



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Desarrollo de nanocompuestos a base de  
CuS/TiO<sub>2</sub> con propiedades adsorptivas y  
fotocatalíticas**

Tesis que presenta

**Eva Montserrat Barrera Rendón**

Para obtener el grado de

**Doctora en Nanociencias y Materiales**

**Directores de la Tesis:**

**Dr. Vicente Rodríguez González**

**Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro**

San Luis Potosí, S.L.P., Febrero de 2023



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Desarrollo de nanocompuestos a base de CuS/TiO<sub>2</sub> con propiedades adsorptivas y fotocatalíticas**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Eva Montserrat Barrera Rendón** y aprobada el **03 de marzo de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

---

**Dr. Vicente Rodríguez González**

Director de la tesis

---

**Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro**

Co-Director de la tesis

---

**Dr. Haret Rosu Barbus**

Miembro del Comité Tutorial

---

**Dr. Jorge Roberto Oliva**

Miembro del Comité Tutorial



## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Síntesis de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea (LANOCAT) de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, No. 663749) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Las caracterizaciones de Difracción de Rayos X, Raman y Microscopia Electrónica de Barrido de los materiales obtenidos durante la tesis fueron realizadas en Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)

# Acta de Examen

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

## Dedicatorias

Dedico esta tesis a mi hermosa familia, específicamente a mis padres: Eva Rosario Rendón Romero y Juan Armando Barrera Reyes, que siempre han estado en los buenos y malos momentos de mi vida, incluso siguen apoyándome en estos locos y aventurados sueños.

A mi pareja de vida, Benjamín Portillo Rodríguez, porque desde el inicio me ha apoyado y acompañado en esta hazaña, sobre todo que me ama y respeta mi trabajo. Aprendemos y lloramos juntos, siempre juntos.

A mí misma, por concluir una nueva etapa y enseñanza de vida. Por no dejarme intimidar ni darme por vencida y siempre saliendo adelante.

## Agradecimientos

Primeramente, agradezco a Benjamín Portillo Rodríguez, la vida lo puso en mi camino para ser mejor persona cada día, te amo de aquí hasta el próximo fin del mundo.

Agradezco a mis padres (Eva Rosario Rendón Romero y Juan Armando Barrera Reyes) y hermano (Jorge Israel Barrera Rendón), que son mi inspiración y el ejemplo de constancia y dedicación.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio: Verónica, Blanca, Nayeli, Angélica, Domingo, Hugo. A mis compañeros de la división: Ángel, Mauricio, Erick y Cesar. Siempre fue divertido estar con ustedes. Ojalá no sea un hasta luego sino un hasta pronto.

Agradezco a los Doctores: Sinhué López Moreno, Jesús Israel Morales Jiménez, Vladimir Alonso Escobar Barrios e Ignacio Guadalupe Becerril Juárez por siempre estar disponibles ante mis dudas en sus respectivas materias.

Agradezco al IPICYT por darme la oportunidad de estudiar en sus instalaciones, a los miembros de mi comité tutorial, sobre todo al Dr. Sergio Obregón que gracias a su constante apoyo se logró concluir este proyecto.

Agradezco a los técnicos del LINAN: M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez, Dr. Héctor Silva Pereyra, M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y la Dra. Gladis Labrada Delgado, que realizaron los análisis de mis muestras.

Agradezco al técnico del IICO: M. en C. Benjamín Portillo Rodríguez, por el análisis en el Microscopio de Fuerza Atómica.

Agradezco a Dios y a la vida, que al final de cada experiencia, siempre salgo airosa.

## Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos Institucionales .....	iii
Acta de Examen .....	iv
Dedicatorias .....	v
Agradecimientos.....	vi
Índice de Tablas .....	ix
Índice de Figuras.....	x
Anexos .....	xiii
Abreviaturas .....	xv
Glosario .....	xvi
Resumen.....	xvii
Abstract .....	xviii
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	19
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	19
<b>ANTECEDENTES</b> .....	22
1.1 EL AGUA.....	22
1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA.....	24
1.3 CONTAMINACIÓN POR CROMO VI .....	25
1.4 ADSORCIÓN.....	28
1.5 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs) .....	30
1.5.1 FOTOCATÁLISIS .....	30
1.6 NANOMATERIALES .....	34
1.7 MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	35
1.8 SULFURO DE COBRE (CuS).....	37
1.9 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> ).....	39
1.10 DOPADO Y HETEROESTRUCTURAS .....	40
<b>1.11 HIPÓTESIS</b> .....	44
<b>1.12 JUSTIFICACIÓN</b> .....	44
<b>1.13 OBJETIVO</b> .....	44
<b>1.14 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	44
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	45
<b>PARTE EXPERIMENTAL EN MEDIO ACUOSO</b> .....	45

2.1 Reactivos y equipos empleados.....	45
2.2 Obtención de TiO <sub>2</sub> .....	46
2.3 Obtención de TiO <sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS en agua como medio acuoso.....	46
2.4 Adsorción y reducción fotocatalítica de iones Cr (VI) .....	47
2.9 Caracterización de las muestras .....	48
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>49</b>
<b>RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
<b>3.1 RESULTADOS DE SÍNTESIS HIDROTERMAL ASISTIDO CON MICROONDAS</b> ..	<b>49</b>
<b>3.2 RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES DE LOS MATERIALES EN MEDIO ACUOSO</b> .....	<b>50</b>
3.2.1 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).....	50
3.2.2 Resultados de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (EITF)	53
3.2.3 Resultados de Espectroscopia RAMAN .....	55
3.2.4 Resultados de Espectroscopia UV-vis .....	56
3.2.5 Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) .....	58
3.2.6 Resultados de Adsorción Física de Nitrógeno.....	62
3.2.7 Resultados de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (EEA-PAI) .....	64
3.2.8 Resultados de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) .....	65
<b>3.3 RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Cr (VI)</b> .....	<b>69</b>
3.3.1 Resultados Iniciales de Adsorción y Reducción Fotocatalítica de Cr (VI).....	69
3.3.2 Resultados de Adsorción y Reducción Fotocatalítica de Cr (VI) a concentraciones de Cr (VI) de 5, 20 y 30 mg/L .....	70
3.3.3 Resultados de las Isotermas de Adsorción de Cr (VI) a concentraciones de 5, 20 y 30 mg/L .....	72
3.3.4 Análisis de las Cinéticas de Adsorción de Cr (VI) .....	78
3.3.5 Análisis del pH en la Adsorción de Cr (VI) .....	81
3.3.6 Efecto de diferentes concentraciones de 1 CuS .....	83
3.3.7 Mecanismo propuesto de adsorción y foto reducción de Cr (VI) a (III).....	84
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>86</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>128</b>



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Metales y metaloides en San Luis Potosí [36]. .....	25
<b>Tabla 2.</b> Resumen de características de materiales capaces de adsorber metales pesados []. .....	29
<b>Tabla 3.</b> Resultados de tamaño de cristal de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS en medio acuoso .....	53
<b>Tabla 4.</b> Resultados de banda prohibida de TiO <sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS por medio del diagrama de Tauc. ....	58
<b>Tabla 5.</b> Resultados de análisis EDS de los materiales TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS .....	61
<b>Tabla 6.</b> Resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro por fisisorción de N <sub>2</sub> en las muestras TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS....	64
<b>Tabla 7.</b> Resultados de análisis EEA de las muestras de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS .....	65
<b>Tabla 8.</b> Resultados de las isothermas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de los materiales TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS con modelos Langmuir y Freundlich. ....	75
<b>Tabla 9.</b> Resultados de las isothermas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de los materiales TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS con los modelos Temkin y Jovanovich .....	77
<b>Tabla 10.</b> Resultados de cinéticas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS. ....	80
<b>Tabla 11.</b> Comparativo de diferentes materiales adsorbentes para la remoción de Cr (VI). .....	80

