



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Estudio de la actividad fotocatalítica de
nano-fotocatalizadores de óxidos de galio dopados
con cobre, bajo iluminación UVB**

T E S I S

para obtener el grado de

Ingeniera Química

Presenta:

Karen Montserrat Murguía Ceja

Director de tesis:

Dr. Jaime Espino Valencia

Co-directora de tesis:

Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros

Morelia, Michoacán, México

Noviembre 2022

Dedico el presente trabajo a mis padres quienes me han motivado siempre a alcanzar mis sueños y que gracias a su gran apoyo y confianza me ha sido posible culminar este proyecto. ¡Los amo por siempre!

Agradecimientos

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, particularmente a la Facultad de Ingeniería Química, que a través de sus profesores ha sido parte fundamental de mi formación académica. Además, por permitirme hacer uso de sus instalaciones e infraestructura para la realización de este trabajo.

A la Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros por su asesoría, invaluable ayuda, tiempo, consejos y conocimiento compartido durante este trabajo. Por inspirarme a desenvolverme en el ámbito de la investigación.

Al Dr. Jaime Espino Valencia por su asesoría, confianza, comentarios, conocimiento compartido y por brindarme los medios necesarios para la realización de este trabajo.

Al Dr. Michel Alejandro Rivero Corona por el apoyo otorgado en la caracterización y por sus consejos y conocimiento compartido durante este proyecto. Además, por otorgame los medios necesarios para la realización de este trabajo.

Al Dr. José Luis Rico Cerda, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la UMSNH por su apoyo para el uso del Transductor Ultrasónico.

A la Dra. Ma. Del Carmen Chávez Parga, Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la UMSNH por su apoyo para las mediciones de Espectroscopía UV-Vis.

Al Instituto de Investigación en Materiales, Unidad Morelia de la Universidad Nacional Autónoma de México por el acceso a los equipos de caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) y de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (EIRTF).

Al financiamiento parcial de esta investigación mediante el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM a través del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IA 100621 “Uso de metal líquido para recolección y almacenamiento de energía”.

A mis seres más queridos Eduardo, Hannia, César, Alberto, Jafet, Jorge y Oliver por hacer de esta etapa de mi vida una de las mejores y por su apoyo incondicional.

Resumen

La presente investigación tiene como objetivo estudiar la actividad fotocatalítica de nano-fotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre. Para llevar a cabo dicho estudio, los materiales de óxidos de galio dopados con cobre se sintetizaron empleando dos precursores diferentes: nitrato y sulfato de cobre. El método de síntesis de los materiales fue a través del método de precipitación simple con NH_4OH asistido con transductor ultrasónico. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron a través de diferentes técnicas: análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y difracción de rayos X, las cuales proporcionaron información importante acerca de su estructura, fases, grupos funcionales, entre otras características.

El estudio de la actividad fotocatalítica se desarrolló, a nivel laboratorio, en un reactor fotocatalítico con operación hidrodinámica tipo batch de mezclado perfecto, utilizando como fuente de iluminación una lámpara UVB y como contaminante modelo el acetaminofén. La degradación fotocatalítica del acetaminofén se evaluó utilizando los catalizadores sintetizados de óxidos de galio con y sin cobre, a tres valores distintos de pH (10, 7 y 5). Los resultados de degradación fueron ajustados a un modelo cinético de pseudo orden cero y primer orden.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo indican que existe una diferencia significativa con respecto al uso de los catalizadores de óxido de galio que contienen cobre y los que carecen de dicho dopaje. Además, el valor de pH también influye en la degradación del acetaminofén, mostrando una degradación completa al emplear valores de pH más ácidos.

Estos resultados preliminares mostraron que los fotocatalizadores de óxidos de galio dopados con iones de cobre son eficaces en la degradación del acetoaminofén. Por lo que, esta tecnología es viable para la degradación de contaminantes emergentes presentes en agua.

Palabras clave: fotocatalisis, degradación, acetaminofén, óxidos de galio, radiación UVB.

Abstract

The objective of this research is to study the photocatalytic activity of gallium oxide nano-photocatalysts doped with copper. To carry out this study, the copper-doped gallium oxide materials were synthesized using two different precursors: copper nitrate and copper sulfate. The synthesis method of the materials was through a simple precipitation using NH_4OH assisted with an ultrasonic transducer. The obtained catalysts were characterized through different techniques: thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction, which provided important information about their structure, phases, functional groups, among other characteristics.

The experiments corresponding to the photocatalytic degradation were carried out in a hydrodynamic continuous stirred tank reactor, using a UVB lamp as a source of illumination and acetaminophen as a model pollutant. In addition, the photocatalytic degradation of acetaminophen was evaluated using the synthesized gallium oxide catalysts with and without copper, at three different pH values (10, 7 and 5), which led to the proposal of a suitable kinetic model.

The results indicate that there is a significant difference regarding the use of gallium oxide catalysts that contain copper and those that lack said doping, in addition, the pH value also influences the degradation of acetaminophen, showing complete degradation when using more acidic pH values. Thus, preliminary results are presented that may lead to a viable technology for the detoxification of contaminated water.

Índice general

Índice de figuras	X
Índice de tablas	XII
Introducción	XIII
1. Generalidades	1
1.1. Procesos avanzados de oxidación	1
1.1.1. Ozonización	2
1.1.2. Fenton y foto-Fenton	3
1.1.3. Procesos UV y UV/Peróxido	3
1.1.4. Sonólisis	3
1.1.5. Oxidación electroquímica	4
1.1.6. Radiación	4
1.1.7. PAOs híbridos	4
1.2. Fotocatálisis heterogénea, FCH	4
1.3. Incorporación como tecnología de la FCH	7
1.4. Fotocalizadores y su clasificación	10
1.5. Óxidos de galio	11
1.6. Retos del proceso	12
1.6.1. Mecanismos de proceso de FCH	12
1.6.2. Recombinación del par electrón- hueco	13
1.6.3. Banda de energía prohibida, E_{bg}	13
1.6.4. Estructura y distribución de dopantes	13
2. Antecedentes	15
3.	20
3.1. Planteamiento del problema	20
3.2. Objetivo general	20
3.3. Objetivos particulares	20
3.4. Hipótesis	21
3.5. Justificación	21

4. Metodología	22
4.1. Infraestructura	22
4.2. Equipos	23
4.3. Materiales y reactivos	23
4.4. Contaminante modelo	24
4.5. Metodología de síntesis	25
4.6. Metodología de caracterización físico-química	28
4.7. Metodología del proceso fotocatalítico	30
4.8. Metodología de análisis	32
5. Resultados y discusión	33
5.1. Caracterización físico-química-estructural	33
5.1.1. Espectro IR de Transformada de Fourier	33
5.1.2. Patrones de Difracción de Rayos X	35
5.1.3. Análisis Termogravimétrico	37
5.2. Degradación fotocatalítica del acetoaminofén	39
5.3. Ajuste teórico-experimental	43
5.3.1. Modelo cinético	43
5.3.2. Modelo cinético de orden cero	44
5.3.3. Modelo cinético de primer orden	44
6. Conclusiones	50
7. Recomendaciones y sugerencias para trabajo a futuro	52
A. Espectros de la curva de calibración del acetaminofén	53
B. Nomenclatura	54
C. Acrónimos	55
D. Abreviaturas	56
E. Normativas	57
Bibliografía	58

Índice de figuras

1. Principales contaminantes que ingresan a los ecosistemas. Elaboración propia.	XIII
1.1. Tipos de Procesos Avanzados de Oxidación para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas. Elaboración propia.	2
1.2. Proceso de fotocátalisis heterogénea.	6
1.3. Contaminantes orgánicos presentes en el agua que pueden descomponerse y mineralizarse por completo mediante FCH. Elaboración propia.	8
1.4. Influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. Datos obtenidos de Blanco (2001)	9
4.1. Proceso de síntesis de OHG. Elaboración propia.	26
4.2. Proceso de síntesis de OG-Cu utilizando nitrato de cobre, como precursor. Elaboración propia.	27
4.3. Proceso de síntesis de OG-Cu utilizando sulfato de cobre, como precursor. Elaboración propia.	28
4.4. Metodología de caracterización: Espectroscopía IR de Transformada de Fourier. Elaboración propia.	29
4.5. Metodología de caracterización: difracción de rayos X. Elaboración propia.	29
4.6. Metodología de caracterización: análisis termogravimétrico. Elaboración propia.	30
4.7. Metodología del proceso de degradación fotocatalítico del acetoaminofén, empelando los nanofotocatalizadores OHG, OG y OG-Cu. Elaboración propia.	31
4.8. Espectro de potencia relativa de la lámpara UVB. Información proporcionada por el proveedor.	31
4.9. Metodología de análisis UV-VIS. Elaboración propia.	32
5.1. Espectro IR (por sus siglas en inglés FT-IR) para los oxihidróxidos de galio con cobre (OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato) y sin cobre (OHG).	34
5.2. Espectro IR (por sus siglas en inglés FT-IR) para los óxidos de galio (OG) y óxidos de galio dopados con cobre, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato).	34
5.3. Patrones de difracción de rayos x (DRX) para los oxihidróxidos de galio (OHG), y oxihidróxidos de galio dopados con cobre (OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato)) sintetizados.	36

5.4. Patrones de difracción de rayos x (DRX) para los óxidos de galio (OG) y para los óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)) sintetizados.	36
5.5. Curvas termogravimétricas de los nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)).	38
5.6. Flujo de calor en función de la temperatura de la muestra para el ciclo de calentamiento (línea solida) y enfriamiento (línea punteada) para los nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)).	38
5.7. Espectro de absorción UV-Vis de solución madre de acetaminofén, incluyendo su estructura molecular.	39
5.8. Curva de calibración para el acetaminofén.	40
5.9. Fotólisis del acetaminofén realizada sin catalizador, en presencia de 7 mM de H_2O_2 bajo iluminación UVB.	40
5.10. Evolución de los espectros de absorción del acetaminofén. (a) Catalizador OG-Cu (Nitrato) bajo iluminación UVB. (b) Catalizador OG-Cu (Sulfato) bajo iluminación UVB.	41
5.11. Perfiles de degradación del acetaminofén bajo iluminación UVB, a diferentes valores de pH empleando OG.	42
5.12. Perfiles de degradación bajo fuente de iluminación UVB a tres valores diferentes de pH. (a) Catalizador OG-Cu (Nitrato). (b) Catalizador OG-Cu (Sulfato).	43
5.13. Ajuste cinético a OG bajo fuente de iluminación UVB a tres valores diferentes de pH. (a) pseudo orden cero. (b) pseudo primer orden.	45
5.14. Ajuste a modelo cinético de pseudo orden cero en catalizadores de OG-Cu, empleando nitrato de cobre como precursor a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.	46
5.15. Ajuste a modelo cinético de pseudo orden cero en catalizadores de OG-Cu, empleando sulfato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.	47
5.16. Ajuste a modelo cinético de pseudo primer orden en catalizadores de OG-Cu, empleando nitrato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.	47
5.17. Ajuste a modelo cinético de primer orden en catalizadores de OG-Cu, empleando sulfato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.	48
5.18. Constantes cinéticas aparentes en función del pH. (a) Orden cero. (b) Primer orden.	49
A.1. Espectro de disoluciones de acetaminofén utilizadas para la curva de calibración	53

Índice de tablas

1.1. Reacciones involucradas en el proceso de fotocátalisis heterogénea adaptado a OG como fotocatalizador. Turchi y Ollis	7
1.2. Métodos para la síntesis de nanoestructuras de oxihidróxidos de galio	12
4.1. Infraestructura	23
4.2. Equipos	23
4.3. Materiales	24
4.4. Reactivos utilizados	24
5.1. Parámetros obtenidos del ajuste cinético de pseudo orden cero y pseudo primer orden utilizando OG como catalizador.	46
5.2. Parámetros obtenidos del ajuste cinético de pseudo orden cero y pseudo primer orden utilizando OG-Cu, como catalizador.	48

Introducción

En los últimos años, la contaminación del agua se ha convertido en una problemática a nivel mundial. Esto debido a la rápida industrialización, la urbanización y la falta de conciencia entre las personas para considerar el agua como un bien fundamental, contaminando los recursos hídricos y haciendo que éstos se vuelvan inadecuados para su consumo. Los principales contaminantes que ingresan a los ecosistemas, así como otros factores naturales que afectan fuertemente la calidad del agua se muestran en la Figura 1.

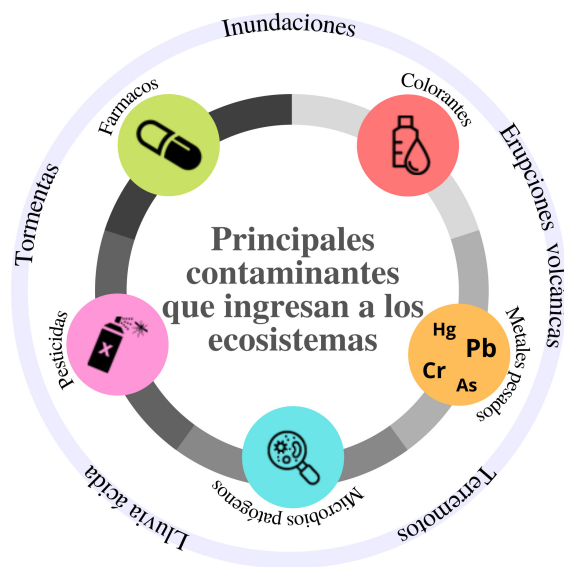


Figura 1: Principales contaminantes que ingresan a los ecosistemas. Elaboración propia.

En México, la mayor parte de los recursos superficiales se encuentran en ríos, presas, acuíferos, lagos y lagunas. Desafortunadamente, las aguas superficiales se encuentran

Introducción

contaminadas por la descarga de aguas residuales, municipales e industriales sin tratamiento, así como por agroquímicos. En 2017, la Red Nacional de Monitoreo (RNM) de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) midió la calidad de los recursos hídricos en diversos cuerpos de agua superficiales y subterráneos. Se monitorearon 5,028 sitios distribuidos en el país, de los cuales cerca de 10.5 % registraron valores mayores a 30 mg/L de demanda bioquímica de oxígeno, (DBO_5), el 33.5 % superaron los 40mg/L de demanda química de oxígeno (DQO) y el 5.2 % sobrepasó 150 mg/L de sólidos suspendidos totales (SST) [1]. Estos resultados permitieron clasificar a los sitios monitoreados como contaminados y fuertemente contaminados.

En México, la ausencia y/o la baja capacidad para el tratamiento del agua residual municipal se debe principalmente a que las plantas de tratamiento de aguas residuales son obsoletas, ineficientes, grandes consumidoras de electricidad y carecen del mantenimiento adecuado, para dar cumplimiento a las normativas (ver Apéndice E). Al 2018, el 24 % de las plantas de tratamiento de aguas residuales, a nivel nacional, estaban abandonadas o sin operar. Aunado a lo anterior, los sistemas de recolección de las aguas residuales del país no cuentan con la capacidad adecuada y están deteriorados [2].

El agua residual contiene gran diversidad de compuestos contaminantes, algunos con características biodegradables y otros altamente recalcitrantes, como los productos farmacéuticos, que poseen una composición compleja y que por sus características no son degradados al cien por ciento cuando son tratados por los procesos convencionales, siendo su destino el medio ambiente. Estos compuestos se clasifican en lo denominados *contaminantes emergentes*.

Las vías primarias para que los fármacos lleguen al medio ambiente son a través de la excreción humana, la eliminación de los productos no utilizados y por el uso agrícola. La descarga de aguas residuales que contienen fármacos, sin tratamiento previo, contaminan mantos acuíferos, suelo y eventualmente agua subterránea, provocando efectos nocivos en los ecosistemas y salud humana [3].

A escala mundial, los fármacos más usados son los analgésicos y los de mayor automedicación. Un ejemplo de esto es el acetaminofén, este compuesto farmacéutico resulta peligroso ya que al incorporarse al agua promueve la generación de microorganismos resistentes e interrumpe los procesos de biodegradación propia de materia orgánica en los cuerpos de agua [4]. Por ello, los procesos tradicionales de tratamiento de agua no pueden eliminar por completo los residuos de medicamentos y sus metabolitos.

Por lo anterior, el estudio de nuevas tecnologías para la degradación de este tipo de compuesto farmacéuticos es de vital importancia, y con ello desarrollar opciones que puedan ser incorporados en las plantas de tratamiento de aguas residuales.

Capítulo 1

Generalidades

En la actualidad, los contaminantes emergentes encontrados en aguas residuales generadas por medios urbanos e industriales, presentan una composición fisicoquímica diferente, que condiciona el proceso a realizar para su tratamiento [5]. Además, el efecto de estos contaminantes en el medio ambiente no sólo depende de la concentración en la que estén presentes, sino que también influyen otros factores como la persistencia, la capacidad de bioacumulación, el tiempo de exposición y los mecanismos de transformación y eliminación.

Hoy en día, la atención se ha centrado en la eliminación de compuestos químicos, de naturaleza principalmente orgánica, que son resistentes a la degradación fotolítica, biológica y química, debido a la elevada complejidad que presentan sus estructuras moleculares. Dada la complejidad de estos compuestos, los procesos de tratamiento convencionales son ineficientes para su eliminación. Por ello, es necesario desarrollar nuevos procesos y tecnologías de tratamiento que permitan eliminar eficazmente los contaminantes emergentes. En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son una alternativa eficaz para la eliminación de este tipo de contaminantes [6].

1.1. Procesos avanzados de oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (por sus siglas, PAOs) consisten en una oxidación química en condiciones de presión y temperatura ambiente, con la cual se puede llegar a una mineralización dependiendo los compuestos orgánicos que se pretendan degradar, como se representa en la Ec. (1.1.1) [7].



El agente oxidante es un radical denominado hidroxilo (HO^\bullet), el cual posee elevada capacidad oxidante, no es selectivo y presenta tiempos de reacción muy cortos [8]. La versatilidad de los PAOs se debe al hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales hidroxilo y se puede seleccionar cual utilizar, dependiendo de los requerimientos específicos del tratamiento de agua contaminada.

Además, los PAOs pueden sugerir una alternativa atractiva para su uso en el tratamiento de agua residual, pues genera un costo de operación bajo en comparación a

1.1. Procesos avanzados de oxidación

tratamientos de agua residual convencionales.

En la literatura se ha reportado la aplicación de PAOs para la eliminación de productos farmacéuticos en el agua. La aplicación de PAOs en el tratamiento de aguas residuales, en general, incluye varias etapas y técnicas que involucran procesos biológicos, químicos y físicos.

Los PAOs comúnmente aplicados para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas incluyen tres tipos: procesos fotoquímicos, procesos no fotoquímicos y procesos híbridos o combinados, este se presenta en el esquema mostrado en la Figura 1.1.

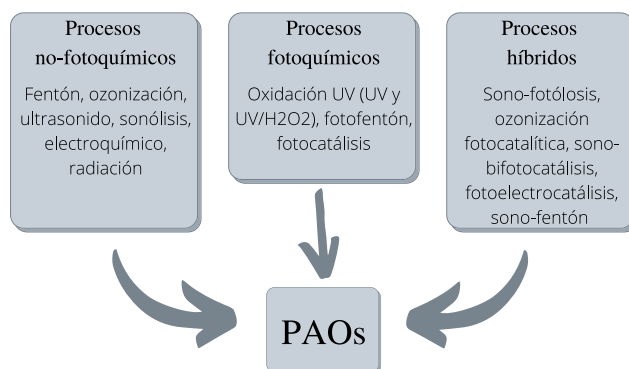


Figura 1.1: Tipos de Procesos Avanzados de Oxidación para el tratamiento de aguas residuales farmacéuticas. Elaboración propia.

A continuación se describen de manera breve los PAOs:

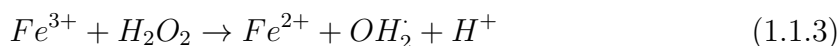
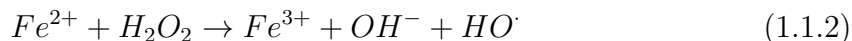
1.1.1. Ozonización

La ozonización y las combinaciones de O_3 con H_2O_2 (O_3/H_2O_2) y O_3 con UV (O_3/UV) se han aplicado a la degradación de productos farmacéuticos en agua, como método de oxidación única o paso de preoxidación y/o desinfección antes de otros tratamientos [9, 10, 11, 12]. Los parámetros que se han estudiado son el pH, la dosis de ozono y la temperatura, identificando que estos parámetros afectan la conversión y mineralización de los productos farmacéuticos en estos tratamientos. Sin embargo, el corto tiempo de vida del ozono hace que este método sea costoso y su alta demanda de energía se ha identificado como un inconveniente potencial para aplicaciones reales [11].

1.1. Procesos avanzados de oxidación

1.1.2. Fenton y foto-Fenton

La reacción de Fenton se basa en el uso de una mezcla de sales de hierro (Fe^{2+}) y H_2O_2 , generando radicales $HO\cdot$ en condiciones ácidas suaves (ver EC. (1.1.2)). El catalizador de Fe^{2+} se puede regenerar como se muestra en la Ec. (1.1.3), a través de reacciones de Fe^{3+} con otros intermediarios (Bautista et al., 2008).



