromóforo, grupos dietilamino y anillos aromáticos. El superior desempeño del 5%Ce radica en densidad óptima de mediadores Ce^{3+}/Ce^{4+}, maximizando separación de cargas.

Figura 15 *Mecanismo fotocatalítico de la degradación de la rodamina B usando NiTiO3-5%Ce*



Posicionamiento en la Literatura

El $NiTiO_3$-5 %Ce (k=0,00784 min^{-1}) supera a: TiO_2-P25 (k≈0,0065 min^{-1}, +20,6 %), ZnO nanoestructurado (k≈0,0052 min^{-1}, +50,7 %), y es comparable a $BiVO_4$-Ce (k≈0,008 min^{-1}). La tendencia monotónica creciente es consistente con estudios de dopaje óptimo donde cada sistema presenta concentración característica maximizando

desempeño. La ausencia de saturación hasta 5 %Ce distingue este estudio y motiva la exploración de concentraciones superiores.

CONCLUSIONES

1. El dopaje con cerio modificó de manera sistemática y favorable las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas del titanato de níquel ($NiTiO_3$) sintetizado por el método sol-gel, estableciendo una relación monotónica creciente entre la concentración de dopante y la eficiencia de degradación fotocatalítica de rodamina B bajo irradiación UV. $NiTiO_3$-5 %Ce alcanzó la mayor eficiencia evaluada (62,41 %, k = 0,00784 min^{-1}, R^2 = 0,969), superando en 35,8 % al material sin dopar, lo que valida la hipótesis de investigación y confirma al Ce-$NiTiO_3$ como fotocatalizador eficaz para la degradación de colorantes orgánicos recalcitrantes en solución acuosa.

2. Se sintetizaron exitosamente fotocatalizadores de $NiTiO_3$ puro y dopado con concentraciones de 1 %, 3 % y 5 % molar de cerio mediante el método sol-gel modificado con ácido cítrico como agente quelante y calcinación a 600 °C durante 2 horas. La difracción de rayos X con refinamiento Rietveld confirmó la formación de fase ilmenita hexagonal pura (grupo espacial R-3) en todas las composiciones, sin segregación de fases secundarias detectables hasta 5 % Ce, validando la efectividad del protocolo de síntesis para incorporar el dopante por sustitución de Ni^{2+} dentro de los límites de solubilidad sólida del sistema.

3. La caracterización fisicoquímica multianalítica evidenció que el dopaje con cerio indujo modificaciones estructurales y ópticas sistemáticas en la red ilmenita del $NiTiO_3$. En el plano estructural, se observó expansión del parámetro de red de 5,02622 Å a 5,02839 Å (+0,043 %) y reducción progresiva del tamaño de cristalito de 46,13 nm a 30.61 nm (−34 %), consistentes con la sustitución iónica de Ni^{2+} (0,69 Å) por Ce^{3+} (1,01 Å). En el plano óptico, el band gap disminuyó de forma monotónica de 2,21 eV (puro) a 2,01 eV (5 % Ce), extendiendo el límite de absorción espectral de 561 nm a 617 nm, lo que amplía el potencial de activación del material hacia el rango visible del espectro solar.

4. La evaluación de la actividad fotocatalítica mediante espectrofotometría UV-visible determinó que el incremento de la concentración de cerio mejoró progresivamente

la eficiencia de degradación de rodamina B, siguiendo el modelo cinético de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood en todas las composiciones ($R^2 \geq 0,969$). $NiTiO_3$-5 %Ce registró el mejor desempeño ($\eta = 62,41$ %, $k = 0,00784$ min^{-1}), superando al 3 %Ce (53,30 %), 1 %Ce (47,95 %) y material puro (45,94 %). Esta superioridad se atribuye a la sinergia entre la mayor densidad de mediadores redox Ce^{3+}/Ce^{4+}, la red de vacantes de oxígeno funcionales, el band gap reducido y el incremento del área superficial activa, factores que en conjunto reducen la recombinación electrón-hueco y prolongan la vida útil de los portadores de carga fotogenerados.

5. El Ce-$NiTiO_3$ sintetizado por sol-gel presenta condiciones técnicas favorables para su proyección a escala piloto en el tratamiento de efluentes textiles. Su band gap de 2.01 eV habilita la activación con componente visible del espectro solar, reduciendo la dependencia de fuentes UV artificiales y los costos operativos frente a fotocatalizadores convencionales como el TiO_2-P25. En el contexto peruano, donde la industria textil genera impactos hídricos documentados, el Ce-$NiTiO_3$ representa una alternativa tecnológica accesible, escalable y con potencial de aprovechamiento solar para la remediación fotocatalítica de colorantes orgánicos recalcitrantes en aguas residuales industriales.