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Conformación del agua en el mundo [2].	22
<b>Figura 2.</b> Valores medios anuales de los componentes del ciclo hidrológico en México, 2017 [31].	23
<b>Figura 3.</b> Clasificación del REPDA, distribución concesionada [35].	23
<b>Figura 4.</b> Límite máximo permisible de cromo según NOM-001-SEMARNAT-2021 [41].	27
<b>Figura 5.</b> a) Mecanismo de adsorción, b) formación de monocapa y c) formación de multicapa [56].	29
<b>Figura 6.</b> Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor [64].	32
<b>Figura 7.</b> Rutas de síntesis de nanopartículas [81].	35
<b>Figura 8.</b> Estructura cristalina hexagonal tipo Covelita del CuS.	38
<b>Figura 9.</b> Fases cristalinas de $Cu_xS_y$ [96].	39
<b>Figura 10.</b> Fases cristalinas del $TiO_2$ , a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [105].	40
<b>Figura 11.</b> Tipos de heterounión [117].	41
<b>Figura 12.</b> Gráfica de potenciales de oxidación de la estructura de $CuS/TiO_2$ .	43
<b>Figura 13.</b> Obtención de la estructura $TiO_2$ dopado con Cu y decorado con CuS en medio acuoso.	45
<b>Figura 14.</b> Síntesis de CuS antes de meter al reactor de microondas; a) $t=0min$ , b) $t=1 min$ , c) $t=6 min$ , d) $t=18 min$ , e) $t=30 min$ , f) $t=1 h$ , g) cuando se le agrega calor, h) final de síntesis hidrotérmal asistido con microondas.	49
<b>Figura 15.</b> Resultado de síntesis hidrotérmal asistido con microondas de los materiales $TiO_2$ y $TiO_2$ sintetizados con 0.5, 1 y 3% de CuS.	50
<b>Figura 16.</b> a) Difractogramas de las muestras $TiO_2$ dopados con Cu y decorados con CuS en medio acuoso; b) Aumento de los planos (101) y (121).	51
<b>Figura 17.</b> Modelo de super celda de $2x2x1$ de la fase anatasa, donde a) y b) son sitios sustitucionales de N y Cu, respectivamente, y la c) son sitios intersticiales de Cu. Las esferas rojas y grises representan, al O y Ti, respectivamente [131].	52

<b>Figura 18.</b> Resultados de EITF de las muestras de TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS .....	54
<b>Figura 19.</b> a) Resultados de RAMAN de las muestras de TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS; b) Aumento en las bandas 146 y 199 cm <sup>-1</sup> . .....	56
<b>Figura 20.</b> Resultados de UV-vis de los materiales TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS, a) Absorbancia y, b) Banda prohibida. ....	57
<b>Figura 21.</b> Imágenes de MEB del compuesto TiO <sub>2</sub> , a) 25,000X electrones retro dispersados y b) 200,000X electrones secundarios. ....	59
<b>Figura 22.</b> Imágenes de MEB de TiO <sub>2</sub> dopadas con: a) y b) 0.5 CuS a 25,000X y 200,000X; c) y d) 1 CuS a 25,000X y 250,000X; e) y f) 3 CuS a 25,000X y 250,000X. ....	60
<b>Figura 23.</b> Resultados de adsorción física de N <sub>2</sub> de los materiales de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS.....	63
<b>Figura 24.</b> Imágenes de MFA de TiO <sub>2</sub> a) 2D a 200 nm y b) topografía 3D enmarcando el poro en forma de botella. ....	66
<b>Figura 25.</b> Imágenes de MFA de TiO <sub>2</sub> dopado con 0.5 CuS, a) 2D a 200 nm y b) topografía 3D; 1 CuS, c) 2D a 200 nm y d) topografía 3D; 3 CuS, e) 2D a 200 nm y f) topografía 3D. ....	68
<b>Figura 26.</b> Resultados de adsorción y reducción fotocatalítica de Cr (VI) usando los materiales de TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS en condiciones de: [Cr (VI)=10 ppm, polvo=1 mg/L, pH=6]. ....	70
<b>Figura 28.</b> Isotermas de Adsorción de los materiales TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS: a) Isotermas de Langmuir, y b) Isotermas de Freundlich .....	74
<b>Figura 29.</b> Gráficas de los modelos a) Temkin, y b) Jovanovich en la adsorción de Cr (VI). ....	76
<b>Figura 30.</b> Representación esquemática de los procesos de adsorción con base en distintos modelos de adsorción.....	77
<b>Figura 31.</b> Cinéticas de adsorción de los materiales TiO <sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS, a) Cinética de primer orden, y b) Cinética de segundo orden.....	78

<b>Figura 32.</b> Diferencia entre fisisorción y químisorción [172]. .....	79
<b>Figura 33.</b> Resultados de la adsorción y foto reducción de Cr (VI) a diferentes valores de pH del material: a) TiO <sub>2</sub> dopado con 1 CuS y, b) TiO <sub>2</sub> .....	82
<b>Figura 34.</b> Punto isoeléctrico del TiO <sub>2</sub> y CuS [191,192]. .....	83
<b>Figura 35.</b> Resultados de cambio de concentración de TiO <sub>2</sub> dopado con 1 CuS bajo las condiciones de: pH=6, [Cr (VI)=10 mg/mL] .....	84
<b>Figura 36.</b> Mecanismo de adsorción de Cr (VI) y foto reducción a Cr (III). .....	86

# Anexos

TÍTULO	Página
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL EN MEDIO ÁCIDO ACÉTICO.....</b>	88
4.1 Reactivos y equipos empleados.....	88
4.2 Obtención de TiO <sub>2</sub> .....	89
4.3 Obtención de TiO <sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS en medio de ácido acético (AA=Ácido Acético).....	89
<b>RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN MEDIO ÁCIDO ACÉTICO.....</b>	90
4.4 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX).....	90
4.5 Resultados de Infrarrojo por Transformada de Fourier (EITF).....	92
4.6 Resultados de RAMAN.....	93
4.7 Resultados de Espectroscopia UV-vis.....	94
4.8 Resultados de Fisisorción por N <sub>2</sub> .....	96
4.9 Resultados de aplicaciones.....	97
4.91 Resultados de Foto-inactivación de <i>Cándida albicans</i> .....	98
4.91.1 Reactivos y equipos empleados.....	98
4.91.2 Foto-deposición de 1 AACuS-Ag.....	99
4.91.3 Foto-inactivación de <i>CÁNDIDA ALBICANS</i> .....	99
4.91.4 Preparación del material a estudiar.....	100
4.91.5 Ajuste del inóculo.....	101
4.91.6 Inicio de foto-inactivación.....	102
4.91.7 RESULTADOS DE FOTO INACTIVACIÓN DE <i>C. ALBICANS</i> USANDO TiO <sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS-Ag.....	103
4.92 Resultados de Producción de H <sub>2</sub> .....	105
4.92.1 Reactivos.....	105
4.92.2 Metodología.....	105
4.92.3 Resultados.....	106
4.93 Resultados de Degradación azul de bromofenol.....	107

4.93.1 METODOLOGÍA.....	107
4.93.2 RESULTADOS DE UV-vis DE LA PELÍCULA DE 3 AACuS....	108
4.93.3 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE 3 AACuS EN LUZ VISIBLE.....	109
4.93.4 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE LAS PELÍCULAS 3 AACuS EN LUZ UV.....	111
4.93.5 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL POLVO 3 AACuS EN LUZ UV.....	111
4.94 Resultados de Foto reducción de Cr (VI) a (III).....	114
4.94.1 METODOLOGÍA.....	114
4.94.2 RESULTADOS DE FOTO REDUCCIÓN DE Cr VI A III.....	114
4.10 Reacciones De Síntesis.....	119
4.11 Resultados De CuS: Difracción De Rayos X.....	119
4.12 Resultados De CuS: Espectroscopia De Infrarrojo Por Transformada De Fourier.....	120
4.13 Resultados De CuS: Espectroscopia Raman.....	121
4.14 Resultados De CuS: Espectroscopia UV-vis.....	122
4.15 Resultados De CuS: Microscopia Electrónica De Barrido.....	123
4.16 Resultados De CuS: Microscopia De Fuerza Atómica.....	125
4.17 Primer Artículo De CuS/TiO <sub>2</sub> Sintetizado En Medio Acuoso.....	127
4.18 Segundo Artículo De CuS/TiO <sub>2</sub> Sintetizado En Medio Acuoso.....	127

## Abreviaturas

- BC: Banda de conducción
- CF: Coliformes Fecales.
- Cr (VI): Cromo hexavalente
- Cr (III): Cromo trivalente
- CuNO<sub>3</sub>: Nitrato de cobre
- CuS: Sulfuro de cobre II
- Cu<sub>2</sub>S: Sulfuro de cobre I
- DBO<sub>5</sub>: Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días.
- DQO: Demanda Química de Oxígeno
- Eg: Banda prohibida
- EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.
- FDA: Agencia de Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos.
- Hg: Mercurio.
- INECC: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático
- INTERAPAS: Organismo Intermunicipal Metropolitano de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento.
- K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Dicromato de potasio
- LGEEPA: Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente.
- MH: Síntesis hidrotermal asistido con microondas.
- OMS: Organización Mundial de la Salud.
- OSHA: Administración de Salud y Seguridad Ocupacional
- PAOs: Procesos Avanzados de Oxidación.
- REPDA: Registro Público de Derechos de Agua.
- SST: Sólidos Suspendidos Totales
- TiO<sub>2</sub>: Dióxido de titanio
- TTIP: Tetraisopropóxido de titanio
- BV: Banda de valencia

## Glosario

-Fotocatálisis: “Es el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo radiación ultravioleta (100-400 nm), visible (400-780 nm) o infrarroja (780-20000 nm), en presencia de un fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de reactivos en una reacción”.

-Fotocatalizadores: “Son materiales que absorben radiaciones como la ultravioleta, visible o infrarroja, llevando a cabo transformaciones químicas de los reactivos en una reacción”.