En la literatura se ha reportado que tanto los procesos Fenton como los foto-Fenton son efectivos para la degradación de productos farmacéuticos. Las reacciones de foto-Fenton pueden mejorarse mediante la radiación UV-Vis, para iniciar la formación de radicales hidroxilo $HO\cdot$ adicionales [13, 14]. El foto-Fenton solar se ha aplicado para el tratamiento de varios fármacos como antibióticos, antiinflamatorios, analgésicos y antineoplásicos [15, 16, 17, 18, 19].

1.1.3. Procesos UV y UV/Peróxido

La eficacia de los procesos UV para la eliminación de productos farmacéuticos depende en gran medida de la absorción UV del producto farmacéutico [20]. Los parámetros críticos que determinan la cinética de degradación de la fotólisis UV directa comprenden: las constantes de velocidad, k_{UV} , el rendimiento cuántico (φ) y el coeficiente de extinción molar (ε) [21]. Los rayos UV combinados con H_2O_2 (UV/ H_2O_2) generalmente brindan mejores eficiencias de eliminación para productos farmacéuticos con poca absorción de rayos UV. Los procesos UV/ H_2O_2 se rigen por la concentración de H_2O_2 , la tasa de formación de radicales $HO\cdot$, la intensidad de la luz UV, los componentes del agua, la estructura molecular del fármaco [22] y también el pH de la solución [23].

1.1.4. Sonólisis

El ultrasonido es un PAO que ha despertado gran interés. Esta técnica se basa en la producción de radicales $HO\cdot$, a partir de la pirólisis del agua debido a la alta intensidad de las burbujas de la cavidad acústica [24].



La eficiencia de este PAO para degradar productos farmacéuticos se ve significativamente afectada por la potencia y la frecuencia del ultrasonido aplicado [25, 12, 26]. La adición de promotores radicales $HO\cdot$ libres también contribuye al rendimiento de la sonólisis [27], aunque principalmente no requiere productos químicos adicionales.

La sonólisis requiere bastante energía, y proporciona una baja mineralización, además de estar limitada a escala de laboratorio. Para superar estos inconvenientes, puede

1.2. Fotocatálisis heterogénea, FCH

combinarse con otros PAOs para reducir los costos operativos y beneficiarse de los efectos sinérgicos de estos.

1.1.5. Oxidación electroquímica

Los PAOs a base electroquímica han aparecido como una opción atractiva para la eliminación de fármacos, ya que generan especies reactivas a través de la electricidad, sin necesidad de productos químicos y sin desechos secundarios [28]. Existen dos mecanismos de oxidación en el proceso de oxidación electroquímica. En primer lugar, existe la oxidación directa en el ánodo, por lo que se produce una transferencia de carga directa entre el compuesto farmacéutico y la superficie del ánodo. En segundo lugar la oxidación indirecta ocurre a través de la generación *insitu* de especies reactivas de oxígeno, por oxidantes en la superficie del electrodo [29].

La oxidación electroquímica es conocida por sus ventajas. Sin embargo, la eficacia de los procesos electroquímicos está controlada en gran medida por la superficie del electrodo, por lo que tiende a reducir el sobre tratamiento como resultado de la formación de productos.

1.1.6. Radiación

La eficacia de la irradiación ionizante en la degradación de productos farmacéuticos y de cuidado personal depende del pH de la solución, la tasa de dosis y las matrices de agua [30]. En comparación con los PAOs basados en UV, la radiación gamma ha mostrado una mejor penetración y, posteriormente, una mayor formación de radicales hidroxilo y electrones hidratados (e_{aq}), para facilitar la degradación de los productos farmacéuticos. La radiación es un proceso limpio, ya que no se requieren productos químicos adicionales para iniciar la reacción, el costo de energía es mínimo y el proceso se puede realizar a varias temperaturas [31].

1.1.7. PAOs híbridos

Los PAOs híbridos se han estudiado en varias combinaciones, como se muestra en la Figura 1.1. La mayor eliminación de productos farmacéuticos en los híbridos en comparación con los PAOs individuales se debe al efecto sinérgico y al aumento en la cantidad de especies reactivas, lo que también produce una mejor mineralización. Para maximizar la eficiencia de la degradación, los contaminantes en aguas residuales reales o sintéticas se tratan de forma secuencial o simultánea.

1.2. Fotocatálisis heterogénea, FCH

La fotocatálisis heterogénea perteneciente a los procesos avanzados de oxidación y es una tecnología de tratamiento para una gran cantidad de contaminantes. La fotocatálisis heterogénea es un proceso versátil y de bajo costo, y constituye una opción respetuosa con el medio ambiente y el desarrollo sostenible, siendo una de las más prometedoras tecnologías de la química verde [32, 33, 34].

1.2. Fotocatálisis heterogénea, FCH

El proceso de fotocatálisis heterogénea se basa en la eliminación de contaminantes presentes en efluentes tanto gaseosos como acuosos, por medio de una reacción que ocurre en una superficie de un fotocatalizador. Un fotocatalizador es un material sólido semiconductor de banda ancha, el cual absorbe de manera directa o indirecta energía radiante, visible o ultravioleta. El fotocatalizador, en su forma excitada, actúa como catalizador sin sufrir cambios químicos, y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, se producen las reacciones de degradación y/o eliminación de los contaminantes [34].

La principal ventaja de la fotocatálisis heterogénea es el uso de radiación solar como fuente de energía, lo que le proporciona un valor ambiental y económico adicional significativo [34, 35].

Turchi y Ollis (1990) [36] propusieron un esquema general de reacciones para el proceso de fotocatálisis heterogénea, empleando como catalizador TiO_2 . El esquema de reacciones consta de seis etapas, las cuales se enumeran a continuación:

1. Activación: Incidir radiación sobre el semiconductor con energía mayor o igual a su banda de energía prohibida (E_{bg}), $h\nu \geq E_{bg}$, para producir pares electrón-hueco.
2. Adsorción: el agua (en su forma molecular o disociada), compuestos orgánicos y grupos hidroxilo se adsorben sobre la superficie de catalizador.
3. Recombinación del par de cargas para generar alguna especie de energía, denominada como calor.
4. Aceptación de cargas: en esta etapa se dan las reacciones superficiales entre los huecos y las especies adsorbidas y las reacciones entre el electrón y las especies aceptoras como el O_2 ;
5. Ataque del radical hidroxilo: una vez formado el radical hidroxilo, se consideran los posibles ataques de este sobre los compuestos orgánicos. Se destacan cuatro casos en esta etapa: (I) La reacción ocurre mientras ambas especies están adsorbidas; (II) Un radical no unido reacciona con una molécula orgánica adsorbida; (III) Un radical adsorbido reacciona con una molécula orgánica libre que llega a la superficie del catalizador; (IV) La reacción ocurre entre dos especies libres en la fase fluida.
6. Reacciones de otros radicales para la generación de otras especies como el radical peróxido.

Las reacciones involucradas en cada una de las etapas que plantean Turchi y Ollis [36] para el proceso de fotocatálisis se muestran en la tabla 1.1. Este esquema fue adaptado para el catalizador de Ga_2O_3 (OG).

En la Figura 1.2 se presenta de forma esquemática el proceso de fotocatálisis heterogénea. El proceso comienza cuando un fotón de energía igual o superior a la energía de banda prohibida, del semiconductor, incide sobre este. La absorción de energía promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un

1.2. Fotocatálisis heterogénea, FCH

hueco en la banda de valencia. Este proceso se llama fotoexcitación, el par electrón-hueco fotogenerado, migra a la superficie, en caso contrario se produce la foto-recombinación. El electrón es atrapado por el oxígeno generando el radical superóxido, mientras que el hueco es atrapado por los grupos $-OH$, generando el radical hidroxilo. Los radicales hidroxilo son altamente reactivos, degradando los contaminantes presentes hasta CO_2 y H_2O .

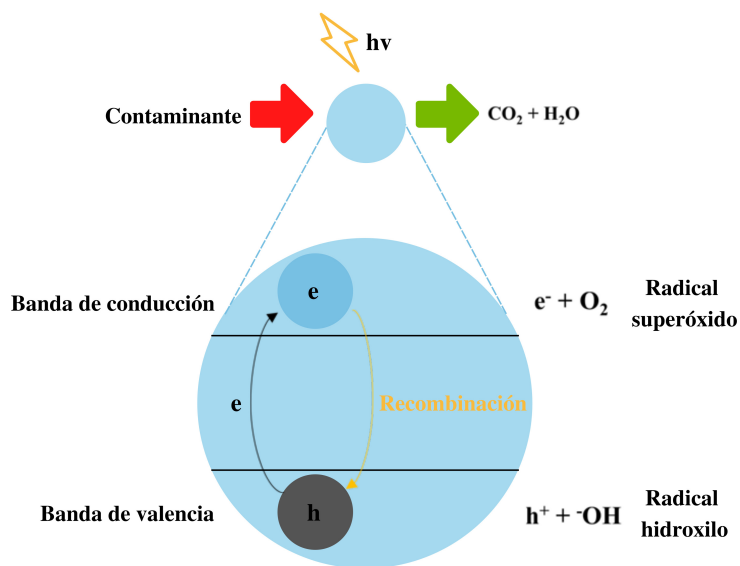


Figura 1.2: Proceso de fotocatalisis heterogénea.

1.3. Incorporación como tecnología de la FCH

Esquema de reacciones	
Activación	
	$Ga_2O_3 + hv \rightarrow e^- + h^+ \quad (2.2.1)$
Reacciones oxidativas	
	$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + HO\cdot \quad (2.2.2)$
Reacciones reductoras	
	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-} \quad (2.2.3)$
Adsorción	
	$HO\cdot + Ga_2O_3 \leftrightarrow Ga_2O_3 HO\cdot \quad (2.2.4)$
Recombinación	
	$e^- + h^+ \rightarrow calor \quad (2.2.5)$

Tabla 1.1: Reacciones involucradas en el proceso de fotocatalisis heterogénea adaptado a OG como fotocatalizador. Turchi y Ollis

1.3. Incorporación como tecnología de la FCH

La fotocatalisis heterogénea es altamente eficaz en la degradación y mineralización de la mayoría de los contaminantes mostrados en la Figura 1.3 [37].

1.3. Incorporación como tecnología de la FCH

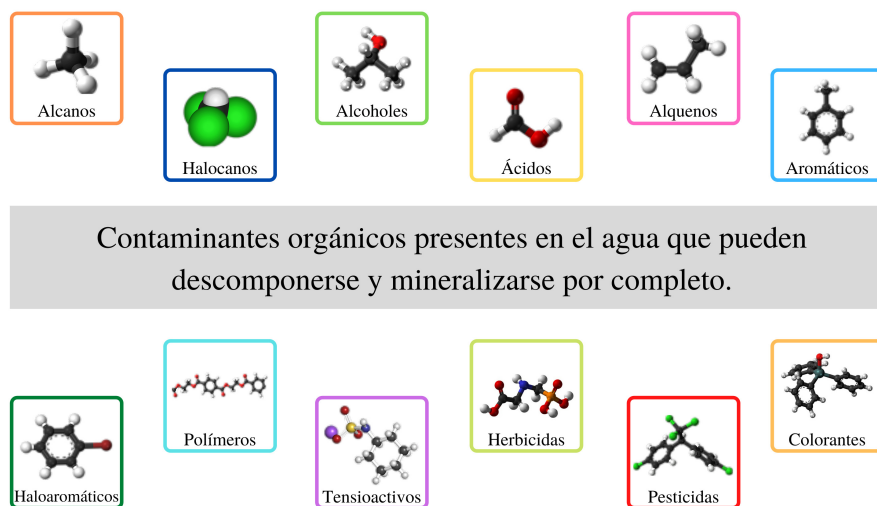


Figura 1.3: Contaminantes orgánicos presentes en el agua que pueden descomponerse y mineralizarse por completo mediante FCH. Elaboración propia.

Existen parámetros que influyen en la eficacia del proceso de fotocatalisis heterogénea, como: la emisión de la fuente iluminación, el pH, los iones, los fotocatalizadores, los tipos y concentraciones de sustratos, entre otros. En relación con la emisión de la fuente de iluminación, este parámetro es crucial para activar el fotocatalizador, dependiendo de la banda de energía prohibida del fotocatalizador serán los requerimientos energéticos. Los OG, requieren fotones de energía mayor o igual a 4.6 eV ($\lambda = 254\text{nm}$), por lo que es necesario el uso de fuentes de iluminación de alta energía, las cuales tienen costos superiores a las convencionales y para su uso se deben tener cuidados extremos. Para disminuir su banda de energía prohibida, los fotocatalizadores son dopados con iones de Fe, Cu, Mo, Mn, etc. Esto permite desplazar la banda de energía prohibida a la región UVB-Visible, obteniendo un material multifuncional prometedor y que pueda ser activada con el uso de las componentes UV y Vis del espectro solar.

A continuación, se describen algunos de los parámetros más importantes que influyen en el proceso de FCH [38]:

- **pH.** Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente con valores del intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 9$. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y esto se manifiesta en alteraciones

1.3. Incorporación como tecnología de la FCH

de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El control del valor de pH es de suma importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

- **Características del catalizador.** Los fotocatalizadores deben poseer una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y homogeneización de porosidad interna. Normalmente, se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos, la desventaja es que se tienen que separar y conforme el tamaño de las partículas disminuyen los procesos se hacen más complejos.
- **Temperatura.** La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.
- **Intensidad de la radiación.** La Figura 1.4 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. Como se puede observar en la Fig. 1.4, a bajo flujo radiativo, la dependencia de la velocidad es lineal, a flujo relativamente altos, la velocidad se ve influenciada por la radiación, esto debido a que se incrementa el proceso de recombinación de cargas generadas. Mientras que a altos flujos radiactivos, la velocidad de reacción permanece prácticamente invariante, predominando efectos ópticos como dispersión de radiación.

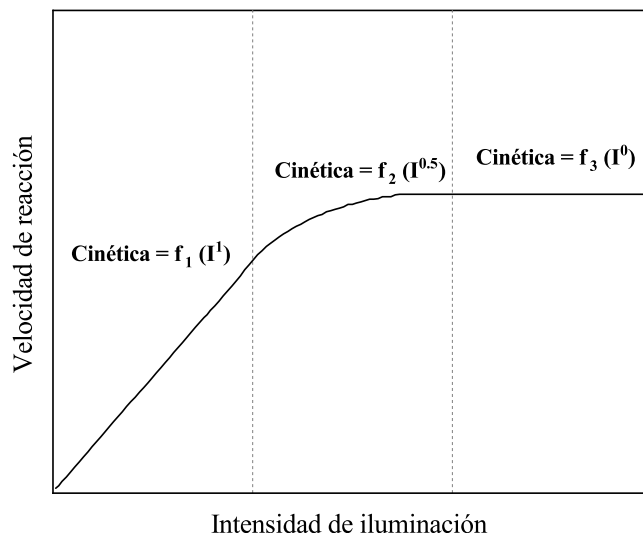


Figura 1.4: Influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. Datos obtenidos de Blanco (2001)

1.4. Fotocalizadores y su clasificación

- **Diseño del reactor.** Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc., van a influir sobre el rendimiento final del mismo.
- **Naturaleza y concentración del contaminante.** Las estructura molecular y la concentración del contaminante, así como la presencia de otros contaminantes influyen en la velocidad de degradación y por ende en la eficacia del proceso.
- **Aditivos.** Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante.

1.4. Fotocalizadores y su clasificación

Un fotocatalizador se define como un material que es capaz de absorber luz, produciendo pares electrón-hueco que permiten transformaciones químicas de los participantes en la reacción y recuperando su actividad después de cada ciclo de interacciones. Una manera más sencilla de explicar el concepto de fotocatalizador es definirlo como un material con propiedades fotocatalíticas que, mediante su irradiación con una luz de intensidad similar o mayor a su energía de banda prohibida (UV o visible) permita efectuar reacciones de reducción u oxidación.

Los materiales fotocatalíticos, generalmente semiconductores se clasifican como:

- **Óxidos Metálicos**

Los óxidos binarios simples con un metal de transición (TiO_2 , ZnO , WO_3 y Fe_2O_3) han sido los óxidos metálicos más estudiados con fines fotocatalíticos [39, 40, 41]. Estos óxidos son utilizados principalmente debido a su baja toxicidad, insolubilidad en agua o hidrofilia, bajo costo, estabilidad y resistencia a la foto-corrosión. Otros óxidos binarios como Nb_2O_5 , V_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , NiO , Ta_2O_5 , ZrO_2 , CeO_2 , Ga_2O_3 , CuO y Cu_2O también han sido probados como fotocatalizadores [42]. Sin embargo, algunos de ellos presentan un amplio ancho de banda, dando como resultado que se fotoactiven solo por la irradiación del rango UV. Esto ha buscado desarrollar fotocatalizadores mejorados que se activen tanto con luz UV como visibles, ampliando así la gama de materiales utilizados en la fotocatalisis.

- **Calcogenuros**

Los calcogenuros estudiados son los sulfuros metálicos. Estos materiales son semiconductores de baja banda de energía prohibida (1.3–2.40 eV), que aprovecha la energía solar. Hay varios materiales semiconductores de sulfuro que poseen anchos de banda estrechos (es decir, CdS , ZnS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , MoS) con características apropiadas para ser utilizados en el proceso fotocatalítico. Sin embargo, los sulfuros metálicos tienen el problema de la fotocorrosión y algunos conocidos

1.5. Óxidos de galio

por ser tóxicos en medio acuoso, pero a pesar de ello han llamado la atención como fotocatalizadores con respuesta a la luz visible [43].

■ Compuestos Ternarios y Cuaternarios

Los metalatos, oxisulfuros, oxihaluros y oxinitruros se pueden clasificar como semiconductores ternarios y cuaternarios fotocatalíticos que se pueden activar con radiación de luz visible. Muchos de estos compuestos se han investigado principalmente por la generación de oxígeno e hidrógeno a partir de la división del agua. Sin embargo, la degradación de contaminantes orgánicos también se ha llevado a cabo bajo luz visible o solar [44, 45].

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son:

- Adecuado potencial redox de la banda de valencia, de modo que sea suficientemente positivo como para hacer factible la mineralización de la materia orgánica.
- La foto-activación dentro del intervalo luz visible-UV cercano. El valor debe ser menor a 4.1 eV, para poder aprovechar la luz solar.
- Resistencia a la foto-corrosión, baja toxicidad y elevada área activa.

1.5. Óxidos de galio

Los óxidos de galio son semiconductores que han ganado gran popularidad en los últimos años debido a sus propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, químicas y catalíticas. Además, se han propuesto como candidatos potenciales dentro de las tecnologías emergentes. Estos materiales presentan una banda de energía prohibida amplia ($\approx 4,6$ eV). Los óxidos de galio (OG) poseen seis estructuras polimorfas: α (romboédrica), β (monoclínica), γ (espinela cúbica defectuosa), δ (cúbica centrada en el cuerpo), ε (pseudo-hexagonal) y κ (ortorrómbica) [46, 47, 48]. La fase $\beta - Ga_2O_3$ se obtiene a 758°C , es la fase termodinámicamente más estable y posee una excelente estabilidad química [49].

En la literatura se han reportado diferentes métodos para la síntesis de nanoestructuras de OHG (ver Tabla 1.2), al igual que una variedad de precursores, como los nitratos [50, 51, 52], cloruros [52], compuestos orgánicos [53, 52] de galio y, recientemente, de galio y metales líquidos a base de galio [54, 52]. Los OHG son los compuestos que se forman durante el proceso de síntesis, una vez que se someten a un tratamiento térmico, los OHG se transforman a óxidos de galio (OG).

1.6. Retos del proceso

Tabla 1.2: Métodos para la síntesis de nanoestructuras de oxihidróxidos de galio

Método	Referencia
Sol-gel	[55]
Hidrotérmico	[50, 52]
Precipitación	[56]
Coprecipitación	[57]
Vapor químico de plasma térmico y de microondas	[58, 53, 59]
Microondas	[60, 61]
Ultrasonido	[56]

Los OG además de considerarse un material prometedor para aplicaciones en degradación de contaminantes [62, 49], reducción de CO_2 [63] y división de agua [64], también se pueden utilizar en aplicaciones biomédicas, fotovoltaicas, producción de energía limpia, entre otras.

1.6. Retos del proceso

1.6.1. Mecanismos de proceso de FCH

Un fotocatalizador absorbe fotones de luz para generar electrones y huecos en sus bandas de energía. Los electrones y huecos derivados de los fotones reaccionan con los oxidantes y reductores disponibles, respectivamente. Posteriormente, los radicales generados a partir de pares electrón-hueco reaccionan con moléculas, en este caso del contaminante modelo (acetaminofén) para formar H_2O y CO_2 [65]. Ya se han discutido varios mecanismos para la formación y separación de pares electrón-hueco. Sin embargo, no existe una forma clara de mostrar cómo proceden las reacciones fotocatalíticas en un reactor real. Los investigadores han propuesto diferentes mecanismos para el transporte de huecos de electrones a través de las heterouniones en los fotocatalizadores. Sin embargo, el mecanismo de transporte y degradación en los sitios activos fotocatalíticos podría explicarse a través de varias formas[66, 67].