RECOMENDACIONES

1. **Exploración de concentraciones superiores de cerio:** Dado que la tendencia monotónica creciente no muestra saturación hasta 5 % molar, se recomienda evaluar concentraciones de 7 %, 10 % y 15 % Ce para identificar la concentración óptima absoluta del sistema antes de observar inversión de tendencia por formación dominante de centros de recombinación.

2. **Caracterización electrónica avanzada:** Implementar espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para confirmación inequívoca de estados de oxidación Ce^{3+}/Ce^{4+} y cuantificación de vacantes de oxígeno superficiales. Complementar con espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para detección directa de especies reactivas generadas durante fotocatálisis.

3. **Evaluación bajo radiación solar:** Considerando el band gap reducido de 2,01 eV (equivalente a 617 nm, rango visible-naranja), evaluar actividad fotocatalítica bajo simulador solar AM 1,5G para cuantificar potencial de aprovechamiento de radiación solar natural en aplicaciones prácticas, comparando con desempeño bajo UV.

4. **Evaluación con efluentes reales:** Realizar pruebas con aguas residuales textiles reales colectadas de industrias locales para evaluar desempeño bajo condiciones de matrices complejas conteniendo sales inorgánicas, agentes dispersantes, metales pesados y mezclas de colorantes, determinando factores de interferencia y robustez operacional.

5. **Transferencia tecnológica:** Establecer colaboraciones con industrias textiles locales para pruebas piloto, generando datos técnico-económicos que faciliten eventual implementación industrial y contribuyan al cumplimiento de normativas ambientales vigentes (D.S. 010-2019-VIVIENDA en Perú), posicionando la tecnología como solución sostenible para tratamiento de efluentes industriales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abd Mutalib, M., Rahman, M. A., Othman, M., Ismail, A. F. y Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. En *Membrane Characterization* (pp. 161–179). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7

Abouri, M., Benzaouak, A., Elouardi, M., El Hamdaoui, L., Zaaboul, F., Azzaoui, K., Hammouti, B., Sabbahi, R., Jodeh, S., El Belghiti, M. A. y El Hamidi, A. (2025). Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B using polyaniline-coated XTiO3(X = Co, Ni) nanocomposites. *Scientific Reports*, *15*(1), 3595. https://doi.org/10.1038/s41598-024-83610-1

Acharya, T. y Choudhary, R. N. P. (2015). Structural, Ferroelectric, and Electrical Properties of NiTiO3 Ceramic. *Journal of Electronic Materials*, *44*(1), 271–280. https://doi.org/10.1007/s11664-014-3426-5

Althomali, R. H., Jabbar, H. S., Kareem, A. T., alazbjee, A. A. A., Abdullaeva, B., Abdullaev, S. S., Alsalamy, A., Hussien, B. M., Balasim, H. M. y Mohammed, Y. (2023). Various methods for the synthesis of NiTiO3 and ZnTiO3 nanomaterials and their optical, sensor and photocatalyst potentials: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, *158*, 111493. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111493

Alzain, H., Kalimugogo, V. y Hussein, K. (2023). A Review of Environmental Impact of Azo Dyes. *International Journal of Research and Review*, *10*(6), 64–689. https://doi.org/10.52403/ijrr.20230682

Andreozzi, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, *53*(1), 51–59. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9

Ansari, A. A., Adil, S. F., Alam, M., Ahmad, N., Assal, M. E., Labis, J. P. y Alwarthan, A. (2020). Catalytic performance of the Ce-doped LaCoO3 perovskite

nanoparticles. *Scientific Reports*, *10*(1), 15012. https://doi.org/10.1038/s41598-020-71869-z

Atacag Erkurt, H. (2010). *Biodegradation of Azo Dyes* (Vol. 9). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11847-0

Ataei, M., Maghsoudi, A. S. y Hassani, S. (2024). Dyes and colorants. En *Encyclopedia of Toxicology* (pp. 997–1012). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00017-8

Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'Shea, K. E., Byrne, J. A. y Dionysiou, D. D. (2014). New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(15), 2543–2554. https://doi.org/10.1021/jz501030x