-PAOs: “Tratamientos terciarios que están fundamentados en la generación de especies oxidantes y se basan en la degradación de contaminantes químicos”.

-Semiconductores: “Sólidos cristalinos intermedios en la conductividad eléctrica entre un conductor y un aislante”.



## Resumen

La degradación ambiental ha aumentado debido a las actividades antropogénicas provocando contaminación en el agua, encontrándose iones de metales pesados como  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$  y  $Cr^{6+}$ , éste último representa un peligro a la salud acuática y al ser humano, debido a que causa enfermedades como dermatitis por contacto. Varias opciones de remediación se han propuesto para resolver este problema, sin embargo, el más atractivo es la adsorción, debido a que es un método de fácil aplicación, así como eficiente; aunado a la adsorción se encuentra la reducción fotocatalítica, la cual favorece la reducción química de iones metálicos a especies menos nocivas para el ser humano. Para intentar solucionar el problema de contaminación, en esta tesis se reporta el uso de materiales dopados con  $Cu^{2+}$ , junto con la “decoración” de  $CuS$  sobre  $TiO_2$  sintetizados en medio acuoso y en medio de ácido acético, variando la concentración de  $CuS$  (0.5, 1 y 3 %P/P), obtenidos por medio de síntesis hidrotermal asistido con microondas. La caracterización se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Ultravioleta–Visible (UV-vis), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Adsorción Física de Nitrógeno y Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Además, los materiales sintetizados en medio acuoso se aplicaron en la adsorción de iones de  $Cr(VI)$  y la reducción fotocatalítica a  $Cr(III)$ . Los resultados indicaron que el material con el 1% de  $CuS$  fue el que tuvo mejores resultados con 78% adsorción y 10% de foto reducción a condiciones de  $pH=6$ , 10 mg/L de cromo y 0.01 g/mL de material, lo que lo convierte en un buen candidato para aplicaciones de remediación ambiental.

## Abstract

Because of anthropogenic activities, especially those related to industrial development, environmental degradation has constantly increased along the years. Among the most dangerous contaminants are those due to heavy metal ions, such as  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ , and  $\text{Cr}^{6+}$ , affecting many natural water properties. For instance, the latter ion,  $\text{Cr}^{6+}$ , occurs in dangerous concentrations in all aquatic media of San Luis Potosí, causing strong health stress for both ecosystems and people. Several remediation options have been proposed to solve this problem. However, the most attractive probe is adsorption because it is of simple usage and efficient. It can also be coupled with adsorption, as well as with photocatalytic reductions of the heavy metal ions, which lead to less harmful species for humans. In this thesis document, we use the microwave-assisted hydrothermal synthesis to obtain  $\text{Cu}^{2+}$ -doped materials together with the "decoration" of CuS on  $\text{TiO}_2$  synthesized in aqueous and acetic acid media by varying the concentration of CuS (0.5, 1, and 3%W). Characterization of CuS/ $\text{TiO}_2$  composites was performed by means of X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV-vis), Scanning Electron Microscopy (SEM), Physical Nitrogen Adsorption, and Atomic Force Microscopy (AFM). Furthermore, these materials synthesized in an aqueous medium were applied in the synergistic adsorption of  $\text{Cr}^{6+}$  ions and the photocatalytic reduction to  $\text{Cr}^{3+}$ . Our results show that the material with 1% CuS is the one with the best results, namely 78% adsorption and 10% photoreduction at pH=6 conditions, 10 mg/L of  $\text{Cr}^{6+}$ , and 0.01 g/mL of the synthesized material. At this scale, these estimations make it a great candidate for application to environmental remediation applications.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

Aproximadamente desde los años 90 la contaminación del agua ha aumentado, esto debido en parte a que los centros de población e industria vierten directamente el 62% y 84%, respectivamente, de sus aguas crudas en los afluentes de agua [1]. Sumado a esto, en México, el monitoreo de control ambiental es insuficiente y escaso, lo que repercute en las condiciones ambientales, de salud de la pública y lo que conlleva a enfermedades gastrointestinales y cutáneas [1,2]. Un ejemplo de los contaminantes que afectan a la población es el metal de transición cromo (Cr), ya que causa diversas enfermedades neurotóxicas y dermatológicas [3] debido a su estado de oxidación hexavalente (VI), el cual es conocido por ser un agente oxidante fuerte que se puede reducir a Cr (III) en medio acuoso [4,5].

En la actualidad se han incrementado los estudios de nanomateriales con propiedades de adsorción y/o fotocatalíticas, debido a la persistencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos a ser eliminados [6], por ejemplo: a) procesos convencionales como: coagulación, filtración, adsorción [7], ésta última se refiere a la adherencia de una sustancia sobre la superficie de otra fase líquida o sólida [8]; y b) la fotocatalisis, la cual se basa en la irradiación de un material semiconductor de igual o mayor energía que su banda prohibida para su activación [9].

Algunos de los materiales que presentan propiedades de adsorción y fotocatalíticas son CuS y TiO<sub>2</sub>, que también se les conoce como semiconductores (sólidos cristalinos con conductividad eléctrica entre un conductor y un aislante) [10,11]. El sulfuro de cobre (CuS) es un semiconductor tipo p, con estructura hexagonal tipo covelita y una banda prohibida de 1.89-2.89 eV [12]; el cual cuenta con propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas para aplicaciones en la foto degradación de contaminantes, monitoreo de protección ocular y detección de ADN [13]. El TiO<sub>2</sub> es

un semiconductor tipo n, con banda prohibida  $\sim 3.2$  eV y existe en tres formas cristalográficas: anatasa, rutilo y brookita [14,15]. Sin embargo, la fase metaestable es la anatasa que se propone como el polimorfo más eficiente para diferentes aplicaciones como celdas solares [16], adsorción de contaminantes [17] y fotocatalisis [18].

Para la obtención de estos materiales, podemos encontrar la síntesis hidrotermal y solvotermal. El método hidrotermal utiliza el agua como disolvente en un sistema cerrado a una determinada temperatura y presión para el crecimiento de nanomateriales. Cuando el calentamiento del sistema se realiza por microondas, éste se basa en el principio de las ondas electromagnéticas entre la radiación infrarroja y las ondas de radio [19]. La realización de una reacción química en solventes líquidos diferentes al agua en un sistema cerrado se conoce como proceso solvotérmico o solvotermal [20]. Entre los materiales obtenidos con éxito por hidrotermal asistido con microondas (MH), destacan nanoestructuras inorgánicas, estructuras zeolíticas, etc., sin embargo, también se pueden obtener nanopartículas de CuS y TiO<sub>2</sub> [21,22,23,24,25,26].

En la actualidad se busca que estas nanoestructuras tengan función de fotocatalizadores efectivos para la separación de los electrones foto inducidos, por lo que se modifica su estructura por medio del dopado o la modificación de la superficie del material, sin embargo, la recombinación de los pares electrón-hueco siguen siendo un problema (sucede cuando el electrón excitado de la banda de conducción regresa a banda de valencia). Por lo que el interés se ha tornado hacia la combinación de varios semiconductores, es decir, en la obtención de una heterounión [27,28], la cual cuenta con beneficios como: en la interfaz de la heterounión las cargas fotogeneradas migran de un material a otro y la separación de carga foto excitada mejora [29].

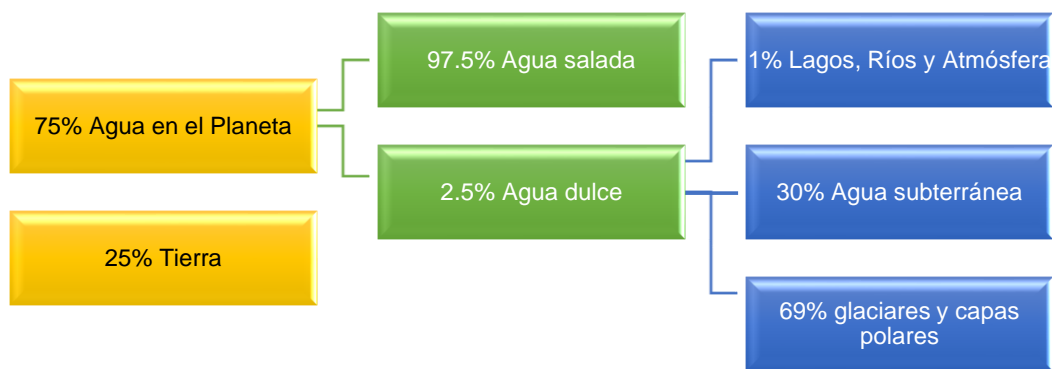
Razón por lo que en este trabajo se pretende obtener la estructura de CuS/TiO<sub>2</sub>, de acuerdo con lo reportado en la literatura, este proyecto es viable para su obtención

por medio de hidrotérmal asistido con microondas (MH) y su posterior evaluación en procesos simultáneos de adsorción y foto reducción de contaminantes metálicos como el Cr (VI).