El mecanismo de degradación generalmente se estudia a través de métodos indirectos como el barrido, la captura de radicales y las pruebas de resonancia de espín de electrones [68, 69]. No obstante, se necesita un método directo que pueda verificar la ruta de migración de carga e identificar los sitios de degradación reales en la superficie del fotocatalizador. El conocimiento detallado y preciso sobre el mecanismo del proceso fotocatalítico permitirá diseñar mejores fotocatalizadores para aplicaciones de degradación de contaminantes emergentes.

1.6. Retos del proceso

1.6.2. Recombinación del par electrón- hueco

La recombinación de un electrón y un hueco en un fotocatalizador reduce la eficiencia cuántica en una reacción fotocatalítica. El método más común para evaluar la tasa de recombinación es el análisis de fotoluminiscencia. En este análisis, se asume que la intensidad de emisión de la luz de un fotocatalizador es inversamente proporcional a la recombinación electrón-hueco [70]. La emisión de fotoluminiscencia ocurre cuando se libera energía de la descomposición radiactiva de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Sin embargo, si un fotocatalizador tiene algún componente que dispersa o absorbe la luz (por ejemplo, óxido de grafeno reducido y puntos cuánticos), la intensidad de emisión podría ser completamente engañosa [71]. Existen otros métodos indirectos para medir la recombinación electrón-hueco, como la potenciometría de circuito abierto y la eliminación de radicales, pero no se dispone de un método absoluto para evaluar la recombinación. Para superar esta deficiencia, se necesitan investigaciones para encontrar mejores métodos que proporcionen una predicción precisa de la tasa de recombinación electrón-hueco.

1.6.3. Banda de energía prohibida, E_{bg}

En un material semiconductor, los electrones se excitan desde la BV a la BC cuando son irradiados por fotones que tienen un nivel de energía mayor que su banda prohibida correspondiente. Esta excitación entre bandas ocurre entre tres bandas: la BC, la banda prohibida y la BV. Hay varios enfoques para encontrar espacios de banda de diferentes materiales semiconductores. Sin embargo, es difícil encontrar la posición precisa de la BV, la BC y la energía de banda prohibida, particularmente en materiales compuestos. Dado que la selección de la fuente de luz depende en gran medida de la energía de la banda prohibida, una posición ambigua de la banda prohibida dificulta la selección de la fuente de luz (y la intensidad de la luz). La elección de una fuente de luz inapropiada podría generar un desperdicio de energía y aumentar el costo total del tratamiento de aguas residuales.

1.6.4. Estructura y distribución de dopantes

El dopaje se refiere a la incorporación de impurezas/átomos extraños en la estructura básica de un material original que puede mejorar el rendimiento del mismo. Una comprensión exacta y precisa de la distribución de dopantes en la estructura principal es crucial. Las caracterizaciones que utilizan microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope, SEM) y microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscope, TEM) brindan información sobre sólo una pequeña parte representativa del material a granel. La composición y distribución de dopantes en una parte representativa de la muestra podría ser diferente de la fase a granel. Por lo tanto, no es seguro asumir que el material a granel tendrá las mismas propiedades que la muestra representativa. Esta suposición errónea exige una investigación exhaustiva para desarrollar métodos confiables para analizar materiales a granel. De manera similar, la determinación de la estructura, la

1.6. Retos del proceso

densidad y la distribución tridimensional de los materiales dopados en la fase a granel es un desafío.

Capítulo 2

Antecedentes

El desarrollo de nuevas tecnologías que mejoren la calidad de vida del ser humano surge a partir de las problemáticas que se han dado a lo largo de los años, un ejemplo de esto es la contaminación del agua.

Barceló y López de Alda (2008) [72] discutieron el impacto que han generado los contaminantes emergentes en el medio ambiente, desde su origen, usos, y características fisicoquímicas, hasta su destino final.

La fotocatalisis heterogénea es una alternativa que ha despertado gran interés como una opción para tratamiento de aguas residuales, ya que permite la eliminación de compuestos tanto orgánicos como la remoción de compuestos inorgánicos. La FCH es una tecnología efectiva en la eliminación de contaminantes emergentes, dentro de los principios de la química verde, ya que se caracteriza por ser un proceso donde no se obtienen subproductos contaminantes o residuos, como lo explican Borges y col. (2008) [32] y Rammoban y Nadagouda (2013) [33].

Las investigaciones en FCH se han incrementado exponencialmente, desde los primeros trabajos realizados por Fujishima y Honda (1972) [73] con el descubrimiento de la hidrólisis electroquímica foto-asistida del agua, con un mono-cristal de TiO_2 , como electrodo de trabajo y un contra-electrodo de platino, bajo la aplicación de un potencial químico o electroquímico. En la literatura se han reportado investigaciones relacionadas con el desarrollo de tecnología y conocimiento detallado del proceso.

Turchi y Ollis (1990) [36] propusieron un esquema general de reacciones para el proceso de FCH con TiO_2 , como catalizador, describiendo a detalle cada una de las etapas involucradas en el proceso.

Por su parte, Blanco y col. (2001) [38] describieron los parámetros que influyen en este proceso, los cuales fueron guía al momento de establecer las condiciones correspondientes para esta investigación. Asimismo, abordaron temas de vital importancia como el control del proceso y aplicaciones potenciales de esta tecnología.

Rodríguez y col. (2005) [74] presentaron una perspectiva más amplia acerca de los fotocatalizadores, incluyendo métodos de síntesis e información sobre propiedades y limitaciones para identificar y seleccionar un fotocatalizador.

Fujishima y col. (2007) [75] reportó un revisión exhaustiva sobre avances y logros y retos en la fotocatalisis heterogénea. Además, discuten brevemente las perspectivas futuras. Un año más tarde, Fujishima y col. (2008) [37] describen aspectos fundamen-

tales, técnicas de análisis, nuevos materiales y posibles direcciones que podría tomar la FCH, como tecnología. Tai y col. (2020) [76] investigaron cuáles son los procesos de oxidación más utilizados en la eliminación de contaminantes.

La FCH tiene algunos retos importantes en el diseño y construcción de reactores y en el desarrollo de fotocatalizadores, que posean excelentes propiedades superficiales, ópticas, electrónicas, y estabilidad química y fotoquímica.

Ante estos retos, se han propuesto estrategias para mejorar la eficacia de los fotocatalizadores, como la incorporación de agentes dopantes, la unión heterogénea, mejoras en el diseño de los reactores fotocatalíticos y estudio de los efectos ópticos del catalizador. A continuación se discuten algunos resultados de diferentes grupos de investigación, reportados en la literatura

Lu y col. (2015) [77] reportaron la síntesis de un material fotocatalítico de $Bi_2WO_6-TiO_2-Pt$. El fotocatalizador compuesto se sintetizó por el método hidrotermal de tres pasos: 1) Síntesis de Bi_2WO_6 con concentraciones de 0.01 mol de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ y 0.005 mol de $Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$; 2) Síntesis de Bi_2WO_6/TiO_2 , dispersando Bi_2WO_6 en 100 mL de hexano y 0.1 mL de agua desionizada; y 3) Síntesis de $Bi_2WO_6/TiO_2/Pt$, distribuyendo 10 mg de Bi_2WO_6/TiO_2 en H_2PtCl_6 . Con la combinación de dichos elementos, los autores modificaron las propiedades del fotocatalizador, incrementando la actividad catalítica durante la degradación de los contaminantes modelo de la Rodamina B y Bisfenol A. La concentración de los contaminantes fue de 20 mg/L y los experimentos de degradación se llevaron con un simulador de radiación solar. Los resultados reportados por los autores mostraron un desplazamiento en la banda de energía prohibida a la región visible del espectro electromagnético, lo que permitiría usar de forma eficaz la radiación solar, como fuente de energía.

Al-Mamun y col. (2019) [78] investigaron la modificación del fotocatalizador TiO_2 con iones metálicos (V, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, y Fe) y iones no metálicos (N, C, S, Cl, y F). Los autores obtuvieron que para el fotocatalizador TiO_2 dopado con iones metálicos, el porcentaje óptimo de dopaje obtenido fue en el rango de 0.06 hasta 5 % en peso. Mientras que para el fotocatalizador TiO_2 dopado con iones no metálicos, los valores óptimo fueron desde 0.32 hasta 6 % en peso. El intervalo de concentraciones de catalizador empleadas fueron de 0.04 g/L hasta 3 g/L para la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos y compuestos fenólicos, presentes en las aguas residuales textiles. La concentración de colorantes orgánicos y compuestos fenólicos que estudiaron fue de 4 mg/L hasta 100 mg/L.

Por otro lado, Kitajima y col. (2021) [79] estudiaron el cambio de estado químico durante la reducción fotocatalítica de CO_2 . Los autores realizaron una observación en tiempo real del cambio en los estados químicos y físicos del catalizador de Ag incorporado en Ga_2O_3 a un 5 % en peso, mediante mediciones de reflectancia UV-vis, bajo la atmósfera simulada el CO_2 . Los autores reportaron que el proceso de reducción depende de las especies de gas del sistema, es decir, el agua promovió la formación de nanopartículas de Ag , mientras que el CO_2 suprimió la formación de nanopartículas de Ag . Así, dicha investigación nos muestra, la espectroscopía UV-vis, como herramienta para monitorear el comportamiento del sistema.

Gholami y col. (2021) [80] estudiaron la degradación fotocatalítica del herbicida bentazon empleando el fotocatalizador de óxido de zinc dopados con cobre. Los ma-

teriales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas y se evaluaron diferentes parámetros que influyen en la degradación. Los autores obtuvieron un material con actividad catalítica para llevar a cabo la descomposición del herbicida. El intervalo de concentración del herbicida fue de 10-50 mg/L. La concentración, de Cu-ZnO, empleada fue 0.25-2 g/L. Los autores emplearon, como agente oxidante gases de oxígeno y nitrógeno (2 L/min) y H_2O_2 (2–50 mM). Adicionalmente, investigaron la degradación de otras moléculas orgánicas, para estudiar la eficacia del fotocatalizador.

En años recientes, los óxidos de galio se han presentado como un material con propiedades catalíticas y se ha estudiado su eficacia en la degradación de contaminantes emergentes. Algunos resultados se comentan a continuación.

Cheng B. y col. (2001) [81], sintetizaron nanotubos huecos compuestos por In_2O_3 y Ga_2O_3 , mediante el proceso químico sol-gel, utilizando plantillas de alúmina porosa. En el proceso de síntesis, los soles de In^{+3} y Ga^{+3} se sintetizaron con amoníaco 5 M y nitrato de indio 0.4 M. Esto permitió, formar una nueva morfología a estos óxidos semiconductores. Los autores demostraron la posibilidad de fabricar un compuesto de In_2O_3 y Ga_2O_3 semiconductor con buenas características y de alta pureza.

Quan y col. (2010) [50], investigaron la obtención de nanocables de óxido de galio $\alpha-Ga_2O_3$ y $\beta-Ga_2O_3$, mediante el método de descomposición térmica utilizando nanocables de oxihidróxidos de galio, como precursor. Los autores reportaron que es posible la síntesis de nanopulvos de óxidos de galio de alta pureza, con morfologías diferentes, empleando una técnica hidrotérmica simple, donde disolvieron $Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ en agua desionizada para formar una solución con $0,01 \text{ mol/L}^3 Ga^{+3}$, haciendo una relación molar de tensioactivos con Ga^{+3} de 1:10, seguido de un tratamiento hidrotérmico a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h.

Yan y col. (2014) [82] estudiaron las propiedades electrónicas y ópticas del $\beta-Ga_2O_3$ dopado con cobre. La caracterización proporcionó información relevante de estructura, morfología, composición, ópticas, de superficie y fotocatalíticas. Los autores reportan un catalizador prometedor, con actividad catalítica bajo luz visible.

Stepanov y col. (2016) [83], investigan diferentes métodos para producir Ga_2O_3 y discuten aspectos importantes de este semiconductor como su polimorfismo (designado como $\alpha-$, $\beta-$, $\gamma-$, $\delta-$, $\varepsilon-$), estructura cristalina (romboedro, monoclinica, cúbica, ortorómbica entre otras), estructura de banda y propiedades tanto ópticas como eléctricas y térmicas.

Los óxidos de galio poseen excelentes propiedades. Sin embargo, uno de los factores que influye en su morfología, tamaño, estructura, entre otros es el método de síntesis por el cual se desee obtener este material. Kumar y col. (2015) [54] estudiaron la síntesis de $GaO(OH)$ por irradiación ultrasónica de galio líquido. Los autores reportan que el tiempo y la intensidad de sonicación influyen en la formación de los oxi-hidróxidos de galio.

Shan y col. (2017) [51] sintetizaron micro-varillas y elipsoides de $\beta-Ga_2O_3$ de tamaño uniforme y monodisperso, a través de una técnica de precipitación directa, utilizando $Ga(NO_3)_3$ y solución de NH_4OH como precursores. En dicho trabajo lograron la síntesis de micro-varillas y elipsoides de $\beta-Ga_2O_3$, controlando el tamaño y dispersión a través de una precipitación simple variando los valores de pH (4.5, 8 y 10), concentración molar de Ga^{3+} (0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.5 M) y temperatura (30,

50 y 70 °C).

Amdeha y col. (2020) [84] sintetizaron un fotocatalizador de $Ga_2O_3 - TiO_2$, a través de un método de mezclado, seguido de una técnica de sonicación utilizando amplitudes de sonicación de 0 %, 25 %, 50 % y 75 % de 20 kHz. Los autores reportaron las propiedades electrónicas y la composición del fotocatalizador, características de la banda de absorción, propiedades ópticas del fotocatalizador y actividades fotocatalíticas. El fotocatalizador fue probado mediante la degradación fotocatalítica del colorante RhB, empleando un reactor de cuarzo cilíndrico tipo discontinuo, a temperatura ambiente (25 °C) y pH 8. Un volumen de 100 mL de solución de colorante de 10 mg/L, conteniendo 0.1 g de catalizador fue utilizado para los experimentos. Los autores encontraron que la amplitud en el proceso de síntesis influye en las propiedades del fotocatalizador.

El método de sol-gel también es uno de los más factibles en la síntesis de catalizadores, y un ejemplo es el que propone Navarrete y col. (2019) [85]. Los autores sintetizaron un fotocatalizador $\beta - Ga_2O_3/TiO_2$ por el método sol-gel, variando concentraciones de $\beta - Ga_2O_3$ (3, 5 y 10 % en peso) para la p de H_2 , a través de descomposición de agua/metanol (50/50 % v/v). Los autores reportaron características estructurales, tamaño de partícula, estructura del poro, propiedades ópticas, fases, producción fotocatalítica de hidrógeno y actividad fotocatalítica, y demostraron el mejoramiento al combinar TiO_2 con Ga_2O_3 .

Oloye y col. (2020) [86] investigaron la síntesis de un nanocompuesto multielemental de CuGaInSn, mediante la sustitución galvánica asistida por sonicación, del metal líquido galinstan (GaInSn). La síntesis se llevó a cabo en una solución de sulfato de cobre, a diferentes concentraciones (0.1 mM, 0.5 mM, 1.0 mM, 2.0 mM, 5.0 mM, 7.0 mM), para producir un fotocatalizador para la degradación de colorantes. Las propiedades fotocatalíticas de los nanomateriales de CuGaInSn se evaluaron mediante el seguimiento de la degradación de tres moléculas de colorante orgánico en un experimento típico, con Naranja de metilo (50 mg/L), Rodamina B (50 mg/L) y Azul de toluidina (135.18 mg/L). Los autores reportaron que la concentración de sal de cobre y el pH de la solución de síntesis fueron determinantes en la composición del nanomaterial final. Además, de que el CuGaInSn demostró una eficiencia de degradación del 84.2 % y fue reutilizable hasta 5 ciclos.

Baeissa y col. (2014) [87] lograron preparar nanopartículas de $Ga_2O_3 - SiO_2$, vía sol-gel e inmovilizar diferentes cantidades de Pt (0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 % en peso) en su superficie, a través del método de deposición foto-asistida. Los autores evaluaron el comportamiento catalítico del $Pt/Ga_2O_3 - SiO_2$ en la oxidación fotocatalítica de cianuro, utilizando luz visible. El experimento se realizó bajo las siguientes condiciones: el pH de la solución fue 10.5, 100 mg/L de KCN y 0.20 g de catalizador. Los resultados indicaron que para un 0.3 % en peso de Pt, conduce a una eficiencia de eliminación de cianuro del 100 %. Sin embargo, un aumento adicional en el % en peso de Pt, por encima del 0.3 % en peso, disminuiría la eficiencia de eliminación de cianuro al 88 %.

Liu y col. (2017) [88] utilizaron el método de sol-gel, con el cual buscó estabilizar el $\gamma - Ga_2O_3$ al doparlo con cobre, produciendo así películas delgadas de Ga_2O_3 puras y dopadas con Cu, las cuales se recocieron a 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C y 900 °C respectivamente en N_2 durante 800 minutos. Esta investigación brindó otra posibilidad de dopar Ga_2O_3 con cobre y modificar su banda de energía prohibida.

Zhang y col. (2019) [89] doparon el óxido de galio con distintos metales. Los autores reportaron los cálculos de estructuras de bandas, densidad de estados y masa efectiva. Como resultados, los autores encontraron que los materiales $\beta - Ga_2O_3$ dopados con cobre muestran mejores propiedades.

Los resultados que han reportado diferentes grupos de investigación concluyen que los óxidos de galio dopados con cobre presentan actividad fotocatalítica en la región visible del espectro electromagnético, lo que representa un posibilidad para el aprovechamiento potencial de la radiación solar, como fuente de energía.

En esta investigación se desarrollarán fotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre para la degradación de contaminantes emergentes.

Capítulo 3

En este capítulo se definen tanto el objetivo general como los objetivos particulares para el presente trabajo. Así como también, se detalla la problemática, se establece una hipótesis y se presentan las razones que han sido motivo de enfocarnos en este tema.

3.1. Planteamiento del problema

Los contaminantes emergentes encontrados en aguas residuales generadas, tanto por medios urbanos como industriales, constituyen hoy en día a uno de los principales problemas medioambientales, a nivel mundial. Esta problemática no solo afecta a la población humana sino también a los ecosistemas. Dentro de los contaminantes emergentes comúnmente encontrados en aguas residuales se encuentran los fármacos, destacando el acetaminofén que por su uso analgésico se considera como uno de los de mayor automedicación. Este tipo de contaminantes es recalcitrante a los procesos de tratamiento convencionales, debido a la complejidad de sus estructuras químicas. Por lo anterior, se ha buscado desarrollar una alternativa que permita eliminar eficazmente los contaminantes emergentes. Una alternativa es el proceso de fotocátalisis heterogénea, que ha demostrado alta eficacia en la degradación y mineralización de los contaminantes emergentes.

3.2. Objetivo general

Estudiar la actividad fotocatalítica de nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre, a condiciones óptimas de degradación (pH, concentración de catalizador y concentración del contaminante modelo) y bajo iluminación UVB.

3.3. Objetivos particulares

- Estudiar el efecto que produce el cobre en la estructura del galio, sintetizando óxidos de galio con y sin dopar cobre al 5 %, mediante precipitación con NH_4OH asistido por transductor ultrasonido.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de galio y óxidos de galio

3.4. Hipótesis

dopados con cobre mediante técnicas de análisis termogravimétrico, espectroscopía IR y difracción de rayos X.

- Determinar la actividad fotocatalítica de los nano-fotocatalizadores sintetizados, bajo condiciones de radiación UVB.

3.4. Hipótesis

Los nanofotocatalizadores de Ga_2O_3 dopados con cobre mostrarán mejor actividad que los que se encuentran sin dopar, bajo irradiación UVB, logrando disminuir la banda de energía prohibida, de tal manera que pueda conducir a una mayor fotodegradación del acetaminofén, por lo que se presentan como una tecnología viable para emplearse en detoxificación solar.

3.5. Justificación

El agua contaminada por actividades antropogénicas puede ser tratada por procesos físicos, químicos y biológicos para su incorporación en procesos productivos y/o en actividades recreativas. Sin embargo, existen contaminantes persistentes a estos tipos de tratamiento y por ende, permanecen en el agua. Dentro de este tipo de contaminantes se encuentran los fármacos. El acetaminofén es uno de los medicamentos más consumidos a nivel mundial y aunque estudios a nivel de laboratorio y en plantas de tratamiento, este fármaco sea considerado como biodegradable, su frecuencia de vertimiento al medio ambiente es mayor que la velocidad de degradación, convirtiéndolo así en un contaminante persistente.