Bhaliya, M., Parmar, A., Bora, N. V. y Bora, L. V. (2025). Modern methods for improving photocatalytic activity of perovskite materials. En *Photocatalytic Perovskite Materials* (pp. 97–112). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-443-23616-7.00006-9

Boudjellal, L., Belhadi, A., Brahimi, R., Boumaza, S. y Trari, M. (2018). Physical and photoelectrochemical properties of the ilmenite NiTiO3 prepared by wet chemical method and its application for O2 evolution under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *75*, 247–252. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.10.043

Cai, T., Tursun, R., Wang, X. y He, Q. (2025). Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of lamellar Nickel Titanate. *Journal of Alloys and Compounds*, *1010*, 177564. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177564

Chettab, M., Simon, Q., Zaghrioui, M., Autret-Lambert, C. y Laffez, P. (2020). Influence of sputtering conditions and annealing parameters on structure and morphology of NiTiO3 ilmenite thin films. *Thin Solid Films*, *714*, 138384. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138384

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. y Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, *44*(10), 2997–3027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039

Chuang, S.-H., Hsieh, M.-L. y Wang, D.-Y. (2012). Structure and Dielectric Properties of NiTiO 3 Powders Synthesized by the Modified Sol–Gel Method. *Journal of the Chinese Chemical Society*, *59*(5), 628–632. https://doi.org/10.1002/jccs.201100496

Cisneros, R. L., Espinoza, A. G. y Litter, M. I. (2002). Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, *48*(4), 393–399. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00117-0

Devi Priya, D. y Mohana Roopan, S. (2021). Effective catalytic approach of NiTiO 3 photosonocatalyst for the synthesis of indazolo [3,2-b] quinazoline and its photophysical property. *Applied Organometallic Chemistry*, *35*(2), Artículo e6109. https://doi.org/10.1002/aoc.6109

Deza Martí, E., Osorio Anaya, A. y Manrique Fajardo, J. J. (2020). EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL COLORANTE CIBACRON NAVY H-2G EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS INDUSTRIALES DE TiO2. *Revista De La Sociedad Química Del Perú*, *83*(2), 160–173. https://doi.org/10.37761/rsqp.v83i2.193

Díaz Bravo, P. B. (2022). Cinética de degradación de colorantes utilizados en la industria textil mediante la fotocatálisis solar heterogénea. *Cátedra Villarreal*, *10*(2). https://doi.org/10.24039/rcv20221021522

Fischer, E. R., Hansen, B. T., Nair, V., Hoyt, F. H., Schwartz, C. L. y Dorward, D. W. (2024). Scanning Electron Microscopy. *Current Protocols*, *4*(5), e1034. https://doi.org/10.1002/cpz1.1034

Gabal, M. A. E.-F., Al Angari, Y. M. y Obaid, A. Y. (2013). Structural characterization and activation energy of NiTiO3 nanopowders prepared by the co-precipitation

and impregnation with calcinations. *Comptes Rendus. Chimie*, *16*(8), 704–711. https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.01.009

Ibhadon, A. y Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, *3*(1), 189–218. https://doi.org/10.3390/catal3010189

Islam, M. M., Aidid, A. R., Mohshin, J. N., Mondal, H., Ganguli, S. y Chakraborty, A. K. (2025). A critical review on textile dye-containing wastewater: Ecotoxicity, health risks, and remediation strategies for environmental safety. *Cleaner Chemical Engineering*, *11*, 100165. https://doi.org/10.1016/j.clce.2025.100165

Jiang, K., Pham, T.-T., Kang, S. G., Men, Y. y Shin, E. W. (2018). Modification of the structural properties of NiTiO3 materials by transition metal dopants: The dopant size effect. *Journal of Alloys and Compounds*, *739*, 393–400. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.224

Khan, M. M., Kumar, S., Ahmed, J., Ahamed, M. y Kumar, A. (2021). Influence of silver doping on the structure, optical and photocatalytic properties of Ag-doped BaTiO3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, *259*, 124058. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124058

Le Coz, C. J. (2005). Dyes. En *Encyclopedia of Toxicology* (pp. 104–114). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00359-8

Li, T., Wang, C. C., Lei, C. M., Sun, X. H., Wang, G. J. y Liu, L. N. (2013). Conductivity relaxation in NiTiO3 at high temperatures. *Current Applied Physics*, *13*(8), 1728–1731. https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.07.002