## ANTECEDENTES

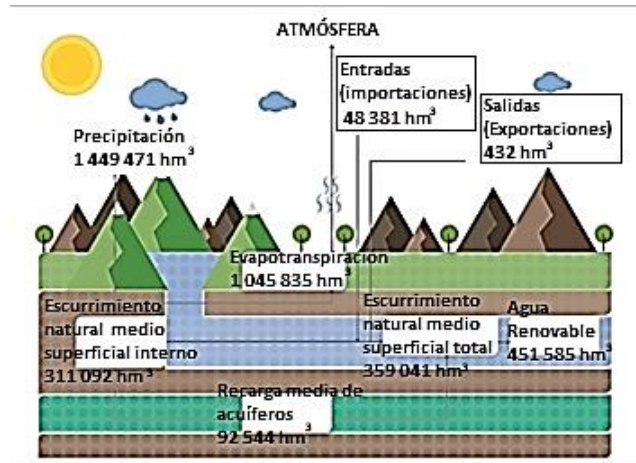
### 1.1 EL AGUA

La superficie de nuestro planeta se conforma por el 75% de agua y el 25% de tierra, la manera en la que se distribuye se muestra en la Figura 1. De los 8,000 millones de personas aproximadamente que vivimos el Planeta Tierra, el 11% de la población no tiene acceso al agua potable. En México somos 126,014,024 habitantes, ocupamos el 11° lugar de los países más poblados, de los cuales el 10% carece de agua potable y el 43% no tiene instalaciones sanitarias mínimas; 102 de los 653 acuíferos del país están sobreexplotados [2,30].



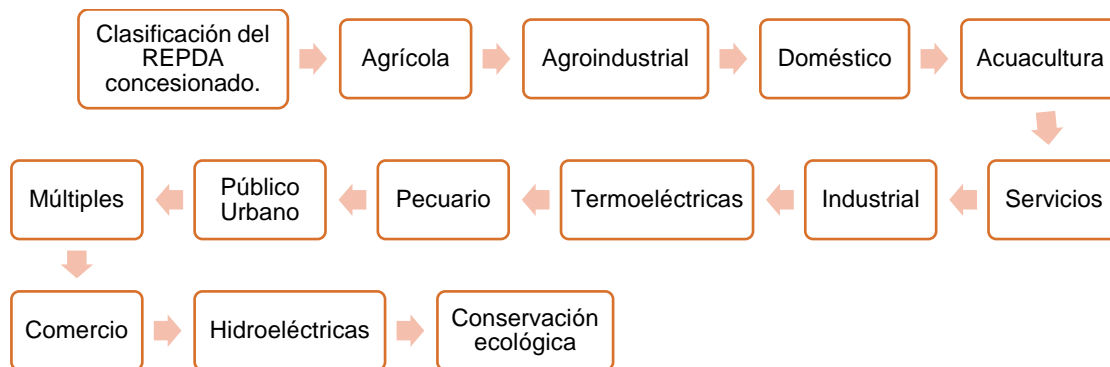
**Figura 1.** Conformación del agua en el mundo [2].

Cada año, México capta alrededor de 1'449,471 millones de metros cúbicos de agua proveniente de la lluvia. De esta agua, se calcula aproximadamente que el 72.1% sufre una evapotranspiración y a su vez retorna a la atmósfera, el 21.4% llega a ríos o arroyos, y el 6.5% sobrante se penetra hasta el subsuelo llenando los mantos acuíferos. Cabe mencionar que el país registra 446,777 millones de metros cúbicos de agua dulce al año (Figura 2) [31].



**Figura 2.** Valores medios anuales de los componentes del ciclo hidrológico en México, 2017 [31].

El Organismo Intermunicipal Metropolitano de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento (INTERAPAS), es el responsable de prestar los servicios a 2'717,820 habitantes de la Zona Metropolitana de San Luis Potosí, Soledad de Graciano Sánchez y Cerro de San Pedro [32]. Las diversas formas en las que el agua es empleada en San Luis Potosí se clasifican de acuerdo con el Registro Público de Derechos de Agua (REPDA) (Figura 3) [33]:



**Figura 3.** Clasificación del REPDA, distribución concesionada [33].

Debido a la distribución y usos del agua sumado a la creciente población, el desarrollo económico, diversidad en los estándares de consumo, industria, etc., son consecuencia de la demanda mundial de agua y se estima que seguirá creciendo de manera significativa en las dos próximas décadas dando lugar a cambios

climatológicos en San Luis Potosí, a nivel nacional y en todo el mundo como consecuencia principalmente la contaminación.

## 1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

La contaminación actual de las aguas existentes es en parte a que los centros de población y la industria vierten el 62% y 84%, respectivamente, de sus aguas crudas. Cientos de productos químicos hechos por el hombre afectan también a la calidad del agua. Por lo que, debido al mal manejo de su distribución y al gobierno, se tiene contemplado que los picos máximos de exposición a contaminantes se registren en los países con ingresos bajos y medios, debido principalmente a un aumento exponencial demográfico, económico y sobre todo a la ausencia de sistemas de gestión de aguas residuales [¡Error! Marcador no definido.].

La calidad del agua se determina mediante la caracterización física y química de muestras de agua comparándolo con sus normas y estándares de calidad, de acuerdo con el uso que se requiera; por ejemplo: el consumo humano o el ambiente, y en su caso, los eventuales procesos de purificación requeridos para la remoción de elementos indeseables o riesgosos. El deterioro de la calidad del agua ocurre de dos maneras: por procesos naturales o antropogénicos. La evaluación de la calidad del agua se lleva a cabo con base en cuatro indicadores: Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días ( $DBO_5$ ), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Coliformes Fecales (CF) [3].

En 2020 se contaba con 2,872 sitios de monitoreo de la calidad del agua operados por la Conagua en todo el país [34]. Se tiene reportado que parte de la contaminación del agua es debido a metales pesados. Estos metales pesados provenientes de la industria metalmecánica, minería y de tenerías, entre otros, son tóxicos y dañinos para la salud acuática y humana. Los estados que presentan mayor contaminación por iones metálicos son: Baja California Sur, Campeche,



## ANTECEDENTES

Coahuila, Estado de México, Oaxaca, Yucatán y Veracruz, con valores mayores a 0.05 mg/L para el caso de Cromo [35].

Para el estado de San Luis Potosí, aunque cuenta con agua potable aceptable dentro de sus lagos y ríos, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) [36] realizó un estudio de la determinación de metales y metaloides, el muestreo se realizó durante un periodo de 24 horas donde expone que hay contaminación por metales pesados, listados en la Tabla 1, en el estado de San Luis Potosí.

**Tabla 1.** Metales y metaloides en San Luis Potosí [36].

Compuesto	Concentración (ng/m <sup>3</sup> )			
	1er periodo*	2do periodo*	3er periodo*	Promedio
<b>Vanadio (V)</b>	0.70	2.79	1.84	1.78
<b>Cromo (Cr)</b>	4.55	<0.39	<0.39	1.78
<b>Cobalto (Co)</b>	<0.33	<0.39	<0.39	<0.37
<b>Níquel (Ni)</b>	2.57	0.82	0.58	1.32
<b>Arsénico (As)</b>	0.35	0.52	1.06	0.64
<b>Selenio (Se)</b>	0.74	1.01	2.59	1.45
<b>Molibdeno (Mo)</b>	<0.33	<0.39	<0.39	<0.37
<b>Plata (Ag)</b>	<0.33	<0.39	<0.39	<0.37
<b>Cadmio (Cd)</b>	<0.33	0.56	1.25	0.71
<b>Cobre (Cu)</b>	7.10	17.76	12.39	12.41
<b>Titanio (Ti)</b>	9.23	9.25	22.04	13.50
<b>Manganeso (Mn)</b>	7.97	8.78	17.85	11.53
<b>Berilio (Be)</b>	<0.33	<0.39	<0.39	<0.37
<b>Antimonio (Sb)</b>	3.87	15.58	6.09	8.51
<b>Mercurio (Hg)</b>	0.04	0.13	0.34	0.17

\*Periodos de 24 h.

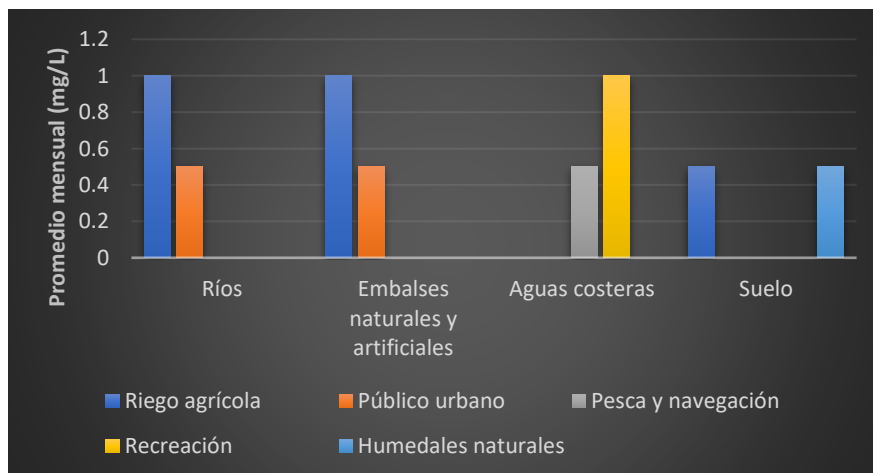
### 1.3 CONTAMINACIÓN POR CROMO VI

La LGEEPA [37], define a la “contaminación” como “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause

desequilibrio ecológico”; y “contaminante” a “toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural”.