Ante la ineficiencia de los métodos convencionales de tratamiento de aguas para remover contaminantes emergentes, los procesos avanzados de oxidación (PAOs), principalmente la fotocatalisis heterogénea, se propone como una buena alternativa. La fotocatalisis heterogénea, inducida por luz visible, es un área de gran interés actual debido al uso de la radiación solar, como fuente de energía, y también a su aplicación potencial para la reducción de la contaminación. Para hacer una buena elección de fotocatalizadores, se debe considerar: estabilidad, poder oxidativo, no toxicidad, bajo costo y eficiencia para la degradación de contaminantes peligrosos. Sin embargo, una de las dificultades que se presentan al momento de querer emplear los fotocatalizadores en la región visible del espectro electromagnético es que la activación del mismo ocurre en la región UV. Para mejorar las propiedades ópticas de los nanofotocatalizadores, en la región visible del espectro, se han incorporado metales nobles/de transición.

El óxido de galio, Ga_2O_3 , un fotocatalizador de amplio ancho de banda, ha demostrado excelentes propiedades catalíticas. No obstante, la activación de este catalizador ocurre en la región UV, lo que limita la posibilidad de usar radiación solar. Ante este reto, en esta investigación se propone la síntesis de óxidos de galio dopados con cobre aplicados en la degradación de un contaminante emergente (acetaminofén), bajo radiación UVB-Vis (320-600 nm), intervalo que contempla el espectro solar.

Capítulo 4

Metodología

En el presente proyecto de tesis se estudia la actividad fotocatalítica de nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre bajo iluminación UVB. El estudio de actividad catalítica de los nanofotocatalizadores se llevó a cabo a diferentes condiciones de pH, y a una concentración de nanofotocatalizador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ y de contaminante modelo (acetoaminofén) de 12 mg L^{-1} . Las actividades desarrolladas en esta investigación se enumeran a continuación:

1. Síntesis de los materiales de óxidos de galio dopados con cobre, al 5% en peso atómico. Empleando como precursores metal líquido de galio, y nitrato y sulfato de cobre, como fuente de cobre. La síntesis se llevó a cabo por el método de precipitación con NH_4OH asistido con transductor ultrasónico.
2. Caracterización de los materiales de óxidos de galio y los óxidos de galio dopados con cobre, mediante técnicas de: Análisis Termogravimétrico (por sus siglas, ATG), Espectroscopía IR por Transformada de Fourier (por sus siglas, EIRTF) y Difracción de Rayos X (por sus siglas, DRX).
3. Estudiando la actividad fotocatalítica de los nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados de cobre, bajo condiciones de radiación UVB. El contaminante modelo empleado fue acetoaminofén.

A continuación se describen los equipos, reactivos-materiales, infraestructura y los procedimientos experimentales de cada uno de los puntos enumerados anteriormente.

4.1. Infraestructura

En la Tabla 4.1 se en listan las instalaciones en las cuales se llevó a cabo el desarrollo de los procesos de síntesis de los materiales y la caracterización físico-química y catalítica.

4.2. Equipos

Tabla 4.1: Infraestructura

Edificio	Descripción
Laboratorio de cinética y catálisis (Posgrado de Ingeniería Química)	Síntesis y caracterización termogravimétrica (por sus siglas, ATG) de los nanofotocatalizadores
Laboratorio de Cinética y Materiales (Posgrado de Ingeniería Química)	Tratamiento térmico y caracterización catalítica de los nanofotocatalizadores
Instituto de Investigación de Materiales UNAM Campus Morelia	Caracterización de materiales (EIRTF y DRX).

4.2. Equipos

En la Tabla 4.2 se describen los equipos utilizados durante la síntesis y caracterización de los materiales.

Tabla 4.2: Equipos

Nombre	Marca	Modelo
Potenciómetro	HANNA	HI98130
Transductor ultrasónico	SONICS	SONICS Vibra Cell 750
Espectrofotómetro UV-VIS	THERMO SCIENTIFIC	EVOLUTION 300
Difractómetro de rayos X	BRUKER	D2-PHASER
Espectrofotómetro IR de Transformada de Fourier	THERMO SCIENTIFIC	NICOLETiS10

4.3. Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos utilizados para la síntesis de los materiales y para los experimentos de caracterización catalítica se muestran en las Tablas 4.3 y 4.4 respectivamente.

4.4. Contaminante modelo

Tabla 4.3: Materiales

Nombre	Descripción
Vasos de precipitado	500 ml
Pipetas de transferecia	3 ml
Pipeta	10 ml
Matraz aforado	50 ml
Matraz aforado	25 ml
Barra de agitación magnética	-
Vidrio de reloj	-
Cápsulas de porcelana	-
Lámpara UVB	13 W FORMER REPTI GLO 10.0 COMPACT
Celda para espectrofotómetro	-
Microtubos para centrífuga	2 ml

Tabla 4.4: Reactivos utilizados

Reactivo	Marca	Catálogo	Lote	Observaciones
Galio líquido 7N	-	-	-	99.99999 %
Acetaminofén	Sigma-Aldrich	A7085-100G	SLCF8273	99.0 %
Nitrato de cobre (II) trihidratado	Sigma-Aldrich	61197-250G	BCBS2128V	98.0-103 %
Sulfato cúprico pentahidratado	Meyer	1135-100G	M1120705	98.0-102 %
Ácido sulfúrico	Meyer	1135-100G	C0221077	95.0-98.0 %
Ácido nítrico	Meyer	0195-1L	C0121028	68.0-70.0 %
Peróxido de hidrógeno	Meyer	0355-1L	E0616300	29-32 %

4.4. Contaminante modelo

En esta investigación se empleó como contaminante modelo el acetaminofén, el cual es un analgésico ampliamente utilizado, con un consumo que alcanza miles de toneladas al año [90].

La fórmula del paracetamol (acetaminofén, 4-acetamidofenol) es el derivado N-acetilado del 4-aminofenol y se metaboliza por conjugación a glucuronato y sulfato; menos del 5 % se excreta sin cambios [91, 92]. Se desconoce el grado de desconjugación del paracetamol en las plantas de tratamiento de aguas residuales, pero cabría esperar que una cierta cantidad de metabolitos de glucurónido y sulfato se transformen nuevamente en el fármaco original que, en el estado ahora diluido, permanecerá disuelto en las aguas residuales y disponible para su descarga en aguas abiertas [93].

La presencia de este tipo de fármaco tiene efectos negativos en los ecosistemas y es tóxico para la salud humana. Desde un punto de vista ambiental, es importante comprender los posibles impactos ecotoxicológicos de la contaminación por paracetamol. De hecho, estudios previos que registraron paracetamol en agua de mar [94, 95] sugirieron que futuras investigaciones deberían concentrarse en el riesgo ambiental que representa para la biota marina. Además, Koagouw et al., 2021 [96] destacó que los

4.5. Metodología de síntesis

efectos de la contaminación por paracetamol se exacerbaron después de una exposición a largo plazo, lo que brinda una idea de los posibles resultados en un escenario posterior a COVID-19.

4.5. Metodología de síntesis

En las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los diagramas de flujo de los procesos de síntesis de cada uno de los materiales desarrollados.

- Síntesis de oxi-hidróxidos (OHG) y óxidos de galio (OG) por el método de precipitación con NH_4OH asistido con transductor ultrasónico

Para realizar la síntesis de OHG (ver Figura 4.1) se utilizó una solución acuosa de iones de galio, en medio ácido. El valor de pH se ajustó con NH_4OH hasta alcanzar un valor de pH de 10, bajo agitación continua. Como resultado se formó un precipitado blanco de oxi-hidróxidos de galio. Finalmente, se instaló la sonda del transductor ultrasónico dentro del material sintetizado y se sometió a ultrasonido, a una potencia de 450 W por 30 minutos.

Los oxi-hidróxidos de galio se dejaron en reposo por 24 horas y posteriormente el material fue lavado con agua desionizada, hasta alcanzar un valor de pH de 7.

El material (oxi-hidróxidos de galio) obtenido se dejó secar a $50^{\circ}C$ por 24 horas aproximadamente y se sometió aun tratamiento térmico a $950^{\circ}C$ por 3 Horas, para formar los óxidos de galio. Los materiales de oxi-hidróxidos y óxidos de galio fueron caracterizados físico-químicamente.

4.5. Metodología de síntesis

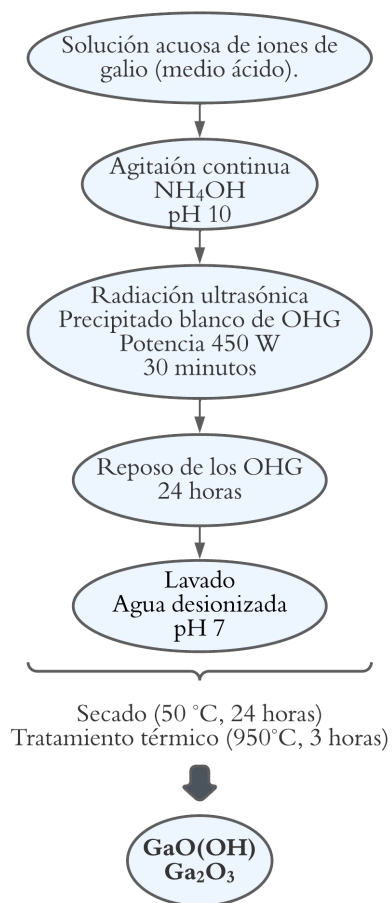


Figura 4.1: Proceso de síntesis de OHG. Elaboración propia.

4.5. Metodología de síntesis

- Síntesis de OG-Cu utilizando nitrato y sulfato de cobre, como precursor de cobre, por el método de precipitación con NH_4OH asistido con transductor ultrasónico. Para realizar el proceso de síntesis (ver Figuras 4.2 y 4.3) se utilizó una solución acuosa de iones de galio, en medio ácido. El proceso comienza con la preparación de la solución de iones de cobre (precursor nitrato o sulfato). La cantidad de cobre requerida para lograr un 5 %, en peso atómico, se disolvió en una solución acuosa a $pH=1$. La solución de iones de galio se incorporó gota a gota a la solución acuosa de cobre. Una vez obtenida esta mezcla, se ajustó el valor pH de la mezcla hasta un valor de 10, con NH_4OH , bajo agitación. Como resultado se obtiene una suspensión azul claro de oxi-hidróxidos de galio-cobre. La suspensión formada se sometió a un proceso de ultrasonido, a una potencia de 450 W por 30 minutos. Los oxi-hidróxidos de galio-cobre se dejaron en reposo por 24 horas y posteriormente el material fue lavado con agua desionizada, hasta alcanzar un valor de pH de 7. El material (oxi-hidróxidos de galio-cobre) obtenido se dejó secar a $50^\circ C$ por 24 horas aproximadamente y se sometió a un tratamiento térmico a $950^\circ C$ por 3 horas, para formar los óxidos de galio dopados con cobre. Es importante enfatizar que este procedimiento fue el mismo realizado ambos precursores de cobre, sales de nitrato (ver Fig. 4.2) y sulfato (ver Fig. 4.3) de cobre. Los materiales de oxi-hidróxidos y óxidos de galio fueron caracterizados físico-químicamente.

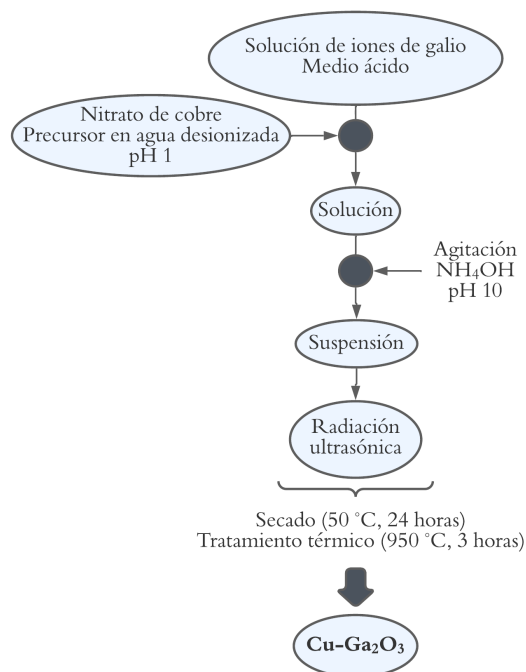


Figura 4.2: Proceso de síntesis de OG-Cu utilizando nitrato de cobre, como precursor. Elaboración propia.

4.6. Metodología de caracterización físico-química

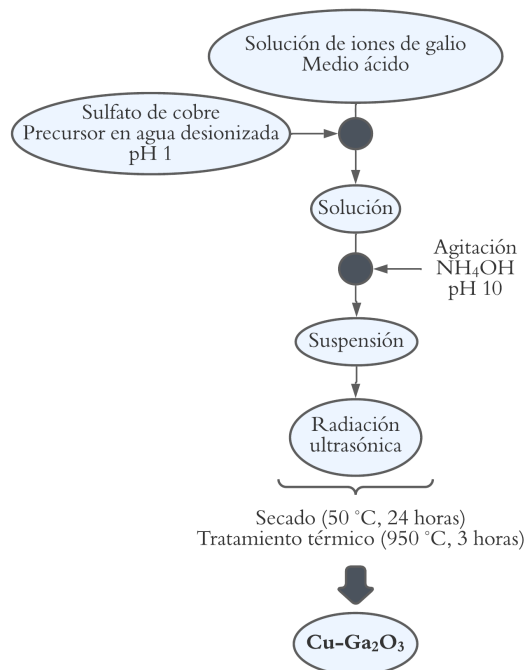


Figura 4.3: Proceso de síntesis de OG-Cu utilizando sulfato de cobre, como precursor. Elaboración propia.

4.6. Metodología de caracterización físico-química

La caracterización de los nanofotocatalizadores OHG, OG y OG-Cu se realizó a través de Espectroscopía IR por Transformada de Fourier (EIRTF), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (ATG).

El análisis de Espectroscopía IR por Transformada de Fourier (EIRTF) (ver Figura 4.4) permitirá identificar a los grupos funcionales presentes en los nanofotocatalizadores sintetizados OHG, OG y OG-Cu. El equipo utilizado para la recolección de los espectros fue un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR. Las muestras en polvo se añadieron directamente en el porta muestras de zafiro y acero inoxidable, previamente limpiado con acetona. El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente y sin aplicar presión. Los espectros obtenidos para cada muestra se realizaron en un rango de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Los datos se recolectaron mediante el software OMNIC.

4.6. Metodología de caracterización físico-química

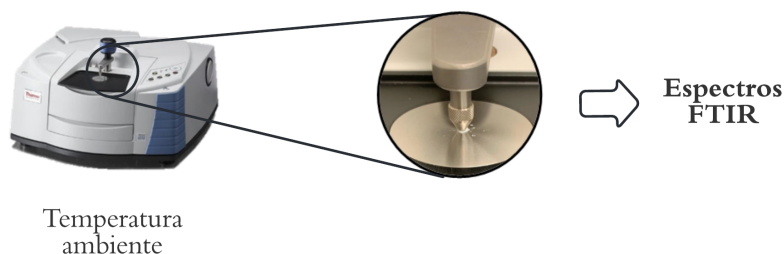


Figura 4.4: Metodología de caracterización: Espectroscopía IR de Transformada de Fourier. Elaboración propia.

Para el análisis de la estructura cristalina de los nanofotocatalizadores OHG, OG y OG-Cu se empleó un difractómetro de rayos X (ver Figura 4.5) con un difractómetro Bruker D2-Phaser utilizando radiación CuK α a 30kV y 10mA. Las muestras en polvo se añadieron a un porta muestras de acrílico y centro de silicio, previamente limpiado con etanol. Los patrones se obtuvieron gracias a la información recopilada por el software DIFRAC.SUITE.

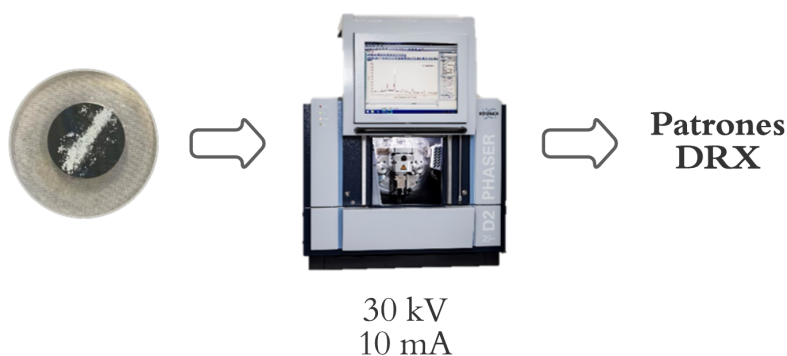


Figura 4.5: Metodología de caracterización: difracción de rayos X. Elaboración propia.

El análisis termogravimétrico (ver Figura 4.6) se obtuvo empleando un equipo térmico Perkin Elmer Modelo STA 6000. La atmósfera utilizada fue oxígeno a un flujo de 30 cm^3/min y un intervalo de calentamiento de 25 a 850 °C a una velocidad de 10 °C/min.

4.7. Metodología del proceso fotocatalítico

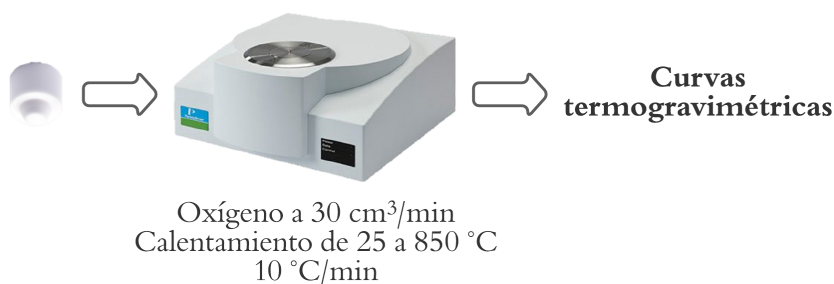


Figura 4.6: Metodología de caracterización: análisis termogravimétrico. Elaboración propia.

4.7. Metodología del proceso fotocatalítico

El diagrama del procedimiento experimental para la degradación fotocatalítica del acetaminofén, empleando los nanofotocalizadores OHG, OG y OG-Cu, se muestra en la Figura 4.7.

La degradación fotocatalítica del acetoaminofén se llevó a cabo en un reactor de mezclado perfecto con operación hidrodinámica tipo Batch (capacidad de 0.4 L) y como fuente de iluminación, se empleó una lámpara comercial FORMER REPTI GLO 10.0 COMPACT, cuya emisión es las regiones UVB y UVA (0.3–0.4 μm) así como en la región visible (0.55–0.61 μm) del espectro (ver Figura 4.8) [49].

La solución de contaminante modelo se preparó disolviendo acetaminofén en agua ultrapura, cuyo pH fue ajustado previamente a distintos valores utilizando ácido nítrico (5 % vol.) o hidróxido de sodio (5 % peso). La primera muestra de la solución de contaminante modelo se recolecta, y se etiqueta para un tiempo igual con cero. Posteriormente, se agrega a la solución de contaminante modelo, la cantidad de catalizador (OHG, OG o OG-Cu) requerida para una concentración de 0.5 g L⁻¹, previamente pesada. La suspensión por se mantiene, 30 minutos, en agitación constante y en oscuridad total, con el fin de homogeneizarla y alcanzar el equilibrio de adsorción. Transcurrido el tiempo se tomó la segunda muestra. Posteriormente se agregó H_2O_2 a la suspensión (agente oxidante), se encendió la lámpara y comenzó el proceso de degradación fotocatalítica. El proceso de degradación se mantuvo en agitación e iluminado por 5 horas, se tomaron muestras a los tiempos de 30, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos. Para el análisis de las muestras obtenidas, se realizó un tratamiento previo de separación del catalizador, esto se llevó a cabo mediante centrifugación a 7,500 rpm durante 15 minutos, con el fin de separar las partículas de catalizador.

4.7. Metodología del proceso fotocatalítico

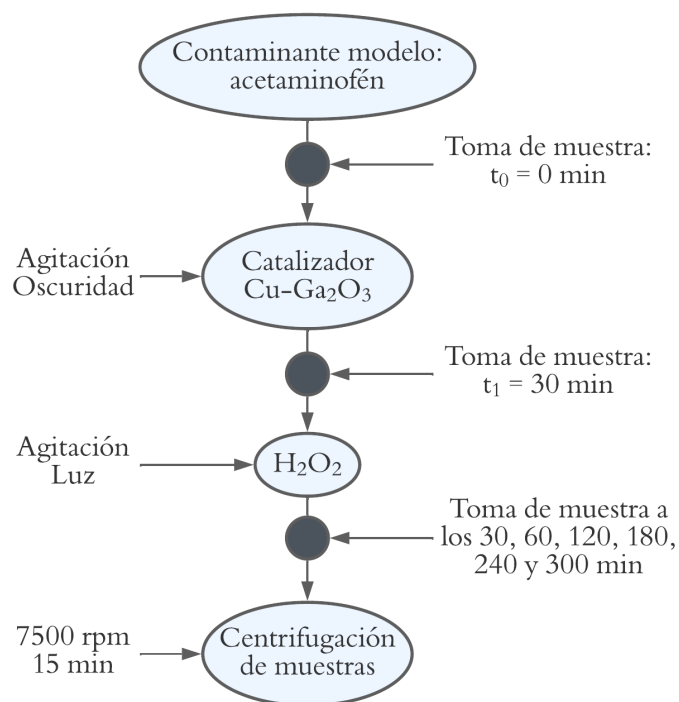


Figura 4.7: Metodología del proceso de degradación fotocatalítico del acetoaminofén, empelando los nanofotocatalizadores OHG, OG y OG-Cu. Elaboración propia.