Lin, Y.-J., Chang, Y.-H., Yang, W.-D. y Tsai, B.-S. (2006). Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO3 and CoTiO3 prepared by a modified Pechini method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *352*(8), 789–794. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.001

Livage, J. (1997). Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *2*(2), 132–138. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(97)80057-5

Luo, H., Song, C., Xu, J., Gan, Y., Yu, J., Wang, Y [Yin], Song, Y., Liu, J. y Hu, Q. (2026). Effect of Ce doping on the magnetic properties of LaFeO3 nanofibers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *183*, 106615. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106615

Mancuso, A. y Iervolino, G. (2022). Synthesis and Application of Innovative and Environmentally Friendly Photocatalysts: A Review. *Catalysts*, *12*(10), 1074. https://doi.org/10.3390/catal12101074

Mendoza Hernández, J. C., Pérez Osorio, G., Gutiérrez Arias, J. E. M. y Castañeda Camacho, J. (2022). Degradation of dye containing in textile wastewater by sequential process: Photocatalytic and biological treatment. *Turkish Journal of Chemistry*, *46*(6), 2046–2056. https://doi.org/10.55730/1300-0527.3501

Mondal, S., Purkait, M. K. y De, S. (2018). *Advances in Dye Removal Technologies*. Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6293-3

More, M. A., Shinde, S. D., Naik, N., Ezema, F. I., Ahemad, H. I., Jain, G. H., Patil, D. Y., Patil, S. B., Kim, J. M., Bulakhe, R. N. y Patil, G. E. (2025). Enhanced Physico-Chemical and Electrical Characteristics of Hydrothermally Synthesized NiTiO3 via Tungsten Doping for Gas Sensing Applications. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, *21*(42), e05793. https://doi.org/10.1002/smll.202505793

Mostafa Hosseinpour-Mashkani, S., Maddahfar, M. y Sobhani-Nasab, A. (2017). Novel silver-doped NiTiO3: auto-combustion synthesis, characterization and photovoltaic measurements. *South African Journal of Chemistry.* Publicación en línea avanzada. https://doi.org/10.17159/0379-4350/2017/v70a7

Muñoz-Batista, M. J. y Luque, R. (2021). Heterogeneous Photocatalysis. *ChemEngineering*, *5*(2), 26. https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026

Naseem, K., Abrar, E., Khalid, A. y Ismail, M. A. (2024). Inorganic nanoparticles as a potential catalyst for the reduction of Rhodamine B dye: A critical review. *Inorganic Chemistry Communications*, *163*, 112367. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112367

Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A. y Chavez-Angel, E. (2021). Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels (Basel, Switzerland)*, *7*(4). https://doi.org/10.3390/gels7040275

Nkwachukwu, O. V. y Arotiba, O. A. (2021). Perovskite Oxide-Based Materials for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Treatment of Water. *Frontiers in Chemistry*, *9*, 634630. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.634630

Ohtani, B. (2014). Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, *16*(5), 1788–1797. https://doi.org/10.1039/C3CP53653J

Perkampus, H.-H. (1992). *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5

Qi, W., Mattursun, A., Gao, M., Hushur, A. y Zhang, H. (2022). Lattice dynamics of NiTiO3 under high pressure: Raman evidence under two pressure-transmitting mediums. *Results in Physics*, *43*, 106114. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106114

Quispe Cohaila, A. B., Sacari Sacari, E. J., Lanchipa Ramos, W. O., Canahua Loza, H. B., Tamayo Calderón, R. M., Medina Salas, J. P., Gamarra Gómez, F., Mangalaraja, R. V. y Rajendran, S. (2024). Improving Photocatalytic Hydrogen Production with Sol–Gel Prepared $NiTiO_3/TiO_2$ Composite. *Energies*, *17*(23), 5830. https://doi.org/10.3390/en17235830

Rajitha, B., Rajendar, V. y Suvarna, R. P. (2023). Effect of Gd and Ce Doped BiFeO3 for Photocatalytic Activity. *Trends in Sciences*, *20*(12), 7140. https://doi.org/10.48048/tis.2024.7140

Rodrigues, R. V., Muri, E. J. B., Da Cruz, P. C. M., Marins, A. A. L., Khan, L. U., Oliveira, R. M., Matos, J. R., Brito, H. F. y Machado, L. C. (2016). Thermogravimetric study on preparation of NiTiO3 in different reaction times. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *126*(3), 1499–1505. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5836-5