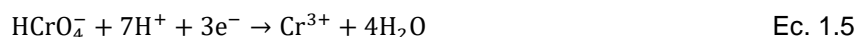
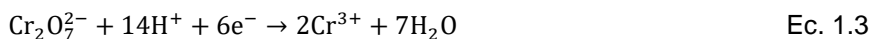
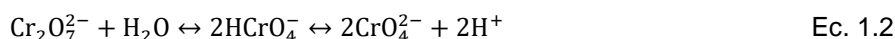
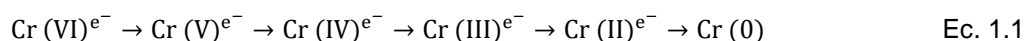
La actividad industrial es la que más contamina en el mundo debido a sus diferentes residuos, dentro de los contaminantes que actualmente causa más peligro es el Cr (VI) que se usa en pinturas, galvanoplastia, curtido e inhibidor de corrosión de metales, entre otras. Se tiene registrado que el cromo hexavalente Cr (VI) es altamente peligroso para los seres humanos y otros organismos vivos, ya que es altamente soluble y tóxico, además es un oxidante químico relativamente fuerte y podría reaccionar con las enzimas del cuerpo o los sistemas biológicos [38], asimismo se considera carcinógeno, teratógeno y mutágeno para animales y seres humanos [39].

De acuerdo con las legislaciones internacionales como la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha establecido un nivel máximo de 0.1 mg/L de cromo total en el agua potable, la agencia de Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) ha determinado que la concentración de cromo en el agua potable embotellada no debe exceder los 0.1 mg/L, el departamento de la Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha limitado la exposición de los trabajadores a 0.005 mg/m<sup>3</sup> de Cr (VI), 0.5 mg/m<sup>3</sup> de Cr (III) y 1.0 mg/m<sup>3</sup> Cr (0) durante un período de 8 horas en una jornada de trabajo de 40 horas a la semana y la Organización Mundial de la Salud (OMS) señala que al beber agua los niveles de Cr (VI) no deben exceder 0.05 ppm [40]. Según la NOM-001-SEMARNAT-2021, el límite máximo permisible de Cr (VI) para ríos, embalses naturales y artificiales, aguas costeras y suelo, son de 1, 1, 1 y 0.5 en un promedio mensual en mg/L (Figura 4) [41] y su toxicidad cutánea es de 1.15 mg/kg en conejos [42].



**Figura 4.** Límite máximo permisible de cromo según NOM-001-SEMARNAT-2021 [41]

Las diferentes especies de cromo se obtienen de reducciones, tal como se muestra en la reacción (Ecuación 1.1) [43], sin embargo, a pesar de todo el peligro que representa el cromo (VI) en cambio el cromo trivalente (Cr (III)) es fácil de inmovilizar y es menos biodisponible, al mismo tiempo de que lo podemos encontrar como un suplemento alimenticio ya que el cuerpo humano lo requiere, además actúa como un cofactor de la insulina [44]. La forma más común de tener Cr (VI) es a través del reactivo dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), dependiendo del pH se presentan los iones ácido crómico y cromato ( $HCrO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ), hasta conseguir  $Cr^{3+}$  (Ecuaciones 1.2 – 1.5) [45]:



Para obtener el precipitado de Cr (VI) a Cr (III) se requiere de una reducción por medio de diferentes métodos cómo puede ser la fotocatalisis, y técnicas como la adsorción ayudan a la remediación de contaminación de metales pesados y ambos son ampliamente usados para tratar el contaminante de Cr (VI) en el agua.

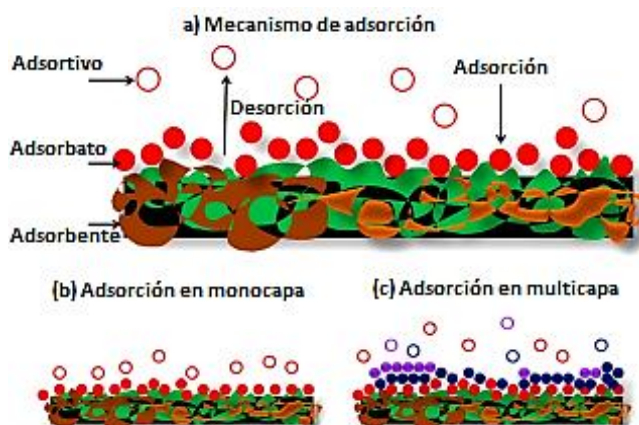
## 1.4 ADSORCIÓN

Generalmente los iones Cr (VI) son difíciles de remover y recuperar del agua, por lo que se han utilizado varios métodos para su eliminación, como foto reducción [46], intercambio iónico [47], ósmosis inversa [48], separación por membrana [49], electrocoagulación [50] y adsorción [51,52], los cuales difieren por su efectividad y costo.

La adsorción es una técnica utilizada en el tratamiento de aguas debido a su bajo costo, alta eficiencia, eficaz separación y posibilidad de recuperación [53]. La adsorción consiste en la adherencia de las moléculas de una fase fluida a la superficie de un sólido y generalmente depende de la asociación de grupos hidroxilo, amino y carboxílico en la superficie del adsorbente con iones metálicos como cationes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  [54,55].

En la adsorción existen tres tipos de fuerza, las interacciones físicas, químicas y las de intercambio iónico, las cuales existen entre el adsorbente (material que hace el proceso de adsorción) y el adsorbato (lo que se quiere remover y que se adhiere al material). En general las fuerzas físicas son débiles, es decir, son de naturaleza no específica, por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals, interacciones de dispersión y enlaces de hidrógeno. La adsorción química es de naturaleza específica y el adsorbato se une a los adsorbentes a través de enlaces covalentes o electrostáticos [56]. En la adsorción por intercambio iónico ocurre entre los iones mantenidos en la superficie [57].

En general, los tres pasos principales involucrados en la sorción de un contaminante por el adsorbente sólido son: (i) el transporte del contaminante desde el origen de la solución hasta la superficie adsorbente; (ii) adsorción en la superficie de la partícula; y (iii) transporte del contaminante adsorbato (Figura 5) [58].



**Figura 5.** a) Mecanismo de adsorción, b) formación de monocapa y c) formación de multicapa [56]

Un adsorbente debe tener ciertas características requeridas para el proceso de adsorción, como área superficial y tamaño del poro (Tabla 2), existencia de grupos funcionales y polaridad, los cuales ayudan a la eficiencia de los métodos de adsorción [59]. Se han empleado varios tipos de materiales para la adsorción de Cr (VI), incluidos zeolita [60], quitosano [61], carbón activado y nanopartículas [62].

**Tabla 2.** Resumen de características de materiales capaces de adsorber metales pesados [63].

Material adsorbente	Metal pesado (adsorbato)	Capacidad máx. de adsorción (mg/g)	Concentración inicial del metal pesado (mg/L)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>Caolinita</b>	Ni (II)	166.67	100-300	13.41
<b>Montmorillonita</b>	Ni (II)	125.76	100-500	23.2
	Mn (II)	102.76		
	Pb	131.58	10-100	17.84
<b>Bentonita</b>	Cr (VI)	89.13	10-200	37.67
	Pb	123.3	100	612.3
	Hg	113.6		
	Zn (II)	149	100	62.4
	Co (II)	138.17	25-27	-

Sin embargo, las deficiencias potenciales de algunos materiales impidieron su amplia aplicación, como impurezas en los adsorbentes, baja capacidad de adsorción y cinética de adsorción lenta [64]. Por lo tanto, se requiere de la búsqueda

de materiales alternativos con capacidad de adsorción como la descrita en la Tabla 2.

## **1.5 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)**

Los procesos avanzados de oxidación son eficientes para el tratamiento de diversos contaminantes tóxicos, orgánicos y a la remoción completa de contaminantes de preocupación emergente, como toxinas naturales, pesticidas, colorantes y otros contaminantes nocivos. El término de “PAO fue introducido por primera vez por Glaze *et al.*, en 1987 [65], como procesos que involucran radicales hidroxilos”. También se ha analizado su definición, desarrollo y diversos métodos para generar radicales hidroxilos y otras especies reactivas de oxígeno como el radical aniónico superóxido y el peróxido de hidrógeno durante el proceso. Sin embargo, el radical hidroxilo es la especie más eficiente y efectiva en los PAOs.