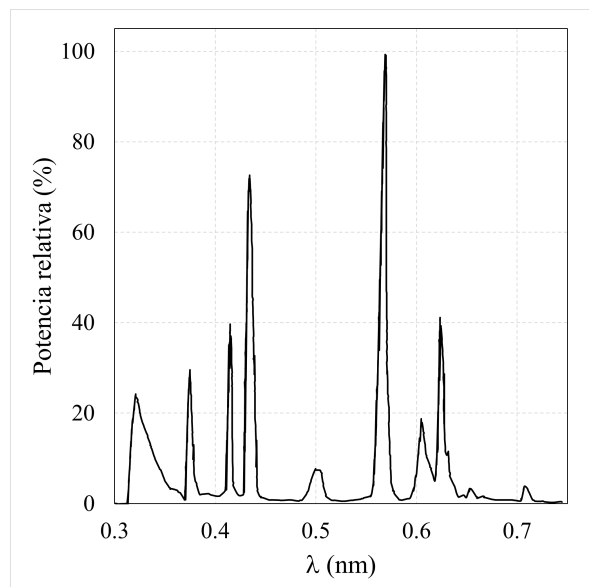


Figura 4.8: Espectro de potencia relativa de la lámpara UVB. Información proporcionada por el proveedor.

4.8. Metodología de análisis

El proceso de degradación del acetaminofén se evaluó mediante espectroscopía UV-Vis, por el seguimiento del grupo funcional a una longitud de onda característica de $\lambda = 244 \text{ nm}$. Los espectros de absorción de las muestras se midieron en el intervalo de longitudes de onda de 190-400 nm, en un Espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 (ver Figura 4.9) . Las mediciones de pH se realizaron utilizando un potenciómetro HANNA, calibrado con soluciones estándar de pH = 4.01 y pH = 7.01, a temperatura ambiente.



Figura 4.9: Metodología de análisis UV-VIS. Elaboración propia.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización físico-química y fotocatalítica de los nanofotocatalizadores de OHG, OG y OG-Cu, así como el ajuste teórico-experimental cinético del proceso de degradación fotocatalítica.

5.1. Caracterización físico-química-estructural

5.1.1. Espectro IR de Transformada de Fourier

Los espectros IR de transformada de Fourier para los materiales OHG, OG, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato), se presentan en las Figuras 5.1 y 5.2.

Para OHG con y sin cobre, Figura 5.1, se puede observar una banda ancha de aproximadamente 2857 a 3400 cm^{-1} , la cual se puede atribuir al estiramiento de $H - O - H$ y al estiramiento de $O - H$ presentes en el OHG. Esto, en palabras más simples, indica la presencia de agua señalando que los materiales se encuentran expuestos a que grandes cantidades de grupos hidroxilo puedan absorberse debido a que aún no se ha sometido a ningún tratamiento térmico. Las bandas de 2046 cm^{-1} y 1949.1 cm^{-1} , junto con las bandas de 1031.5 cm^{-1} y 949.7 cm^{-1} , podrían asignarse a bandas de flexión constitucionales de $Ga - OH$ y sus sobretonos, respectivamente [50].

Los espectros IR de transformada de Fourier de los materiales restantes, OG, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato), a 950°C, se presentan en la Fig. 5.2. Como se puede observar, el espectro IR de OG presenta una pequeña banda de estiramiento de $H - O - H$ en torno a 3443 cm^{-1} . Mientras que, para los materiales OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato) no se aprecia. Esto se puede atribuir a que el material OG puede absorber mayores cantidades de agua al estar expuesto al ambiente, esto comparado con los OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato). Los materiales OG, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato) exhiben una banda de 600 a 700 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones del enlace $Ga - O$ en la red formada por octaedros de GaO_6 y tetraedros de GaO_4 , correspondientes a una estructura monoclinica de fase cristalina β , respectivamente. Estos resultados son consistentes con los informados por Quan y col. [50] (2010), Giriya y col. (2013) [97] y Orozco y col. (2022) [49]. En los espectros IR de OG-Cu, no se observaron bandas asociadas especies asociadas con iones cobre, esto se puede atribuir a que el contenido

5.1. Caracterización físico-química-estructural

de cobre es bajo en comparación con el galio, por la relación atómica investigada, Ga:Cu (95:5).

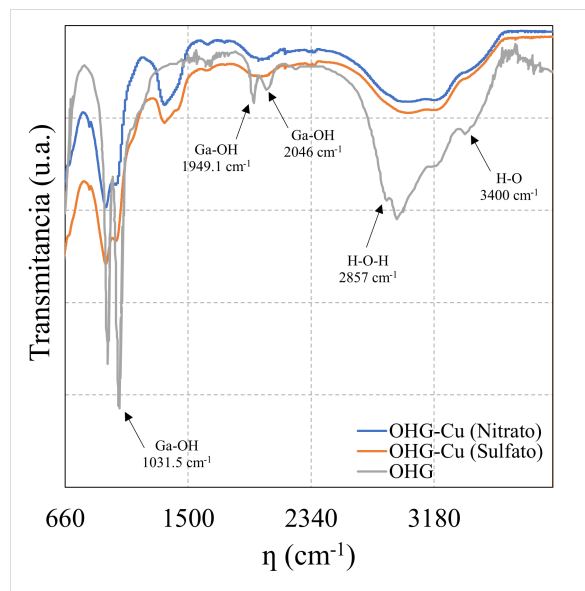


Figura 5.1: Espectro IR (por sus siglas en inglés FT-IR) para los oxihidróxidos de galio con cobre (OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato) y sin cobre (OHG).

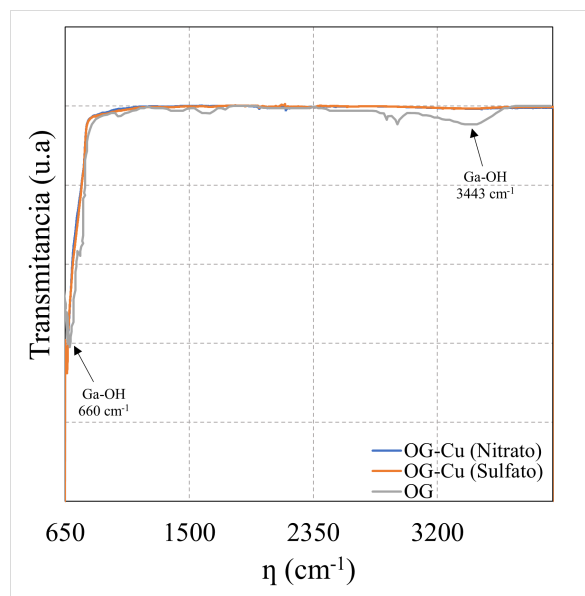


Figura 5.2: Espectro IR (por sus siglas en inglés FT-IR) para los óxidos de galio (OG) y óxidos de galio dopados con cobre, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato).

5.1.2. Patrones de Difracción de Rayos X

Los patrones de Difracción de Rayos X para todos los nanofotocatalizadores de oxihidróxidos de galio con cobre (OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato) y sin cobre (OHG) se muestran en la Figura 5.3. El patrón de Difracción de Rayos X corresponde a una estructura ortorrómbica cristalizada, reportada en JCPDS 06-0180 (Reddy y col., 2015 [98], Huang y col., 2017 [99]; Sharma y col., 2020 [100]). Los patrones de Difracción de Rayos X para los nanofotocatalizadores OHG, OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato) mostrados en la Figura 5.3 presentan picos representativos a planos cristalinos son (110), (130), (111) y (240) en ángulos de difracción, $2\theta = 21.50, 33.78, 37.29$ y 54.02° , respectivamente.

En la Figura 5.4 se presentan los patrones DRX para nanofotocatalizadores OG, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato). Como se puede observar en la Fig. 5.4, los OHG, después de un tratamiento térmico a 950°C , se transforma a la fase cristalina β . El aumento de la temperatura durante el tratamiento favorece el proceso de cristalización de la muestra, dando lugar a señales más definidas a la estructura monoclinica de la fase $\beta - Ga_2O_3$ (JCPDS 76-0573) [50, 55, 100, 101].

Los nanofotocatalizadores OG, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato) presentan picos representativos correspondientes a los planos cristalinos (401), (002), (111) y (512) en ángulos de difracción $2\theta = 30.47, 31.87, 35.43$ y 64.74 , respectivamente, como se puede observar en la Figura 5.4. Estos resultados son consistentes con el análisis termogravimétrico, donde se observa que la transformación a fase β ocurre a partir de los 750°C .

Los patrones DRX para los óxidos de galio dopados con iones Cu, OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato), tiene picos representativos para una estructura cúbica cristalina en los planos (110), (111), (200) y (311), en ángulos de difracción, $2\theta = 29.75, 36.45, 42.32$ y 61.66 respectivamente [4]. Con lo anterior se demuestra la presencia de óxidos de galio y cobre completamente disperso en los nano-fotocatalizadores sintetizados.

5.1. Caracterización físico-química-estructural

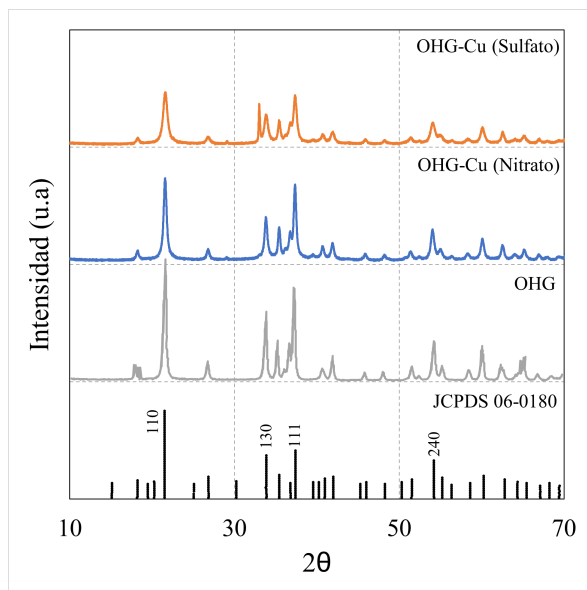


Figura 5.3: Patrones de difracción de rayos x (DRX) para los oxihidróxidos de galio (OHG), y oxihidróxidos de galio dopados con cobre (OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato)) sintetizados.

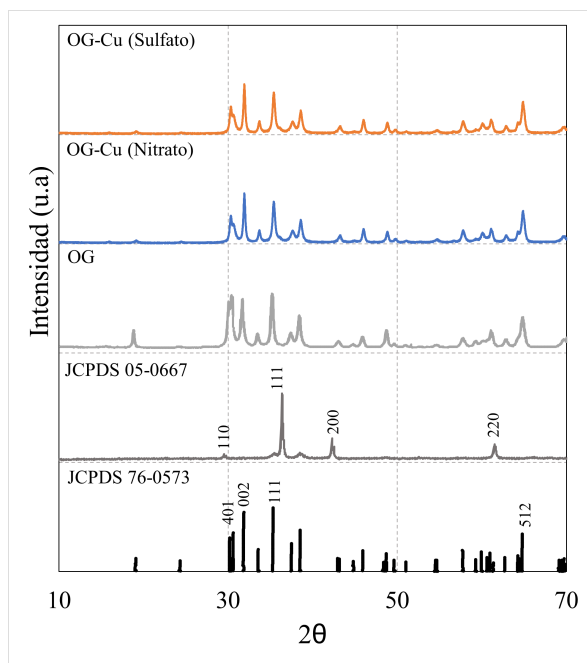


Figura 5.4: Patrones de difracción de rayos x (DRX) para los óxidos de galio (OG) y para los óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)) sintetizados.

5.1. Caracterización físico-química-estructural

5.1.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis ATG de los materiales a base de galio se llevó a cabo en atmósfera de oxígeno a un flujo de 30 mL minuto⁻¹, con un calentamiento de temperatura ambiente hasta 850°C. En la Figura 5.5 se muestra el porcentaje de pérdida de peso y la derivada de peso en función de la temperatura de la muestra, para los óxidos de galio dopados con cobre, OHG-Cu(Nitrato) y OHG-Cu(sulfato).

En los perfiles de pérdida de peso se puede observar:

1. Una pérdida de peso de aproximadamente el 5% de 29 a 217°C para materiales sintetizados con nitrato de cobre y de 29 a 197°C para materiales sintetizados con sulfato de cobre. Dicha pérdida es atribuida al agua superficial y adsorbida en la estructura.
2. Una pérdida de peso (alrededor de 13%) ocurre de 217 a 423°C para los materiales sintetizados con nitrato de cobre y una pérdida de peso más pronunciada (alrededor de 17%) de 197 a 395 °C para materiales sintetizados con sulfato de cobre. Estas pérdidas se atribuyen al desprendimiento de grupos hidroxilo lo que indica la eliminación de la humedad adsorbida mientras el material está expuesto a la atmósfera de oxígeno.
3. Una pérdida de peso (aproximadamente 3%) a una temperatura superior a 423 °C para los materiales sintetizados con nitrato de cobre y a una temperatura de 395 °C a 750 °C para los materiales sintetizados con sulfato de cobre. Dichas pérdidas de peso se deben al proceso de oxidación de GaO(OH) a Ga_2O_3 y cristalización de Ga_2O_3 . Además para los OG-Cu sintetizados con sulfato de cobre se puede observar un proceso de oxidación adicional, el cual se da a una temperatura aproximada de 750 °C en adelante. Las curvas de derivadas de peso pueden confirmar esto.

En cuanto a las curvas que representan la derivada del peso con respecto de la temperatura, se pueden observar dos picos a 249 °C y 317 °C para los materiales de OG-Cu sintetizados con sulfato de cobre y un pico más pronunciado a 320 °C para aquellos sintetizados con nitrato de cobre. Dichos picos pueden atribuirse a reacciones exotérmicas con transiciones físicas que interfieren y el comienzo de la descomposición.

5.1. Caracterización físico-química-estructural

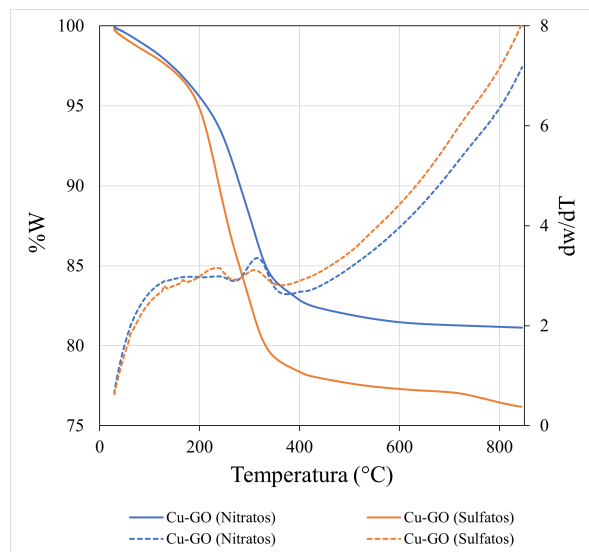


Figura 5.5: Curvas termogravimétricas de los nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)).

A partir de las gráficas de flujo de calor para OG-Cu sintetizados con sales de nitrato y sulfato (ver Figura 5.6), también se puede obtener información valiosa. Se distinguen dos picos exotérmicos a 320 y 317 °C, respectivamente. Además, es posible observar un pico exotérmico mucho menos pronunciado alrededor de 249 °C correspondiente a OG-Cu sintetizados con sulfato de cobre. Dichos picos indican que se libera energía, debido a las reacciones exotérmicas que se mencionaron anteriormente. Además, la importancia de que existan dos picos para el OG-Cu sintetizado con sulfato de cobre radica en que se puede dar una descomposición en más de una etapa.

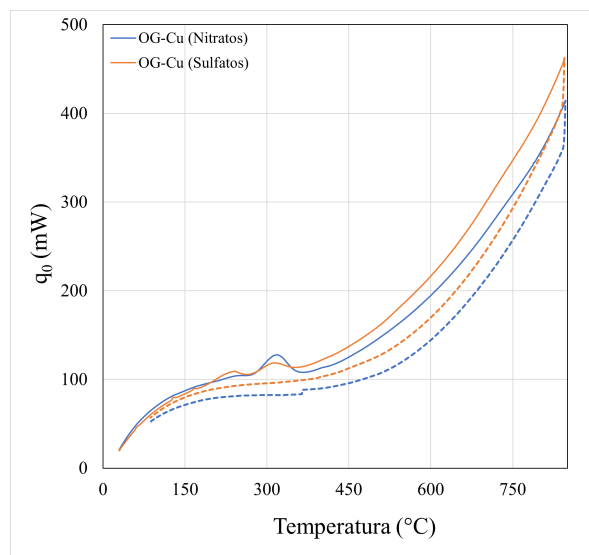


Figura 5.6: Flujo de calor en función de la temperatura de la muestra para el ciclo de calentamiento (línea sólida) y enfriamiento (línea punteada) para los nanofotocatalizadores de óxidos de galio dopados con cobre (OG-Cu(Nitrato) y OG-Cu(sulfato)).

5.2. Degradación fotocatalítica del acetoaminofén

Para evaluar el proceso de degradación se realizó el seguimiento del grupo funcional de acetoaminofén a una longitud de onda característica de $\lambda_{car} = 244$ nm. En la Figura 5.7 se muestra el espectro de absorción de una solución de acetoaminofén. Como se puede observar, el pico máximo de absorción ocurre en la región de 190 a 200 nm, correspondiente a anillo aromático de la molécula. Mientras que, de 242-245 nm corresponde al grupo funcional acetoamino, el cuál se seguirá para evaluar el proceso de degradación.

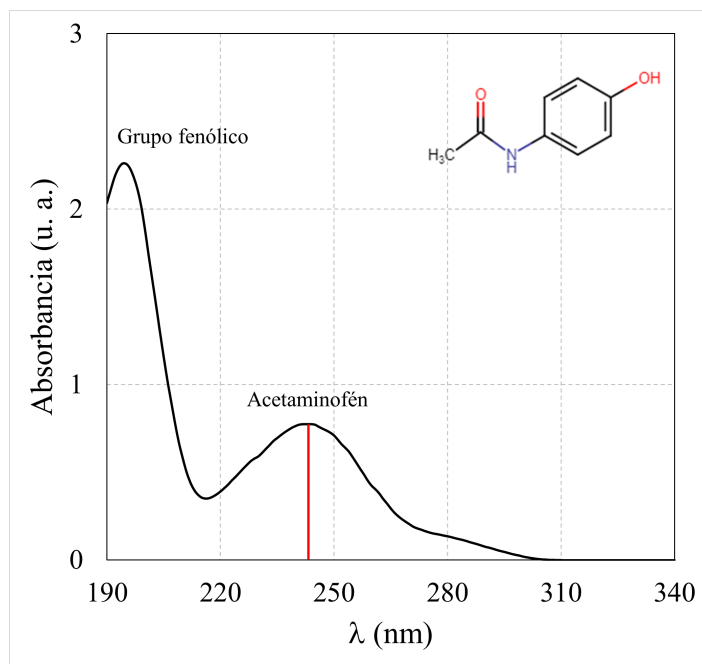


Figura 5.7: Espectro de absorción UV-Vis de solución madre de acetaminofén, incluyendo su estructura molecular.

Para la evaluación cuantitativa se realizó una curva de calibración en el rango de concentraciones de trabajo. Las diluciones de acetoaminofén, a diferentes concentraciones, fueron preparadas y analizadas por espectrofotometría a 244 nm. La concentración de las disoluciones versus su absorbancia fueron graficadas (ver Figura 5.8). Los resultados se ajustaron a un línea recta, Ec. 5.2.1, cuyo coeficiente de determinación está cercano a la unidad, $R^2 = 0.9992$. Como resultado del ajuste, la concentración de acetaminofén (AC) es proporcional a la absorbancia ($\lambda_{car} = 244$ nm) de la muestra. La constante de proporcionalidad es igual con 0.0647.

$$AC = 0.0647 \times Absorbancia \quad (5.2.1)$$

5.2. Degradación fotocatalítica del acetoaminofén

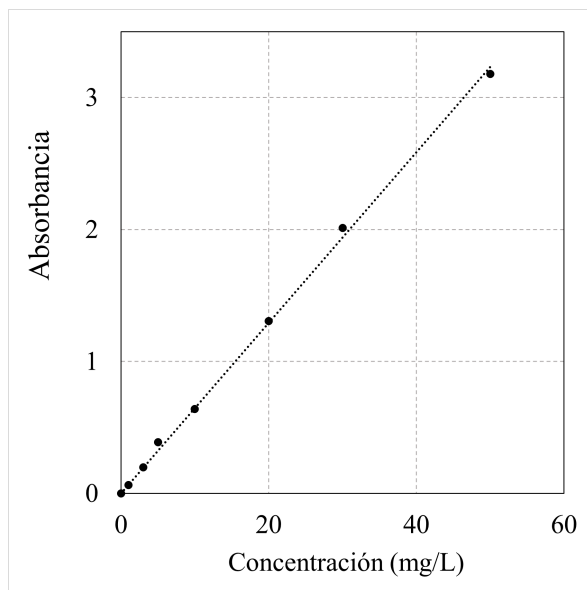


Figura 5.8: Curva de calibración para el acetaminofén.