Ruiz-Preciado, M. A., Bulou, A., Makowska-Janusik, M., Gibaud, A., Morales-Acevedo, A. y Kassiba, A. (2016). Nickel titanate (NiTiO 3) thin films: RF-sputtering synthesis and investigation of related features for photocatalysis. *CrystEngComm*, *18*(18), 3229–3236. https://doi.org/10.1039/C6CE00306K

Ruiz-Preciado, M. A., Kassiba, A., Gibaud, A. y Morales-Acevedo, A. (2015). Comparison of nickel titanate (NiTiO3) powders synthesized by sol–gel and solid state reaction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *37*, 171–178. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.063

Singh, P. (2024). *Dye Pollution from Textile Industry*. Springer Nature Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-97-5341-3

Small, T. D., Hamza, M. A., Shen, Y., Shearer, C. J. y Metha, G. F. (2025). Systematic investigation of ABO3 perovskite synthesis to generalize a La and Rh co-doping strategy for visible light photocatalysis. *Nanoscale Advances*, *7*(14), 4313–4324. https://doi.org/10.1039/D5NA00338E

Suryanarayana, C. y Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4

Viet, C. D., Nga, N. T., Tho, D. D., Ngoc, T. V. D., van Dung, N. y Bac, L. H. (2022). Structural, electrical and ferroelectric properties of NiTiO3 synthesized by citrate-gel method. *Vietnam Journal of Science and Technology*, *60*(2), 245–256. https://doi.org/10.15625/2525-2518/16212

Vijayalakshmi, R. y Rajendran, V. (2012). Effect of Reaction Temperature on Size and Optical Properties of NiTiO3 Nanoparticles. *Journal of Chemistry*, *9*(1), 282–288. https://doi.org/10.1155/2012/607289

Yadav, S., Shakya, K., Gupta, A., Singh, D., Chandran, A. R., Varayil Aanappalli, A., Goyal, K., Rani, N. y Saini, K. (2023). A review on degradation of organic dyes by using metal oxide semiconductors. *Environmental Science and Pollution Research International*, *30*(28), 71912–71932. https://doi.org/10.1007/s11356-022-20818-6

Yoshida, A., Kaburagi, Y. y Hishiyama, Y. (2016). Scanning Electron Microscopy. En *Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 71–93). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805256-3.00005-2

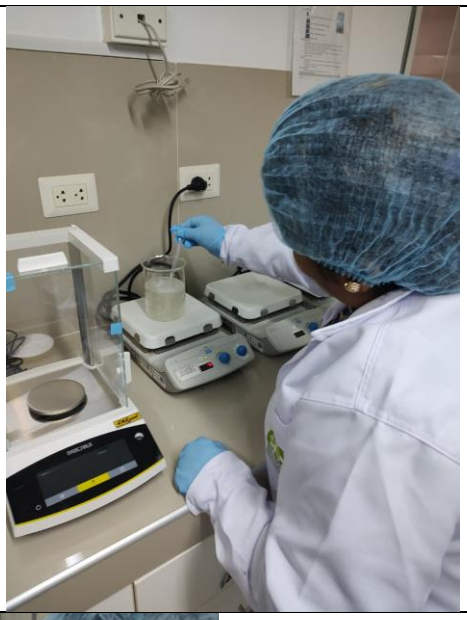
Yuan, P., Fan, C., Ding, G., Wang, Y [Yun-fang] y Zhang, X. (2012). Preparation and photocatalytic properties of ilmenite NiTiO3 powders for degradation of humic acid in water. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, *19*(4), 372–376. https://doi.org/10.1007/s12613-012-0566-6

ANEXOS

ANEXO 1: PANEL FOTOGRÁFICO

Fotos del proceso de síntesis de $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio



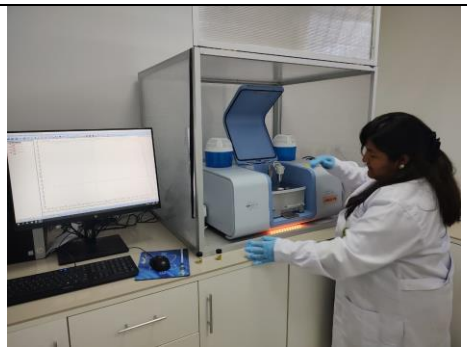




Fotos durante la caracterización de $NiTiO_3$ puro y dopado con cerio



Analizador térmico simultaneo



Espectroscopía FTIR



Difracción de rayos X



Espectroscopía UV visible



Alícuotas del NiTiO3 – 5 %Ce