Algunas ventajas que tienen los PAOs de los métodos tradicionales para el tratamiento de aguas son: tienen altas velocidades de reacción y tienen el potencial de reducir la toxicidad y llevar a una completa mineralización de contaminantes orgánicos, no dejan residuos para después darles un tratamiento como los métodos que utilizan membranas, no se crean lodos como en los procesos físicos, químicos o biológicos y permiten el tratamiento de diferentes materiales orgánicos a la vez [18]. Uno de los PAOs que se ha reportado con mucha frecuencia es la fotocatalisis debido a su efectividad.

### **1.5.1 FOTOCATÁLISIS**

Los primeros artículos en los que se usó el término fotocatalisis para indicar que la combinación de la luz y un catalizador sólido podían afectar una reacción, fueron publicados en 1964 por Doerffler y Hauffe [66]. Posteriormente, en 1972 Fujishima

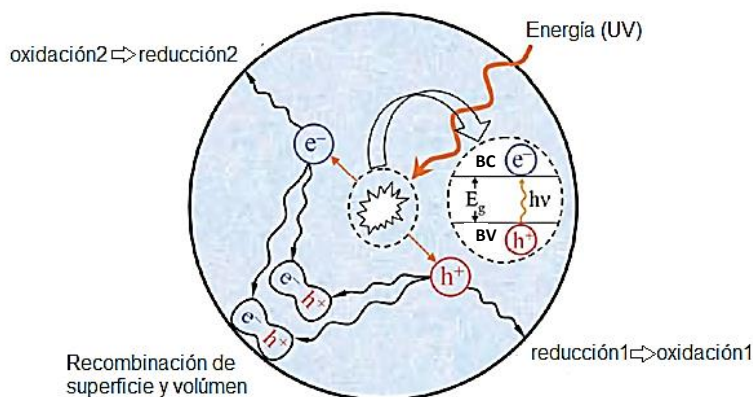
y Honda publicaron un documento sobre la división fotocatalítica del agua en electrodos de  $\text{TiO}_2$  [67, 68]. Hoy en día, de acuerdo con el Glosario de términos utilizados en la fotocatalisis y la catálisis dadas por la IUPAC 2011 [69]; la definición aceptada de fotocatalisis es: “el cambio en la velocidad de una reacción química o su inicio bajo la acción de los rayos ultravioleta (100-400 nm), visible (400-780 nm) o infrarroja (780-20000 nm) [70], en presencia de un fotocatalizador, que absorbe la luz y está involucrado en la transformación química de los reactivos en una reacción que degrada compuestos orgánicos persistentes generados artificialmente por el hombre” [71].

Iniciando la fotocatalisis, se tiene que, con la radiación incidente adecuada (mayor o igual a su banda prohibida  $E_g$ ) sobre los fotocatalizadores (materiales que absorben radiaciones como la ultravioleta, visible o infrarroja, que llevan a cabo transformaciones químicas de los reactivos de una reacción [72]), se producen dos tipos de reacciones químicas en la superficie catalítica dependiendo de la sustancia involucrada (foto excitación): (1) una especie adsorbida, cuyos enlaces internos son modificados por la adsorción química como ocurre en la catálisis, proceso llamado foto-reacción catalizada; y (2) el fotocatalizador, genera portadores de carga que se transfieren al estado fundamental de una especie foto adsorbida, proceso también conocido como foto-reacción sensibilizada [73].

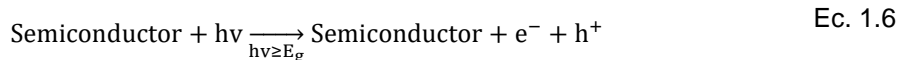
El principio de la fotocatalisis se puede explicar brevemente de la siguiente manera: un electrón de la banda de valencia (BV) se excita mediante foto irradiación pasando a la banda de conducción vacía (BC), que está separada por una banda prohibida (band gap o  $E_g$ ), dejando un hueco positivo en el BV. Estos electrones y huecos positivos impulsan la reducción y oxidación, respectivamente, de compuestos adsorbidos en la superficie de un fotocatalizador (Figura 6) [74]. Se le llama fotocatalisis heterogénea cuando tanto el semiconductor como el reactivo se encuentran en diferentes fases [75].

## ANTECEDENTES

Siguiendo con el proceso de la fotocatalisis, como se había mencionado, en la ecuación 1.6 muestra que al irradiar al semiconductor con una energía igual o mayor que su banda prohibida ( $E_g$ ) induce al mismo tiempo, la generación de electrones libres en la banda de conducción ( $e^-_{BC}$ ) y huecos electrónicos en la banda de valencia ( $h^+_{BV}$ ). La ecuación 1.7 representa la generación de portadores de carga.



**Figura 6.** Esquema del proceso fotocatalítico en un semiconductor [75].



Luego, en la ecuación 1.8 se deduce que un hueco electrónico incita una oxidación del compuesto orgánico (RX) por estar en contacto con la superficie del fotocatalizador y como resultado de esta reacción se da la formación de compuestos intermedios; en la ecuación 1.9, los huecos electrónicos reaccionan con los iones hidroxilo formando radicales hidroxilos, es decir, los huecos electrónicos inducen una foto oxidación, la cual se define como una reacción de oxidación inducidas por la luz, y los procesos comunes que se dan son: (1) La pérdida de uno o más electrones de una especie química como resultado de la foto excitación de esa especie; (2) La reacción de una sustancia con oxígeno bajo la influencia de la luz [76].





Cabe mencionar por regla general, que el oxígeno está presente en todas las reacciones de degradación oxidativa, debido a que una de sus funciones es la de atrapar electrones libres fotogenerados evitando su recombinación.

Los electrones inducen una foto reducción, la cual se define como “una reacción de reducción inducidas por la luz y los procesos comunes que produce son: (1) Adición de uno o más electrones a una especie foto excitada; y (2) La hidrogenación (reacción redox donde el producto es el hidrógeno) fotoquímica de una sustancia, además las reacciones en las que ni el sustrato ni el oxígeno se excitan electrónicamente se denominan a veces reducciones foto iniciadas”. Aunado a esto, existe un proceso denomina foto oxigenación, sucede cuando el oxígeno permanece como producto de la foto reacción [76].

En la ecuación 1.10 se explica la generación del radical superóxido usando oxígeno molecular adsorbente que se agrega a la reacción. A continuación, los radicales OH<sup>•</sup> producidos en la ecuación 1.9, reaccionan con los contaminantes orgánicos adsorbidos (RX) sobre la superficie de las partículas del semiconductor, oxidándolos, debido a que son muy reactivos atacan directamente la molécula del contaminante hasta su mineralización produciendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Los radicales OH<sup>•</sup> descritos en la ecuación 1.11 [77]; otra manera de llamar a esta reacción es foto degradación, la cual se define como “la transformación fotoquímica de una molécula en fragmentos de menor peso molecular, generalmente en un proceso de oxidación” [76].



Cabe mencionar que al irradiar al fotocatalizador o semiconductor de tamaño nanométrico con una fuente de luz adecuada, tanto los radicales superóxido e hidroxilo que se generan, así como el electrón y el hueco fotogenerados, pueden lograr que microorganismos como bacterias y virus se desactiven o se mueran;

ejemplos de estos fotocatalizadores son el caso del vanadato de cerio, dióxido de titanio y sulfuro de cobre que además se utilizan en procesos eficientes en el tratamiento de agua tanto en la desinfección como la descontaminación [78,79].

## 1.6 NANOMATERIALES

La nanotecnología es un área importante en la búsqueda actual de materiales; por medio de la síntesis, se puede contar con una estrategia de manipulación y control de la estructura de las partículas, las cuales rondan alrededor de 1 a 100 nm. Al tener este tamaño, las propiedades químicas, físicas y biológicas, cambian de manera fundamental, ya que se ha comprobado que mejoran. Teniendo múltiples aplicaciones como en la salud, cosméticos, biomédicas, alimentos, en el desarrollo de medicamentos, electrónica, catálisis, aplicaciones en fotoelectroquímica, entre otros [80].

Las nanopartículas metálicas son interesantes a causa de sus diversas propiedades debido a la relación entre su gran área superficial y el volumen, estos nanomateriales pueden ser materiales naturales, incidentales o manufacturados que contienen partículas como un agregado o como un aglomerado. Generalmente existen dos aproximaciones de realizar la síntesis de materiales (Figura 7) [81]:

- a) Top-down: Dónde el volumen adecuado del material se rompe en partículas finas mediante la reducción de tamaño con diversas técnicas, por ejemplo, por molienda, pulverización y ablación térmica / láser (Figura 7).
- b) Bottom-up: Las nanopartículas pueden ser sintetizadas usando métodos químicos y biológicos por autoensamblaje de átomos a nuevos núcleos que crecen dentro de una nanopartícula (Figura 7).