Para analizar el comportamiento del acetoaminofén en presencia de agente oxidante e iluminación, se llevó a cabo una fotólisis en ausencia de catalizador y en presencia de agente oxidante.

En la Figura 5.9 se muestra la fotólisis del acetoaminofén en presencia de H_2O_2 , a una concentración de 7 mM. Los resultados demuestran que después de 5 horas de reacción fotocatalítica se logra la degradación de un 40 % del contaminante (ver Fig. 5.9). Esto se puede atribuir a la oxidación de los radicales peroxo, formados por la interacción de la iluminación y el agente oxidante.

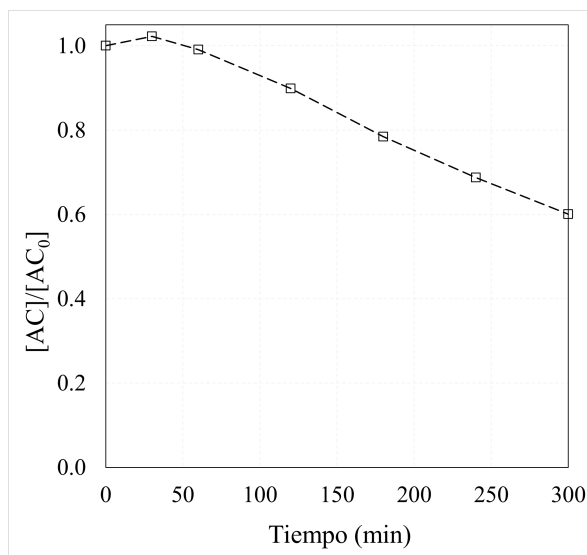


Figura 5.9: Fotólisis del acetaminofén realizada sin catalizador, en presencia de 7 mM de H_2O_2 bajo iluminación UVB.

5.2. Degradación fotocatalítica del acetaminofén

El estudio de la actividad fotocatalítica de los catalizadores de OG y OG-Cu, utilizando acetaminofén como contaminante modelo, se llevó a cabo a tres valores de pH diferentes (5, 7 y 10) y bajo una fuente de iluminación UVB-Vis. La concentración de acetaminofén usada fue de 12 mg/L, de catalizador de 0.5 g/L y de H_2O_2 de 7 mM [49]. Este último se empleó como agente oxidante.

La Figura 5.10 muestra la evolución temporal de los espectros de absorbancia del acetaminofén, durante el proceso de degradación fotocatalítica con los catalizadores de OG-Cu, sintetizados con los precursores $CuNO_3$ y $CuSO_4$. Para este caso en particular, el valor de pH durante la degradación fue de 5. En las Figuras 5.10(a) y 5.10(b) se puede apreciar la desaparición del grupo funcional acetoamino, conforme la reacción fotocatalítica avanza, e incluso se puede apreciar que para el grupo funcional aromático (benceno, $\lambda = 195\text{nm}$), presente en la molécula, también comienza a disminuir su absorbancia. Esto indica que durante el proceso, el contaminante se está degradando a compuestos alifáticos más simples.

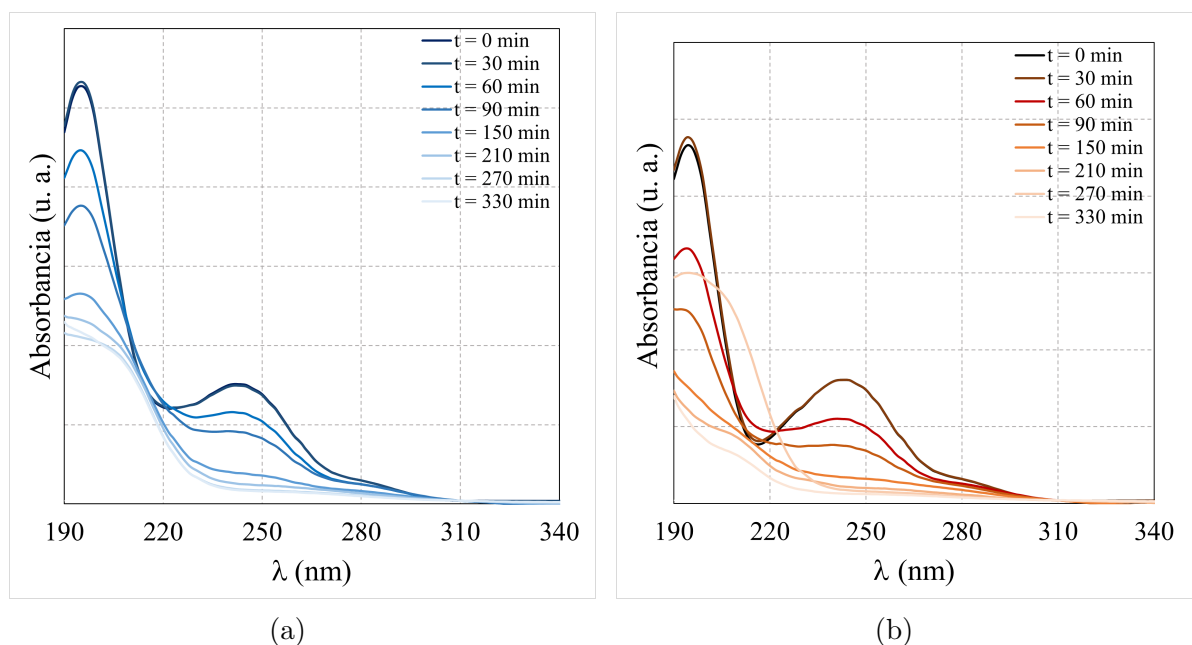


Figura 5.10: Evolución de los espectros de absorción del acetaminofén. (a) Catalizador OG-Cu (Nitrato) bajo iluminación UVB. (b) Catalizador OG-Cu (Sulfato) bajo iluminación UVB.

El proceso de degradación se realizó en dos etapas, tal como lo describen Orozco y col. (2022) [49]:

1. Adsorción: El proceso se da los primeros 30 min. En esta etapa el contaminante modelo se adsorbe sobre la superficie del catalizador y se alcanza el equilibrio adsorción/desorción. A mayor cantidad de moléculas de contaminante adsorbidas en la superficie del catalizador, aumenta la tasa de degradación.
2. Reacción fotocatalítica superficial: se da durante los siguientes 300 min después de la adsorción.

5.2. Degradación fotocatalítica del acetoaminofén

En la Figura 5.11 se muestran los perfiles de degradación al utilizar como catalizador OG. El experimento se realizó a diferentes valores de pH, bajo iluminación UVB y en presencia de 7 mM de H_2O_2 , completándose después de 300 min de reacción. En la Figura 5.11 se observa que en condiciones más ácidas (pH=5) existe una mayor degradación del contaminante. A un valor de pH de 5, se logra degradar alrededor del 50 %, mientras que para pH de 7 y 9 de 35 y 25 %, respectivamente. Es importante mencionar, que si bien el catalizador OG presenta actividad catalítica, en ninguno de los 3 casos, se logró la degradación completa del acetoaminofén.

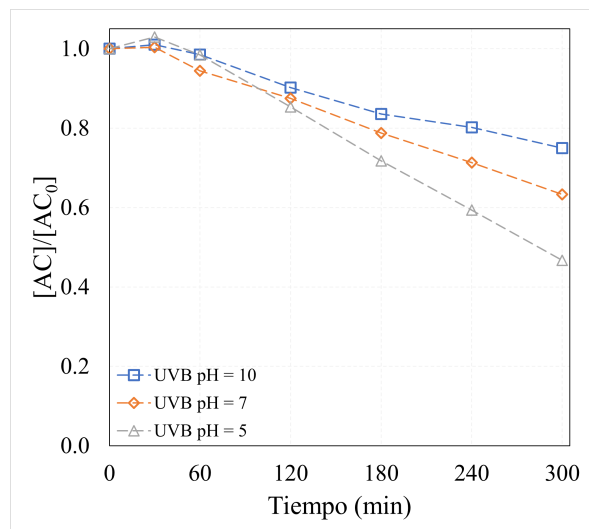


Figura 5.11: Perfiles de degradación del acetaminofén bajo iluminación UVB, a diferentes valores de pH empleando OG.

El proceso de degradación con el fotocatalizador OG-Cu, sintetizado con $CuNO_3$ como precursor, se muestra en la Figura 5.12a(a). El proceso de degradación se llevó a cabo bajo iluminación UVB-Vis y empleando diferentes valores de pH (5, 7 y 10). El proceso se completó después de 300 minutos de reacción, obteniendo la mayor degradación entre 85 % y 90 % a 180 minutos de reacción para pH de 5 y 7 respectivamente, lo que hace suponer que es favorable un ambiente ácido para descomposición de la molécula, ya que a pH de 10 se logra el 60 % de descomposición incrementando el tiempo a 240 minutos de reacción. En la Figura 5.12b(b) se muestra el proceso de degradación, pero utilizando ahora como fotocatalizador OG-Cu sintetizado con $CuSO_4$, como precursor.

Como se puede observar en la Figura 5.12b, los catalizadores de OG-Cu presentan actividad catalítica. Los porcentajes más de degradación se logran un pH de 5 y 7, destacando que a este valor y en condiciones de iluminación UVB, se obtiene alrededor de un 80 % de degradación en los primeros 120 minutos.

5.3. Ajuste teórico-experimental

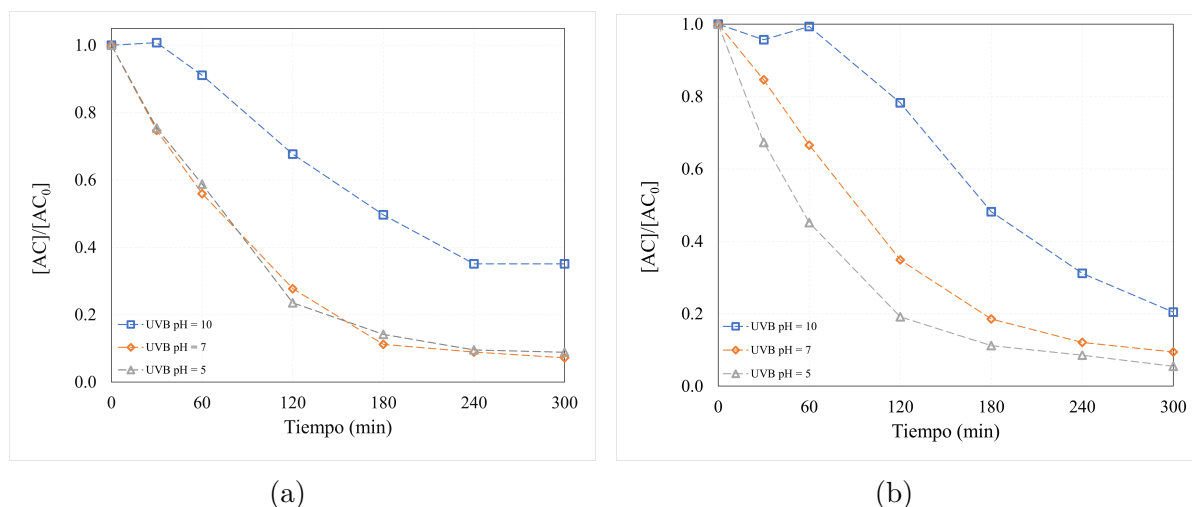


Figura 5.12: Perfiles de degradación bajo fuente de iluminación UVB a tres valores diferentes de pH. (a) Catalizador OG-Cu (Nitrato). (b) Catalizador OG-Cu (Sulfato).

Para los fotocatalizadores OG-Cu se logra degradar en mayor cantidad el contaminante que sin la presencia de cobre, lo que sugiere que el dopaje de iones de cobre en los materiales a base de galio puede promover un cambio de la banda de absorción del catalizador hacia valores más bajos [88, 102] y con ello mejorar el aprovechamiento de radiación entre 320 y 700 nm en un menor tiempo de reacción, adicional a lo anterior pareciera que no existe efecto de la presencia del precursor de la fuente de cobre ya sea nitrato o sulfato.

5.3. Ajuste teórico-experimental

5.3.1. Modelo cinético

La cinética química estudia la velocidad con que se efectúan las reacciones químicas y los mecanismo que corresponden a cada una de ellas. En otras palabras, la cinética química introduce la variable tiempo en el estudio de las reacciones químicas proporcionando el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos. En la presente investigación los experimentos se efectuaron un reactor de mezclado perfecto con operación hidrodinámica tipo batch. La expresión presentada en la Ec. 5.3.1 representa la ecuación de diseño para este tipo de reactores, en donde la velocidad de degradación del acetaminofén es igual al cambio de concentración respecto al tiempo.

$$R_{AC} = -\frac{dC_{AC}}{dt} \quad (5.3.1)$$

A partir de esta ecuación se propusieron dos modelos cinéticos, pseudo orden cero y pseudo primer orden, con el fin de evaluar si los cambios son únicamente respecto al tiempo o en su defecto también involucran la concentración, y con ello describir el comportamiento de la reacción.

5.3. Ajuste teórico-experimental

5.3.2. Modelo cinético de orden cero

Este tipo de reacciones, en las que la velocidad no depende de la concentración de los reactivos, no son raras y suelen darse cuando el proceso se produce sobre la superficie de un catalizador sólido. En este caso, el parámetro que controla la velocidad es el tamaño de la superficie y no la cantidad de reactivos que se se utilizan. Las ecuaciones describen la cinética de orden cero.

$$-\frac{dC}{dt} = k \quad (5.3.2)$$

Integrando:

$$-\int_0^t dC = k \int_0^t dt \quad (5.3.3)$$

$$C_0 - C_t = kt \quad (5.3.4)$$

Por tanto, si una reacción tiene una cinética de orden cero, la representación gráfica de $C_0 - C_t$ frente al tiempo debe dar una línea recta con ordenada en el origen y pendiente k .

5.3.3. Modelo cinético de primer orden

Cuando la cinética es de primer orden, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie y es independiente de las concentraciones de todas las demás. Por lo tanto, las ecuaciones describen este comportamiento.

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (5.3.5)$$

$$-\frac{dC}{C} = kdt \quad (5.3.6)$$

Integrando:

$$-\int_0^t \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \quad (5.3.7)$$

$$-(\ln C_t - \ln C_0) = kt \quad (5.3.8)$$

$$\ln C_0 - \ln C_t = kt \quad (5.3.9)$$

Por tanto, si una reacción tiene una cinética de primer orden, la representación gráfica de $\ln C_0 - \ln C_t$ frente al tiempo debe dar una línea recta con ordenada en el origen y pendiente k .

En las Secciones 5.3.2 y 5.3.3 se propusieron dos modelos cinéticos para describir el comportamiento del proceso de degradación del acetaminofén: el modelo cinético de pseudo orden cero y el modelo cinético de pseudo primer orden. Se ha incluido el término pseudo, ya que la evaluación de la concentración del acetoaminofén en función

5.3. Ajuste teórico-experimental

de tiempo se realizó en la fase fluida. Dichos modelos están representados por las siguientes ecuaciones:

- Cinética de pseudo orden cero

$$C_0 - C_t = kt \quad (5.3.10)$$

- Cinética de pseudo primer orden

$$\ln C_0 - \ln C_t = kt \quad (5.3.11)$$

Al graficar $C_0 - C_t$ para el modelo cinético de pseudo orden cero y $\ln(C_0/C_t)$ para el de pseudo primer orden en función del tiempo de reacción y ajustándolo a una línea recta, la pendiente será la constante de velocidad k_0 para pseudo orden cero y pseudo primer orden k_1 .

El ajuste de los resultados experimentales a los modelos cinéticos (pseudo cero y primer orden) se realizaron para los catalizadores de GO y OG-Cu. Los resultados se muestran en la Figura 5.13, mientras que para los fotocatalizadores OG-Cu, el ajuste se presenta en las Figuras 5.14, 5.17, 5.16 y 5.17.

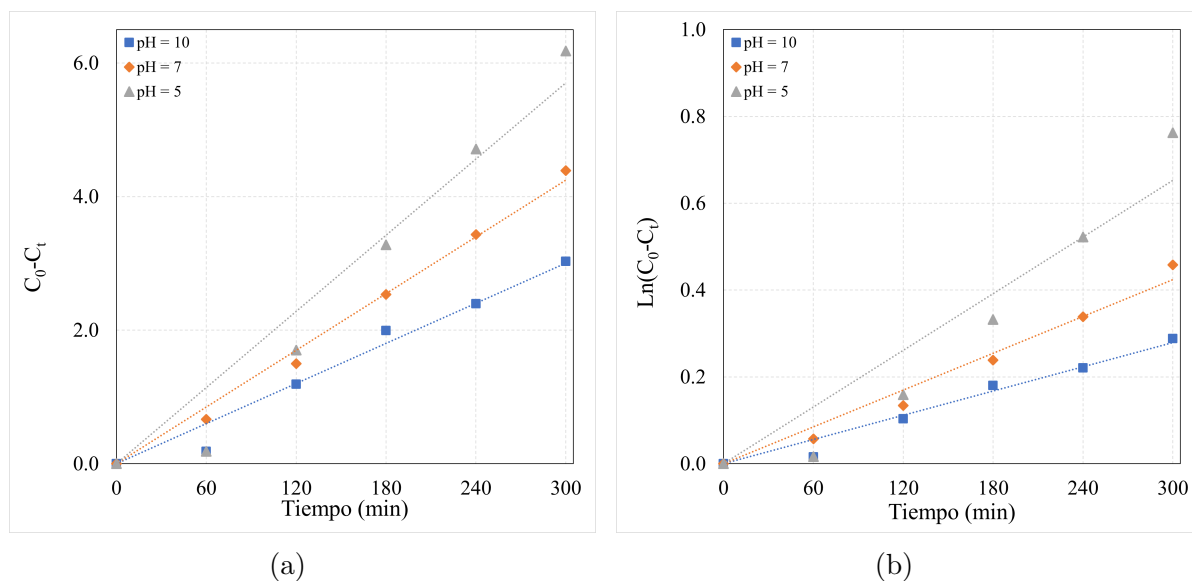


Figura 5.13: Ajuste cinético a OG bajo fuente de iluminación UVB a tres valores diferentes de pH. (a) pseudo orden cero. (b) pseudo primer orden.

Para el fotocatalizador de OG, los resultados a diferentes valores de pH se ajusten mejor a una cinética de pseudo orden cero. Esto indica que la velocidad no depende de la concentración de los reactivos. Esto suele darse cuando el proceso se produce sobre la superficie de un catalizador sólido.

Las constantes de velocidad y el coeficiente de correlación de los modelos cinéticos de pseudo orden cero y pseudo primer orden en la degradación fotocatalítica de acetaminofén utilizando OG se presentan en la Tabla 5.1.

5.3. Ajuste teórico-experimental

Tabla 5.1: Parámetros obtenidos del ajuste cinético de pseudo orden cero y pseudo primer orden utilizando OG como catalizador.

pH	k_0	R^2	k_1	R^2
10	0.01	0.9809	0.0009	0.9806
7	0.0142	0.9921	0.0014	0.9862
5	0.019	0.9683	0.0022	0.9515

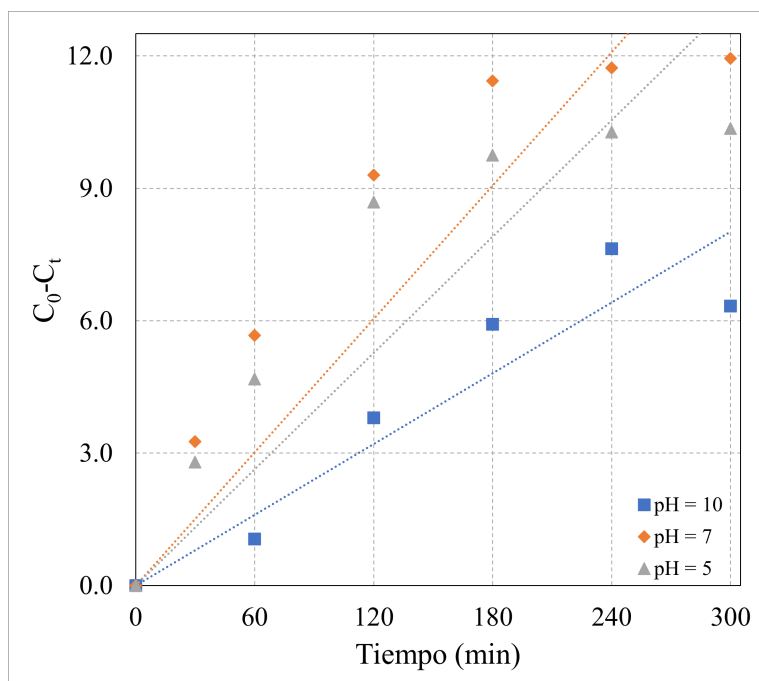


Figura 5.14: Ajuste a modelo cinético de pseudo orden cero en catalizadores de OG-Cu, empleando nitrato de cobre como precursor a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.

5.3. Ajuste teórico-experimental

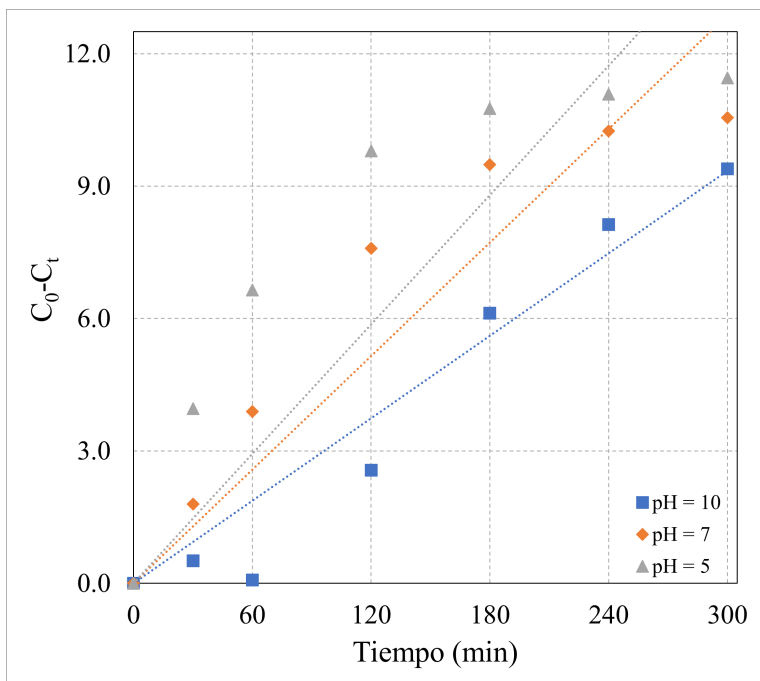


Figura 5.15: Ajuste a modelo cinético de pseudo orden cero en catalizadores de OG-Cu, empleando sulfato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.

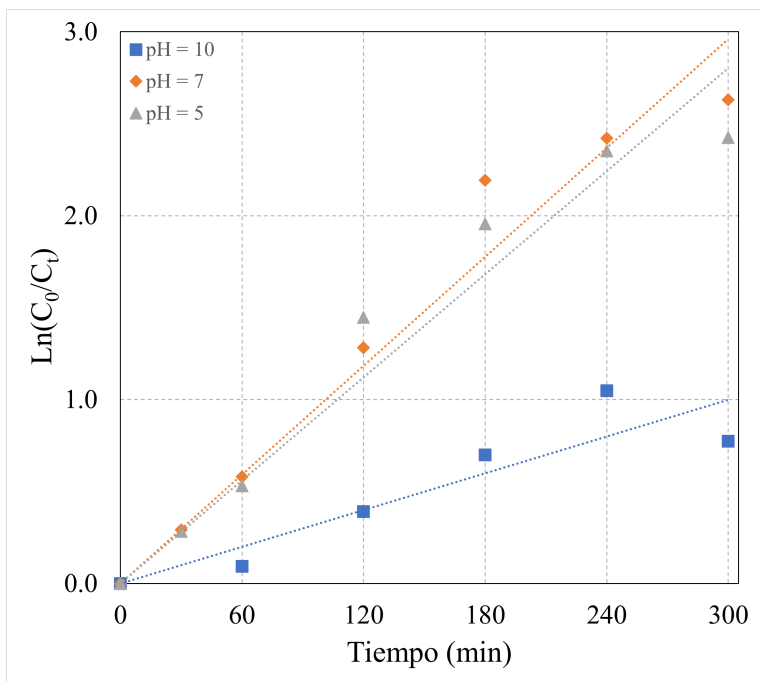


Figura 5.16: Ajuste a modelo cinético de pseudo primer orden en catalizadores de OG-Cu, empleando nitrato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.

5.3. Ajuste teórico-experimental

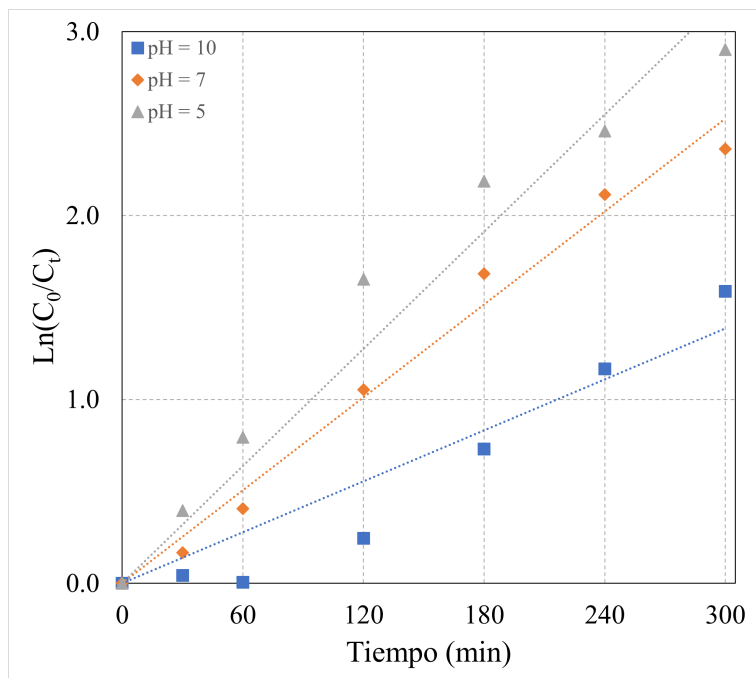


Figura 5.17: Ajuste a modelo cinético de primer orden en catalizadores de OG-Cu, empleando sulfato de cobre como precursor, a diferentes valores de pH bajo iluminación UVB.

Las constantes de velocidad y el coeficiente de determinación de los modelos cinéticos de pseudo orden cero y pseudo primer orden en la degradación fotocatalítica de acetaminofén utilizando OG-Cu se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Parámetros obtenidos del ajuste cinético de pseudo orden cero y pseudo primer orden utilizando OG-Cu, como catalizador.

Precursor	pH	k_0	R^2	k_1	R^2
Nitrato	10	0.0267	0.9530	0.0033	0.9381
Nitrato	7	0.0503	0.9325	0.0099	0.9850
Nitrato	5	0.0439	0.9286	0.0093	0.9810
Sulfato	10	0.0312	0.9725	0.0046	0.9481
Sulfato	7	0.0429	0.9570	0.0084	0.9942
Sulfato	5	0.0489	0.9048	0.0106	0.9851

En Las Figuras 5.14 y 5.17 se muestra que para los catalizadores de OG-Cu, que emplearon como precursor nitrato y sulfato de cobre, se ajustan mejor a una cinética de pseudo primer orden. Esto indica que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de una única especie y es independiente de las concentraciones de todas las demás.

Otro factor considerado para indicar que la cinética de la reacción se describe mejor con un modelo de pseudo primer orden es el error estándar de la regresión. Dicho error

5.3. Ajuste teórico-experimental

hace referencia a una estimación de la desviación estándar, calculada para cada valor de pH, utilizando los datos a los diferentes tiempos en que se tomaron muestras. El cálculo de este error no es mayor al 0.3, indicando que los datos no presentan una gran dispersión entre ellos.

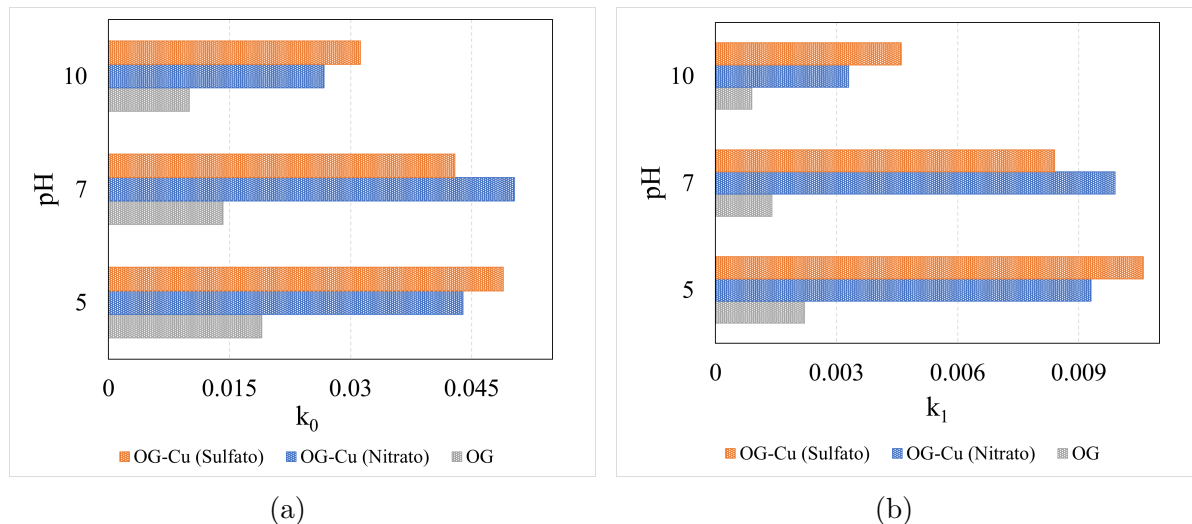


Figura 5.18: Constantes cinéticas aparentes en función del pH. (a) Orden cero. (b) Primer orden.

En la Figura 5.18 se puede observar la dependencia de las constantes cinéticas aparentes de orden cero y de primer orden con respecto al valor del pH. Como se puede ver en las Figuras 5.18(a) y 5.18(b), prestando mayor importancia a 5.18(b) la cual representa el modelo al que mejor se ajusta la cinética de la reacción, la velocidad de degradación se ve influenciada por el valor del pH, encontrando en primera instancia que al utilizar óxidos de galio sin dopar no hay una tasa de velocidad de degradación significativa en comparación con los catalizadores dopados con cobre. Al utilizar como precursor sulfato de cobre, el valor del pH en el cual se alcanza la mayor tasa de velocidad de degradación es a un valor de pH de 5, mientras que para el precursor de nitrato de cobre se puede observar que el valor del pH donde se alcanza la mayor tasa de velocidad de reacción es a un pH de 7. Este comportamiento se puede atribuir a la interacción que existe entre la carga superficial del catalizador y la disociación de la molécula a los diferentes valores de pH, favoreciendo o afectando el proceso de adsorción. En otros términos, a medida que se acidifica el pH hay una mayor cantidad de protones sobre la superficie del sólido (sistema óxido-reducción), promoviendo la formación de grupos hidroxilo y obteniendo como resultado el aumento en la velocidad de reacción.

Capítulo 6

Conclusiones

En la presente investigación se estudió la actividad fotocatalítica de catalizadores de óxidos de galio dopados con cobre, probados en la degradación del acetaminofén como contaminante modelo y bajo iluminación UVB. Los nanofotocatalizadores se sintetizaron por precipitación con NH_4OH asistido con transductor ultrasónico, empleando como precursor metal líquido de galio. Los materiales de OG fueron dopados con cobre, al 5 % en peso, con dos precursores de cobre (sulfato y nitrato). En estos materiales se logró identificar la estructura $\beta-Ga_2O_3$, la cual se reporta como la de mayor estabilidad en trabajos anteriores.

La caracterización de los materiales de OG y los materiales de OG-Cu se realizó mediante técnicas de ATG, EIRTF y DRX.

El estudio la actividad fotocatalítica de los catalizadores, se evaluó a diferentes valores de pH, bajo condiciones de radiación UVB y empleando acetaminofén como contaminante modelo. Gracias a esto, los resultados experimentales sugieren que la incorporación de iones de cobre en OG mejora la absorción de fotones con energía emitida en el intervalo de 320 a 700 nm, lo que permitirá aprovechar de forma eficaz la radiación solar.

Los resultados de caracterización catalítica demuestran que el mayor porcentaje de degradación se logra con los fotocatalizadores OG-Cu, al emplear valores de pH de 5 y 7, para aquellos sintetizados con sulfato de cobre como precursor y con nitrato de cobre como precursor respectivamente, mientras que a pH de 10, la actividad catalítica es menor, para ambos precursores. Este aumento en la degradación del contaminante modelo se logra debido a que a pH más ácido se favorece la presencia de protones en la superficie del sólido, promoviendo la formación de grupo hidroxilo obteniendo un mejor rendimiento en la velocidad de reacción.

El modelo cinético que ajustan los resultados de degradación con los fotocatalizadores de OG y OG-Cu es pseudo primer orden, con coeficientes de correlación cercanos a la unidad.

Los catalizadores de OG-Cu presentan un alta degradación (alrededor de un 90 %), mientras que los OG solo se alcanzan máximo un 45 % de degradación después de 300 minutos de reacción, al utilizar un pH = 5.

Esta investigación demostró que el óxido de galio puede incorporar a su estructura el 5 % de Cu, como lo muestra la difracción de rayos X. Esto permite intuir que en

el intervalo de radiación 320-700 nm (UVB) permitirá tener mayor aprovechamiento en los sólidos y con ello una mayor actividad fotocatalítica. Estos resultados permiten considerar a esta tecnología como una alternativa para la degradación de contaminantes emergentes, presentes en agua.

Capítulo 7

Recomendaciones y sugerencias para trabajo a futuro

En esta sección se presentan algunas recomendaciones y sugerencias para trabajos a futuro, que ha sido identificadas a lo largo de la elaboración del presente proyecto de tesis.

En la literatura se han discutido varios mecanismos para la formación y separación de pares electrón-hueco. Sin embargo, no existe una forma clara de mostrar cómo proceden las reacciones fotocatalíticas en un reactor real al utilizar OG, como fotocatalizador. Por ello, el conocimiento detallado y preciso sobre el mecanismo fotocatalítico cuando se utilizan OG ayudaría a diseñar mejores materiales fotocatalizadores, para aplicaciones de degradación de contaminantes emergentes.

Además de esto, un trabajo a futuro interesante sería una investigación intensiva para determinar la naturaleza de los compuestos intermediarios y el destino de estos al degradar contaminantes emergentes, presentes en las aguas residuales. Esto debido a que en algunos casos los compuestos intermediarios podrían ser más tóxicos que el propio contaminante.

Hay varios enfoques para encontrar espacios de banda de diferentes materiales semiconductores. Sin embargo, es difícil encontrar la posición precisa de la BV, la BC y la energía de banda prohibida. Particularmente en materiales estudiados en los últimos años como los OG. Dado que la selección de la fuente de luz depende en gran medida de la energía de la banda prohibida, una posición ambigua de la banda prohibida dificulta la selección de la fuente de luz (y la intensidad de la luz). La elección de una fuente de luz inapropiada podría generar un desperdicio de energía y aumentar el costo total del tratamiento de aguas residuales. Aunado a esto, al conocer la banda de energía prohibida en los OG dopados con cobre se podría tener una mejor caracterización y potencializar el uso de estos materiales.

Apéndice A

Espectros de la curva de calibración del acetaminofén

Para determinar las concentraciones de acetaminofén durante la degradación fotocatalítica se realizó la curva de calibración correspondiente. Las concentraciones preparadas de acetaminofén en solución acuosa fueron 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm y 50 ppm, identificando el pico característico en 244 nm aproximadamente. La Figura A.1 muestra los espectros de las disoluciones utilizadas para la realización de la curva de calibración.

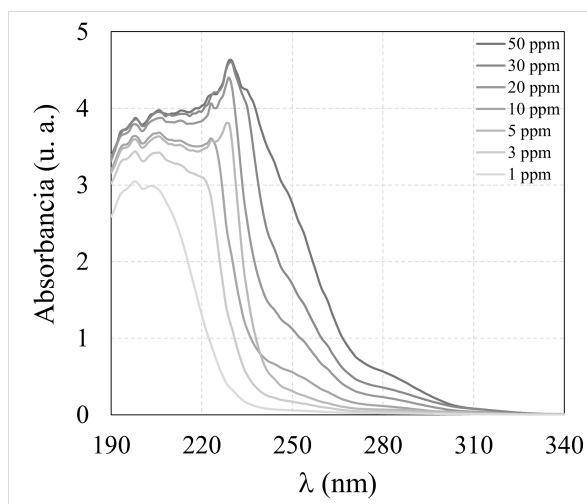


Figura A.1: Espectro de disoluciones de acetaminofén utilizadas para la curva de calibración

Apéndice B

Nomenclatura

e^- : Electrón

h^+ : Hueco

h ν : Luz

E_{bg} : Energía de banda prohibida

nm: Nanómetros

eV: Electronvoltio

R_{AC} : Velocidad de reacción

$\frac{dC_A}{dt}$: Disminución de la concentración del reactivo acetaminofén en un tiempo t

k: Constante de velocidad aparente

C_0 : Concentración inicial

C_t : Concentración en un tiempo t

Rpm: Revoluciones por minuto

u. a.: Unidades arbitrarias

AC_0 : Concentración inicial de acetaminofén

% W: Porcentaje en peso

$\frac{dw}{dt}$: Disminución del peso con respecto al tiempo

q_0 : Flujo de calor

mW: Miliwatts

R^2 : Coeficiente de correlación

k_0 : Constante de velocidad aparente para una cinética de orden cero

k_1 : Constante de velocidad aparente para una cinética de primer orden

Apéndice C

Acrónimos

-))) : Irradiación por ultrasonido
- α : Estructura romboédrica
- β : Estructura monoclinica
- γ : Estructura espinela cúbica defectuosa
- δ : Estructura cúbica centrada en el cuerpo
- ε : Estructura pseudo hexagonal
- κ : Estructura ortorrómbica
- η : Número de onda
- λ : Longitud de onda

Apéndice D

Abreviaturas

RNM: Red Nacional de Monitoreo
CONAGUA: Comisión Nacional del Agua
DBO5: Demanda Bioquímica de Oxígeno (monitoreado durante 5 días)
DQO: Demanda Química de Oxígeno
SST: Sólidos Suspendedos Totales
PAO's: Procesos Avanzados de Oxidación
OG: Óxidos de Galio
OHG: Oxihidróxidos de Galio
BC: Banda de Conducción
BV: Banda de Valencia
AC: Acetaminofén
ATG: Análisis Termogravimétrico
EIRTF: Espectroscopía Infrarroja de la Transformada de Fourier
DRX: Difracción de Rayos X
G. L.: Grados de libertad
F: Factor estadístico de Fisher
P: Probabilidad

Apéndice E

Normativas

- NOM-001-CONAGUA-2011 Relativo al agua potable.
- NOM-127- SSA1-1994 Relativo a la cloración de agua potable.
- NOM-002-SEMARNAT-1996 Relativo a descargas de agua residual en los drenajes (municipio).
- NOM-003-SEMARNAT-1997 reuso de aguas tratadas.
- NOM-001-SEMARNAT-1966 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- PROY-NOM-001-SEMARNAT-2017, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación (el cual no está aprobado).

Bibliografía

- [1] Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México. 2017.
- [2] Comisión Nacional del Agua. Programa especial derivado del plan nacional de desarrollo 2019-2024. Dof.gob.mx, 2022.
- [3] Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, and Omar Darío Gutiérrez. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción más Limpia, 7:52 – 73, 07 2012.
- [4] Zhaobo Chen, Nanqi Ren, Aijie Wang, Zhen-Peng Zhang, and Yue Shi. A novel application of tpad–mbr system to the pilot treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. Water research, 42(13):3385–3392, 2008.
- [5] Kevin C Jones and Pim De Voogt. Persistent organic pollutants (pops): state of the science. Environmental pollution, 100(1-3):209–221, 1999.
- [6] Mehmet A Oturan and Jean-Jacques Aaron. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44(23):2577–2641, 2014.
- [7] Alfons Vogelpohl and Soo-Myung Kim. Advanced oxidation processes (aops) in wastewater treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10(1):33–40, 2004.
- [8] J Muñoz Poyatos, MM Muñoz, MC Almecija, JC Torres, E Hontoria, and F Osorio. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. Water, Air, and Soil Pollution, 205(1):187–204, 2010.
- [9] Fares A Almomani, Moayyad Shawaqfah, Rahul R Bhosale, and Anand Kumar. Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes. Environmental Progress & Sustainable Energy, 35(4):982–995, 2016.
- [10] Roberto Andreozzi, Marisa Canterino, Raffaele Marotta, and Nicklas Paxeus. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. Journal of hazardous Materials, 122(3):243–250, 2005.
- [11] Keisuke Ikehata, Naeimeh Jodeiri Naghashkar, and Mohamed Gamal El-Din. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. Ozone: Science and Engineering, 28(6):353–414, 2006.