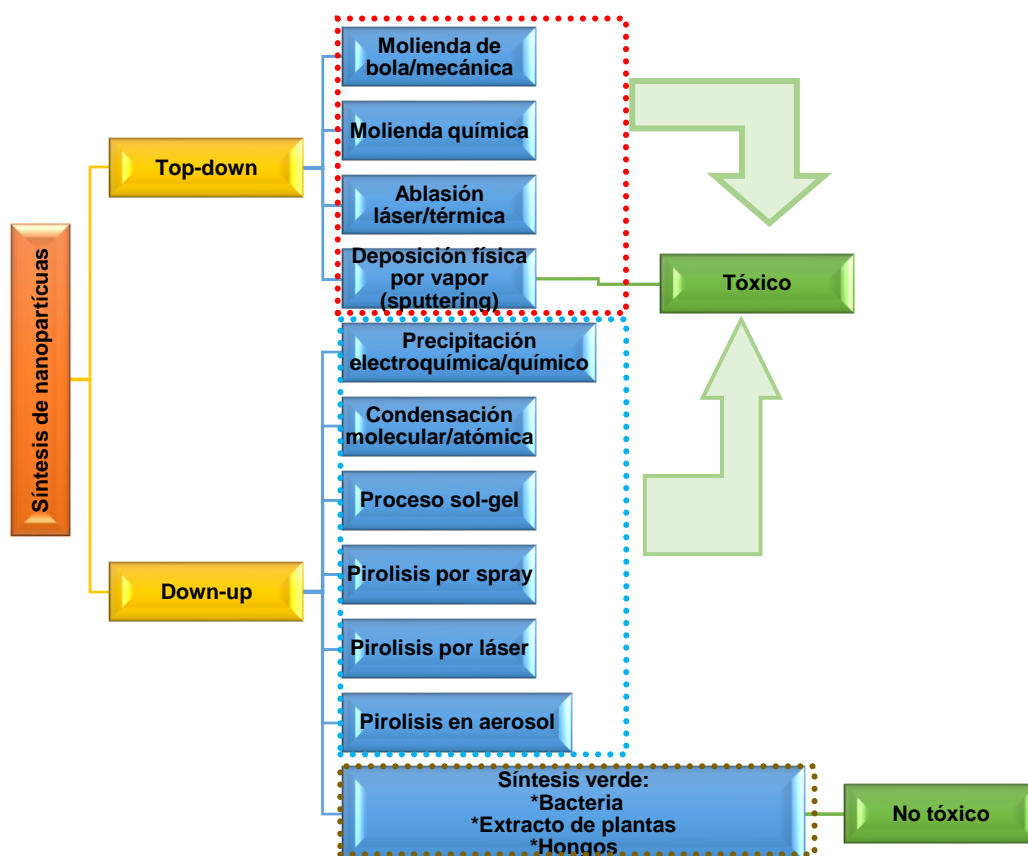


Figura 7. Rutas de síntesis de nanopartículas [81].

## 1.7 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Dentro de los métodos de obtención de nanopartículas, podemos encontrar: a) síntesis hidrotérmica, b) solvotérmica y c) su variante de calentamiento por microondas. El método hidrotérmico imita las condiciones de crecimiento de cristales durante el proceso de mineralización en la naturaleza, en el que la reacción utiliza agua como disolvente en un sistema cerrado a una determinada temperatura y presión. La realización de una reacción química en solventes líquidos diferentes al agua, en un sistema cerrado se conoce como procesamiento solvotérmico o solvotérmico [20]. Se tiene reportado que la irradiación por microondas mejora y acelera las reacciones en la formación de cristales del método hidrotérmico convencional durante la preparación de materiales inorgánicos [82]. Como ejemplo comparativo podemos encontrar al CuS y Cu<sub>2</sub>S, ya que, dependiendo del método

de síntesis, tiempo de reacción y temperatura, se logran tener compuestos con ciertas fases cristalinas de diversas morfologías (esféricas, triangulares, cilíndricas, placas, tubos, etc.) a diferentes condiciones [83,84,85,86,87,88,89,90,91,92].

El método hidrotermal asistido con microondas (MH, por sus siglas en inglés), involucra dos mecanismos de síntesis de nanomateriales principales: polarización dipolar y conducción iónica. Las ondas de microondas generalmente calientan cualquier material que contenga cargas eléctricas móviles (electrones), como moléculas polares o iones conductores en un solvente o en un sólido. Durante el calentamiento por microondas, las moléculas polares como las moléculas de agua intentan orientarse con el campo eléctrico alterno que cambia rápidamente, de esta manera el calor es generado por la rotación, fricción y colisión de moléculas (mecanismo de polarización dipolar). En el caso de los iones, cualquier ion presente en la solución se moverá por toda la solución en orientación al campo eléctrico, y debido a que está en constante fluctuación, el ion se desplaza en direcciones que cambian constantemente conforme a la solución, causando un aumento de la temperatura como resultado de la fricción y la colisión.

La principal virtud del MH sobre el proceso hidrotermal convencional (CH, por sus siglas en inglés) es el aumento rápido de la temperatura y una rápida cinética de cristalización, que pueden ahorrar energía y tiempo para el desarrollo de materiales [93]. Entre los materiales obtenidos con éxito por MH, destacan nanoestructuras inorgánicas, membranas zeolíticas, etc., Sin embargo, también se pueden obtener nanopartículas de CuS, Cu<sub>2</sub>S y TiO<sub>2</sub>, bajo esta misma metodología de síntesis [21,22,23,24,25,26].

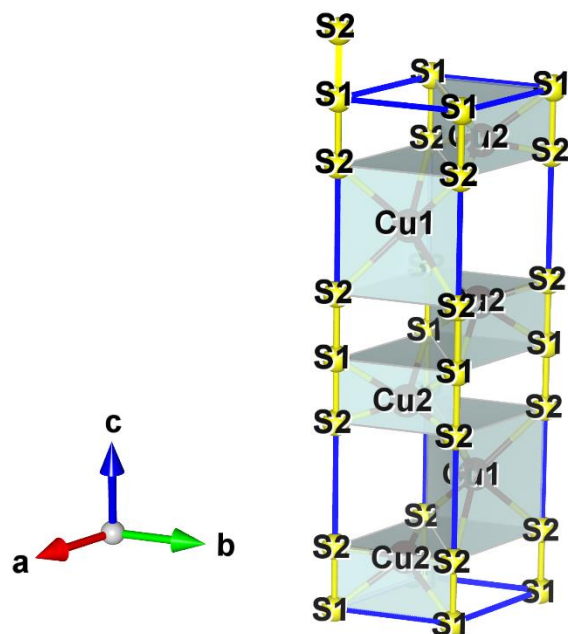
A consecuencia de la contaminación de agua por compuestos orgánicos persistentes y metales pesados, principalmente; e incluso a la falta del mismo recurso, se busca darle una reutilización. Por lo que surgen diferentes tecnologías para su tratamiento, ya sean los procesos avanzados de oxidación (fotocatálisis, fenton, etc.) o los tratamientos convencionales (adsorción, coagulación, filtración,

etc., los cuales necesitan de materiales con ciertas propiedades como la adsorción y las fotocatalíticas, dadas por el tipo de síntesis, siendo el MH el de mejor uso.

## 1.8 SULFURO DE COBRE (CuS)

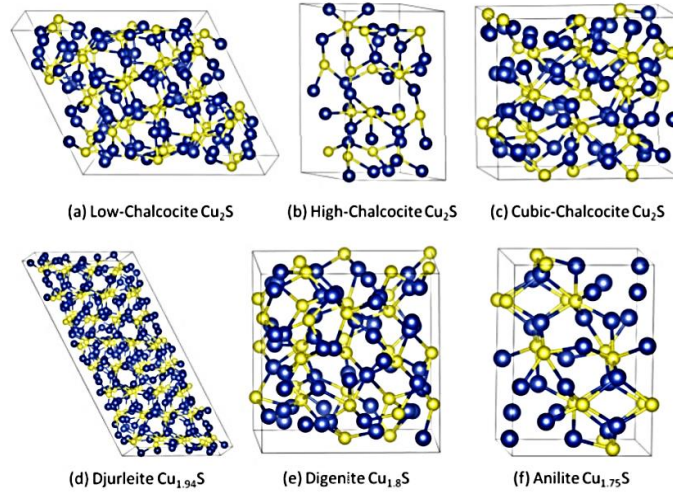
El sulfuro de cobre (CuS) es un semiconductor tipo “p”, el cual cuenta con diversas aplicaciones en: celdas solares [88], filtros ópticos [94], baterías recargables de litio [92] y catálisis. El CuS tiene una estructura cristalina hexagonal, hecha de capas de triángulos planos de  $\text{CuS}_3$  con iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ , rodeados por tetraedros de  $\text{CuS}_4$  de iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{S}_2^{2-}$  [95] (Figura 8). El  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ , cuenta con seis fases cristalinas: Baja-Calcocita  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Alta-Calcocita  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Cúbica-Calcocita  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Djurleite  $\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ , Digenita  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , Anilita  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  y Covelita CuS, esta última es la fase estable y más reportada para aplicaciones fotocatalíticas (Figura 9) [96].