Bibliografia

- [12] Rana Kidak and Şifa Doğan. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. Ultrasonics sonochemistry, 40:131–139, 2018.
- [13] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, and Raffaele Marotta. Advanced oxidation processes (aop) for water purification and recovery. Catalysis today, 53(1):51–59, 1999.
- [14] Oliveros Legrini, E Oliveros, and AM Braun. Photochemical processes for water treatment. Chemical reviews, 93(2):671–698, 1993.
- [15] Mohamed Gar Alalm, Ahmed Tawfik, and Shinichi Ookawara. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-fenton process: kinetics and costs estimation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(1):46–51, 2015.
- [16] Nikolaus Klammerth, Luigi Rizzo, Sixto Malato, Manuel I Maldonado, Ana Agüera, and Amadeo R Fernández-Alba. Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g l}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-fenton in mwtp effluents. Water research, 44(2):545–554, 2010.
- [17] Carla Sirtori, Ana Zapata, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato, Antonio Lopez, and Ana Agüera. Solar photo-fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. analytical assessment by lc-tof-ms. Water research, 45(4):1736–1744, 2011.
- [18] Alam G Trovo, Raquel F Pupo Nogueira, Ana Agüera, Amadeo R Fernandez-Alba, and Sixto Malato. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-fenton process—chemical and toxicological assessment. Water research, 45(3):1394–1402, 2011.
- [19] Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ systems. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 198(2):144–149, 2008.
- [20] Ilho Kim, Naoyuki Yamashita, and Hiroaki Tanaka. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during uv and uv/h₂o₂ treatments. Chemosphere, 77(4):518–525, 2009.
- [21] Shuang Luo, Zongsu Wei, Richard Spinney, Zulin Zhang, Dionysios D Dionysiou, Lingwei Gao, Liyuan Chai, Donghong Wang, and Ruiyang Xiao. Uv direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: an experimental and modelling study. Journal of Hazardous Materials, 343:132–139, 2018.
- [22] Fang Yuan, Chun Hu, Xuexiang Hu, Jiuhui Qu, and Min Yang. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with uv and uv/h₂o₂. Water research, 43(6):1766–1774, 2009.

Bibliografía

- [23] Carolina Baeza and Detlef RU Knappe. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure uv photolysis and uv/h₂o₂ advanced oxidation processes. Water Research, 45(15):4531–4543, 2011.
- [24] Gökce Tezcanlı Güyer and Nilsun H Ince. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. Ultrasonics sonochemistry, 18(1):114–119, 2011.
- [25] Nilsun H Ince. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. Ultrasonics sonochemistry, 40:97–103, 2018.
- [26] F Méndez-Arriaga, RA Torres-Palma, C Pétrier, S Esplugas, J Gimenez, and C Pulgarin. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. Water research, 42(16):4243–4248, 2008.
- [27] Manoj P Rayaroth, Usha K Aravind, and Charuvila T Aravindakumar. Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. Environmental Chemistry Letters, 14(3):259–290, 2016.
- [28] Sergi Garcia-Segura, Joey D Ocon, and Meng Nan Chong. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents—a review. Process Safety and Environmental Protection, 113:48–67, 2018.
- [29] Ling Feng, Eric D van Hullebusch, Manuel A Rodrigo, Giovanni Esposito, and Mehmet A Oturan. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. a review. Chemical Engineering Journal, 228:944–964, 2013.
- [30] Jianlong Wang and Libing Chu. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (ppcps) in water and wastewater: an overview. Radiation Physics and Chemistry, 125:56–64, 2016.
- [31] Yi Yang, Yong Sik Ok, Ki-Hyun Kim, Eilhann E Kwon, and Yiu Fai Tsang. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (ppcps) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. Science of the Total Environment, 596:303–320, 2017.
- [32] ME Borges, MC Alvarez-Galván, P Esparza, E Medina, P Martín-Zarza, and JLG Fierro. Ti-containing volcanic ash as photocatalyst for degradation of phenol. Energy & Environmental Science, 1(3):364–369, 2008.
- [33] Gayathri Rammohan and Mallikarjuna Nadagouda. Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: a review. Current Organic Chemistry, 17(20):2338–2348, 2013.
- [34] ME Borges, M Sierra, E Cuevas, RD García, and P Esparza. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on tio₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. Solar Energy, 135:527–535, 2016.

Bibliografía

- [35] L Prieto-Rodríguez, S Miralles-Cuevas, I Oller, A Agüera, G Li Puma, and S Malato. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (wwtp) effluents by solar photocatalysis using low tio₂ concentrations. Journal of hazardous materials, 211:131–137, 2012.
- [36] Craig Turchi and David Ollis. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. Journal of Catalysis, 122(1):178–192, 1990.
- [37] Akira Fujishima, Xintong Zhang, and Donald A. Tryk. Tio₂ photocatalysis and related surface phenomena. Surface Science Reports, 63(12):515–582, 2008.
- [38] Julián Blanco-Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A Estrada Gasca, Erick R Bandala, Silvia Gelover, and Teresa Leal. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado da arte. La Plata, 2001.
- [39] Sixto Malato, Pilar Fernández-Ibáñez, Manuel I Maldonado, Julián Blanco, and Wolfgang Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. Catalysis today, 147(1):1–59, 2009.
- [40] Marta Lezner, Ewelina Grabowska, and Adriana Zaleska. Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalyst. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 48(1):193–200, 2012.
- [41] Eylem Topkaya, Mehmet Konyar, H Cengiz Yatmaz, and Koray Öztürk. Pure zno and composite zno/tio₂ catalyst plates: a comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. Journal of colloid and interface science, 430:6–11, 2014.
- [42] Agatino Di Paola, Elisa García-López, Giuseppe Marci, and Leonardo Palmisano. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. Journal of hazardous materials, 211:3–29, 2012.
- [43] Iliana Medina-Ramírez, Jingbo Louise Liu, Araceli Hernández-Ramírez, Cristina Romo-Bernal, Gladis Pedroza-Herrera, Juan Jáuregui-Rincón, and Miguel A Gracia-Pinilla. Synthesis, characterization, photocatalytic evaluation, and toxicity studies of tio₂-fe³⁺ nanocatalyst. Journal of Materials Science, 49(15):5309–5323, 2014.
- [44] María D Hernández-Alonso, Fernando Fresno, Silvia Suárez, and Juan M Coronado. Development of alternative photocatalysts to tio₂: challenges and opportunities. Energy & Environmental Science, 2(12):1231–1257, 2009.
- [45] Akihiko Kudo and Yugo Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews, 38(1):253–278, 2009.

Bibliografia

- [46] Vladimir I. Nikolaev, Sergey I. Stepanov, Alexey E. Romanov, and Vladislav E. Bougrov. 14 - gallium oxide. In Roberto Fornari, editor, Single Crystals of Electronic Materials, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, pages 487–521. Woodhead Publishing, 2019.
- [47] B R Tak, Sudheer Kumar, A K Kapoor, Danhao Wang, Xiaohang Li, Haiding Sun, and R Singh. Recent advances in the growth of gallium oxide thin films employing various growth techniques—a review. Journal of Physics D: Applied Physics, 54(45):453002, aug 2021.
- [48] Veaceslav Sprincean, Oleg Lupan, Iuliana Caraman, Dumitru Untila, Vasile Postica, Ala Cojocar, Anna Gapeeva, Leonid Palachi, Rainer Adeling, Ion Tiginyanu, and Mihail Caraman. Crystallinity and optical properties of β -ga₂o₃/ga₂s₃ layered structure obtained by thermal annealing of ga₂s₃ semiconductor. Materials Science in Semiconductor Processing, 121:105314, 2021.
- [49] S. Orozco, M. Rivero, E. Montiel, and J. Espino Valencia. Gallium oxides photocatalysts doped with fe ions for discoloration of rhodamine under uv and visible light. Frontiers in Environmental Science, 10, 2022.
- [50] Yu Quan, Dong Fang, Xueying Zhang, Suqin Liu, and Kelong Huang. Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method. Materials Chemistry and Physics, 121(1):142–146, 2010.
- [51] Jing-Jing Shan, Chen-Hui Li, Jia-Min Wu, Liu Jiang-An, and Yu-Sheng Shi. Shape-controlled synthesis of monodispersed beta-gallium oxide crystals by a simple precipitation technique. Ceramics International, 43(8):6430–6436, 2017.
- [52] Siddhartha Suman, Nagaraju Mukurala, and Ajay Kushwaha. Annealing induced surface restructuring in hydrothermally synthesized gallium oxide nano-cuboids. Journal of Crystal Growth, 554:125946, 2021.
- [53] Ivan Stijepovic, Ruzica Djenadic, Vladimir Srdic, and Markus Winterer. Chemical vapour synthesis of lanthanum gallium oxide nanoparticles. Journal of the European Ceramic Society, 35(13):3545–3552, 2015.
- [54] Facile synthesis of gallium oxide hydroxide by ultrasonic irradiation of molten gallium in water. Ultrasonics Sonochemistry, 26:340–344, 2015.
- [55] Lay Cheah, Rozana Osman, and P. Poopalan. Ga₂o₃ thin films by sol-gel method its optical properties. AIP Conference Proceedings, 2203(1):020028, 2020.
- [56] Kousar Parveen, Uzaira Rafique, Muhammad Javed, and Muthupandian Ashokumar. Ultrasound-assisted synthesis of gallium hybrids for environmental remediation application. Ultrasonics Sonochemistry, 49:222–232, 2018.
- [57] O.S. Venediktova, O.A. Bulavchenko, T.N. Afonassenko, P.G. Tsyrunikov, Z.S. Vinokurov, Yu.A. Chesalov, and S.V. Tsybulya. Synthesis and characterization of

Bibliografia

- mixed manganese-gallium oxides $\text{Mn}_3\text{Ga}_2\text{O}_8$ with the spinel structure. Journal of Alloys and Compounds, 725:496–503, 2017.
- [58] Feng Zhu, ZhongXue Yang, WeiMin Zhou, and YaFei Zhang. Annealing effects on the structural and optical properties of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanobelts synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 33(1):151–154, 2006.
- [59] Jubu Rex, Fong Yam, and Hwee Lim. The influence of deposition temperature on the structural, morphological and optical properties of micro-size structures of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Results in Physics, 14:102475, 2019.
- [60] Chinmay Deshmane, Jacek Jasinski, and Moises Carreon. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline mesoporous gallium oxide. Microporous and Mesoporous Materials, 130(1):97–102, 2010.
- [61] Chao Yuwen, Bingguo Liu, and Libo Zhang. Dielectric properties, structure and morphology during synthesis of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by microwave calcination of $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Ceramics International, 46(16, Part A):24923–24929, 2020.
- [62] Hisao Hidaka and Tohru Tsukamoto. 18 - Ga_2O_3 -photoassisted decomposition of insecticides. In Stephen Pearton, Fan Ren, and Michael Mastro, editors, Gallium Oxide, Metal Oxides, pages 419–437. Elsevier, 2019.
- [63] Qiaoqi Li, Yujie Zhang, Lili Zhang, Jun Xia, Xiaoyan Liu, Lei Hu, Fei Wang, Xiaozhong Chu, Pusu Zhao, Jingzhou Yin, and Dingfeng Yang. Enhanced activity of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by substitution with transition metal for CO_2 photoreduction under visible light irradiation. Catalysis Communications, 120:23–27, 2019.
- [64] Xu Zong and Can Li. 7 - photocatalytic water splitting on metal oxide-based semiconductor photocatalysts. In Jacques C. Védrine, editor, Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis, Metal Oxides, pages 355–399. Elsevier, 2018.
- [65] RS Dariani, A Esmaili, A Mortezaali, and S Dehghanpour. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO_2 nano-sized particles. Optik, 127(18):7143–7154, 2016.
- [66] Dong Ma, Juan Wu, Mengchun Gao, Yanjun Xin, Yuying Sun, and Tianjin Ma. Hydrothermal synthesis of an artificial z-scheme visible light photocatalytic system using reduced graphene oxide as the electron mediator. Chemical Engineering Journal, 313:1567–1576, 2017.
- [67] Dengyu Pan, Jinkai Jiao, Zhen Li, Yanting Guo, Chuanqi Feng, Yuan Liu, Liang Wang, and Minghong Wu. Efficient separation of electron–hole pairs in graphene quantum dots by TiO_2 heterojunctions for dye degradation. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3(10):2405–2413, 2015.

Bibliografía

- [68] Chieh-Yu Chu and Michael H Huang. Facet-dependent photocatalytic properties of Cu_2O crystals probed by using electron, hole and radical scavengers. Journal of materials chemistry A, 5(29):15116–15123, 2017.
- [69] Lingshu Meng, Zhenye Chen, Zhiyun Ma, Sha He, Yidong Hou, Hao-Hong Li, Rusheng Yuan, Xi-He Huang, Xuxu Wang, Xinchun Wang, et al. Gold plasmon-induced photocatalytic dehydrogenative coupling of methane to ethane on polar oxide surfaces. Energy & Environmental Science, 11(2):294–298, 2018.
- [70] Xuqiang Hao, Zhiliang Jin, Hao Yang, Gongxuan Lu, and Yingpu Bi. Peculiar synergetic effect of MoS_2 quantum dots and graphene on metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution. Applied Catalysis B: Environmental, 210:45–56, 2017.
- [71] Lei He, Mingxing Li, Hengxing Xu, and Bin Hu. Experimental studies on magnetization in the excited state by using the magnetic field effect of light scattering based on multi-layer graphene particles suspended in organic solvents. Nanoscale, 9(7):2563–2568, 2017.
- [72] Damia Barcelo and Maria Lopez. Contaminacion y calidad quimica del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Jornadas de presentacion de resultados: el estado ecologico de las masas de agua. Panel cientifico-tecnico de seguimiento de la politica de aguas, Sevilla, pages 1–27, 2008.
- [73] AKIRA FUJISHIMA and KENICHI HONDA.
- [74] Juan Rodriguez, Roberto Candal, José Solís, Walter Estrada, and MA Blesa. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Solar Safe Water, 9:135–152, 2005.
- [75] Akira Fujishima, Xintong Zhang, and Donald A Tryk. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. International journal of hydrogen energy, 32(14):2664–2672, 2007.
- [76] Xin Hong Tai, Chin Wei Lai, Joon Ching Juan, and Kian Mun Lee. Chapter 8 - nano-photocatalyst in photocatalytic oxidation processes. pages 151–165, 2020.
- [77] Ying Lu, Kun Zhao, Yahui Zhao, Suiyi Zhu, Xing Yuan, Mingxin Huo, Yu Zhang, and Yue Qiu. $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ nanojunction system: a uv-vis light responsive photocatalyst with high photocatalytic performance. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 481:252–260, 2015.
- [78] M Al-Mamun, S Kader, S Islam, and M Khan. Photocatalytic activity improvement and application of uv- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(5):103248, 2019.
- [79] Daiki Kitajima, Muneaki Yamamoto, Tetsuo Tanabe, and Tomoko Yoshida. Real time measurements of uv-vis diffuse reflectance of silver nanoparticles on gallium

Bibliografia

- oxide photocatalyst. *Catalysis Today*, 375:501–505, 2021. A breakthrough in catalysis toward efficiency and sustainable future-Selected papers from APCAT-8.
- [80] Mitra Gholami, Ahmad Jonidi-Jafari, Mahdi Farzadkia, Ali Esrafil, Kazem Godini, and Mehdi Shirzad-Siboni. Photocatalytic removal of bentazon by copper doped zinc oxide nanorods: Reaction pathways and toxicity studies. *Journal of Environmental Management*, 294:112962, 2021.
- [81] Bin Cheng and Edward Samulski. Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides in In_2O_3 and Ga_2O_3 . *J. Mater. Chem.*, 11:2901–2902, 2001.
- [82] Huiyu Yan, Yanrui Guo, Qinggong Song, and Yifei Chen. First-principles study on electronic structure and optical properties of Cu-doped beta- Ga_2O_3 . *Physica B: Condensed Matter*, 434:181–184, 2014.
- [83] S Stepanov, V Nikolaev, V Bougrov, and A Romanov. Gallium oxide: Properties and applications 498 a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 44:63–86, 2016.
- [84] Enas Amdeha, Radwa A. El-Salamony, and Ahmed Al-Sabagh. Enhancing the photocatalytic activity of Ga_2O_3 - TiO_2 nanocomposites using sonication amplitudes for the degradation of rhodamine B dye. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(2):e5336, 2020. e5336 AOC-19-0852.R1.
- [85] Michelle Navarrete, Sandra Cipagauta-Díaz, and Ricardo Gómez. $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ semiconductors free of noble metals for the photocatalytic hydrogen production in a water/methanol mixture. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(11):3457–3465, 2019.
- [86] Olawale Oloye, Joseph Fernando, Eric Waclawik, Dmitri Golberg, and Anthony O’Mullane. Galvanic replacement of liquid metal gallium with copper for the formation of photocatalytically active nanomaterials. *New J. Chem.*, 44:14979–14988, 2020.
- [87] E Baeissa and R Mohamed. Pt/ Ga_2O_3 - SiO_2 nanoparticles for efficient visible-light photocatalysis. *Ceramics International*, 40(1, Part A):841–847, 2014.
- [88] Qi Liu, Daoyou Guo, Kai Chen, Yuanli Su, Shunli Wang, Peigang Li, and Weihua Tan. Stabilizing the metastable gamma phase in Ga_2O_3 thin films by Cu doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 731:1225–1229, 2018.
- [89] Chaoqun Zhang, Fei Liao, Xiao Liang, Hengxiang Gong, Qiangand Liu, Ling Li, Xiaofang Qin, Xuan Huang, and Chunjuan Huang. Electronic transport properties in metal doped beta- Ga_2O_3 : A first principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 562:124–130, 2019.

Bibliografia

- [90] I.M. Sebastine and R.J. Wakeman. Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the uk. Process Safety and Environmental Protection, 81(4):229–235, 2003.
- [91] J. C. McCrae, E. E. Morrison, I. M. MacIntyre, J. W. Dear, and D. J. Webb. Long-term adverse effects of paracetamol – a review. British Journal of Clinical Pharmacology, 84(10):2218–2230, 2018.
- [92] Pfizer. Anadin paracetamol tablets, 2020.
- [93] Wulan Koagouw, Zainal Arifin, George W.J. Olivier, and Corina Ciocan. High concentrations of paracetamol in effluent dominated waters of jakarta bay, indonesia. Marine Pollution Bulletin, 169:112558, 2021.
- [94] Aleksandar Lolić, Paula Paíga, Lúcia H.M.L.M. Santos, Sandra Ramos, Manuela Correia, and Cristina Delerue-Matos. Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of north of portugal: Occurrence and environmental risk. Science of The Total Environment, 508:240–250, 2015.
- [95] Camilo D. Seabra Pereira, Luciane A. Maranhão, Fernando S. Cortez, Fabio H. Pusceddu, Aldo R. Santos, Daniel A. Ribeiro, Augusto Cesar, and Luciana L. Guimarães. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a brazilian coastal zone. Science of The Total Environment, 548-549:148–154, 2016.
- [96] Koagouw Wulan, Nicolas A. Stewart, and Ciocan Corina. Long-term exposure of marine mussels to paracetamol: is time a healer or a killer? Environmental Science and Pollution Research, 2021.
- [97] K Girija, S Thirumalairajan, Astam K Patra, D Mangalaraj, N Ponpandian, and C Viswanathan. Organic additives assisted synthesis of mesoporous $\beta - ga_2o_3$ nanostructures for photocatalytic dye degradation. Semiconductor Science and Technology, 28(3):035015, feb 2013.
- [98] L. Sivananda Reddy, Yeong Hwan Ko, and Jae Su Yu. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of $\beta - ga_2o_3$ nanorods. Nanoscale Research Letters, 10, 2015.
- [99] Erwei Huang, Juxia Li, Guangjun Wu, Weili Dai, Naijia Guan, and Landong Li. A simple synthesis of ga_2o_3 and gan nanocrystals. RSC Adv., 7:47898–47903, 2017.
- [100] Aditya Sharma, Mayora Varshney, Himani Saraswat, Surekha Chaudhary, Jai Parkash, Hyun-Joon Shin, Keun-Hwa Chae, and Sung-Ok Won. Nano-structured phases of gallium oxide (ga_2o_3 , $\alpha - ga_2o_3$, $\beta - ga_2o_3$, $\gamma - ga_2o_3$, $\delta - ga_2o_3$, and $\varepsilon - ga_2o_3$): fabrication, structural, and electronic structure investigations. International Nano Letters, 10, 2020.

Bibliografía

- [101] D. Y. Guo, Y. P. Qian, Y. L. Su, H. Z. Shi, P. G. Li, J. T. Wu, S. L. Wang, C. Cui, and W. H. Tang. Evidence for the bias-driven migration of oxygen vacancies in amorphous non-stoichiometric gallium oxide. AIP Advances, 7(6):065312, 2017.
- [102] Xiaolong Wang, Ruge Quhe, Yusong Zhi, Zeng Liu, Yuanqi Huang, Xianqi Dai, Yanan Tang, Zhenping Wu, and Weihua Tang. The electronic structure and magnetic property of the mn doped β -ga₂o₃. Superlattices and Microstructures, 125:330–337, 2019.