El CuS tipo covelita, es de color negro verdoso; además, se adapta bien a los óxidos de banda ancha y de tipo n (como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ), esto para formar heterouniones de tipo II [97]. Una de las propiedades de CuS es la adsorción de iones metálicos como el Hg (II), tal como lo mencionan Hu M., *et al.*, y Guo J., *et al.* [98,99], donde el CuS pudo adsorber 1040 mg/g en 2 min y 526 mg/g en 1 min.



**Figura 8.** Estructura cristalina hexagonal tipo Covelita del CuS

Actualmente se han utilizado nanopartículas de CuS como fotocatalizadores para la degradación de colorantes orgánicos como azul de metileno, rojo de metilo, naranja de metilo, rodamina B y 2,4-diclorofenol [100]. Dadas sus propiedades fotocatalíticas del CuS, se ha probado en la degradación de nitrobeneno y 4-nitrofenol, realizada por Saranya M., *et al.* [101], donde la brecha de banda prohibida fue de 2.08 eV, teniendo 100% y 98% de degradación a los 60 min, respectivamente. De acuerdo con Lai C., *et al.* [102], lograron obtener la heterounión p-n de CuS/BiVO<sub>4</sub>, por medio de síntesis por precipitación, degradando el 90% de ciprofloxacino en 90 min. Un estudio realizado por Jiang Y., *et al.* [103], presenta la heterounión p-n de CuS/TiO<sub>2</sub> por medio del método SILAR, con banda prohibida de 2.91 eV, degradando el 85.5% de enrofloxacin en 120 min.



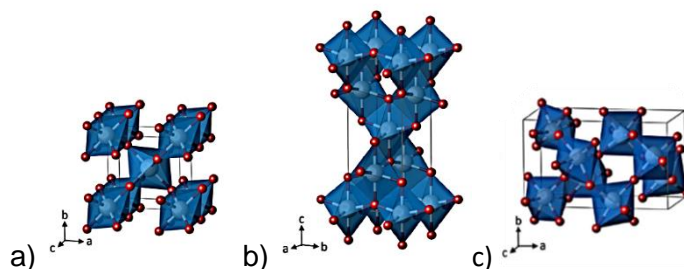
**Figura 9.** Fases cristalinas de  $\text{Cu}_x\text{S}_y$  [96].

Uno de los fotocatalizadores más estudiados es el  $\text{TiO}_2$ , debido principalmente a sus propiedades intrínsecas como, la manifestación de diferentes polimorfos y fases amorfas, baja toxicidad para los humanos, buena estabilidad química, térmica y buenas propiedades electrónicas y ópticas [104].

## 1.9 DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

De las investigaciones realizadas con intentos por obtener materiales semiconductores eficientes, el más apropiado es el  $\text{TiO}_2$  debido a sus cualidades de reducción-oxidación, seguridad y estabilidad [105]. El  $\text{TiO}_2$  es un material utilizado en una gran variedad de aplicaciones tanto a nivel industrial como a nivel laboratorio y, más específicamente, se ha estudiado ampliamente por sus propiedades foto electrónicas [106]. El  $\text{TiO}_2$  cuenta con una variedad de polimorfos cristalinos sintetizables, principalmente los tres tipos de cristales son (Figura 10): rutilo (sistema cristalino: tetragonal, grupo espacial:  $P4_2/mnm-D_{4h}^{14}$ ), anatasa (tetragonal,  $I4_1/amd-D_{4h}^{19}$ ) y brookita (ortorrómbica,  $Pbca-D_{2h}^{15}$ ). Sólo los dos primeros juegan un papel importante en las aplicaciones industriales, empero, en el caso de la fase brookita sus datos experimentales son limitados debido a su rareza

y difícil preparación [107]; siendo anatasa la fase metaestable que generalmente se propone como el polimorfo más eficiente para aplicaciones tales como celdas solares sensibilizadas con colorante y fotocátalisis [108,109].



**Figura 10.** Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , a) rutilo, b) anatasa y c) brookita [107].

El  $\text{TiO}_2$  cuenta con una banda prohibida amplia de 3.2 eV la cual indica que sólo puede absorber luz ultravioleta, lo que representa de 3 a 5 % de todo el espectro de luz solar; por lo tanto, limita significativamente su utilización de la luz solar.

En la actualidad se buscan fotocatalizadores efectivos en la separación de los electrones foto inducidos. El dopado o la modificación de la superficie pueden mejorar la absorción de la luz visible, sin embargo, los electrones foto inducidos y la recombinación del par electrón-hueco, siguen siendo un problema sin resolver en un semiconductor. Por lo que la combinación de semiconductores ha incrementado el interés en su desarrollo, es decir, en la obtención de estructuras por medio de la heterounión, las cuales cuentan con al menos dos ventajas: ampliar el rango de foto respuesta de los materiales semiconductores y mejorar la eficiencia de los electrones foto excitados separados de los huecos [27,28].

## 1.10 DOPADO Y HETEROESTRUCTURAS

El dopado es la introducción de impurezas en un semiconductor. La incorporación de impurezas en el material nominalmente puro, es decir, sin dopar se le conoce como dopado no intencional y conlleva a una concentración de impurezas



residuales. Se utilizan varios métodos para el dopado y la creación de perfiles de dopados particulares (en profundidad o lateral). Todos los perfiles de dopado subyacen a la posterior difusión de dopantes. Un método sencillo de dopado es la incorporación durante el crecimiento de cristales o epitaxia [110].

La heterounión permite combinar las propiedades favorables de cada compuesto participante, extendiendo el rango de absorción del espectro visible, reduciendo la recombinación de huecos de electrones foto excitados y aumentando la estabilidad de la foto corrosión, mejorando así la eficiencia en la fotocatalisis. Es decir, en la interfaz de heterounión, cuando las cargas fotogeneradas migran de un material a otro material, la capacidad de oxidación y reducción de estos huecos y electrones transportados disminuye respectivamente y la separación de carga mejora [29].

Se deben conocer los tres tipos de heterounión (Figura 11), los cuales son: Tipo I, en donde la banda de conducción (BC) del semiconductor B es mayor que el A, la banda de valencia (BV) del semiconductor B es menor que el A. El tipo II se basa en la transferencia de electrones foto excitados del semiconductor B al A debido a que su BC es más negativa de B, en cambio los huecos viajan en la dirección opuesta a la BV más positiva del semiconductor A al B, lo que conduce a una especiación de carga eficiente en todos los sentidos y actividad fotocatalítica mejorada. El Tipo III es similar al Tipo II, excepto por la diferencia mucho más pronunciada en las posiciones BV y BC, que proporciona una mayor fuerza impulsora para la transferencia de carga [111].

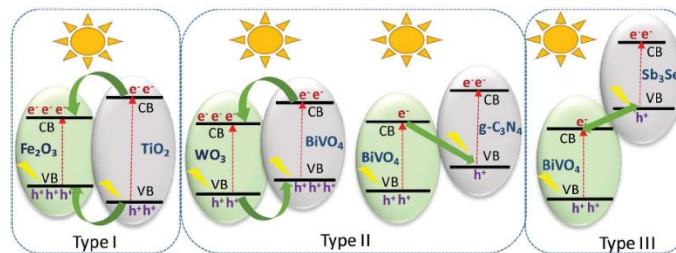


Figura 11. Tipos de heterounión [¡Error! Marcador no definido.].

Para establecer una estrategia de diseño de una estructura de heterounión, esta debe estar bien definida entre dos semiconductores ya que puede acelerar la separación de carga y suprimir la recombinación de pares  $e^- / h^+$ . La diferencia en el potencial eléctrico puede crear un campo eléctrico fuerte para acelerar la separación de carga de pares  $e^- / h^+$  [112].

Dadas las propiedades ya conocidas del  $TiO_2$ , se sabe que está limitada su capacidad de absorber únicamente la luz UV y a la rápida recombinación de cargas positivas y negativas separadas, el dopado, la decoración y el uso de compuestos formados por medio de una heterounión de  $CuS/TiO_2$ , teniendo en cuenta que esta tecnología se forma en 2 o más pasos. Por ejemplo, Zhao X., *et al.* [113], lograron una heterounión de  $CuS/TiO_2$  Inter digitada al llenar matrices de nanotubos de  $TiO_2$  con nanopartículas de  $ZnS$  y posteriormente, convertir las nanopartículas de  $ZnS$  en una película de  $CuS$ . Esta combinación de proceso de cambio es esencial en la formación de la estructura. Otro ejemplo de formación en dos pasos es el caso de Jiang Y., *et al.* [103], obteniendo nano cinturones de  $CuS/TiO_2$  por medio de anodización y Posteriormente, usando el método SILAR; el material se aplicó en fotocátalisis, teniendo una eficiencia del 90% de degradación de enrofloxacina.

En este trabajo se pretende estudiar la síntesis hidrotérmica de heteroestructuras  $CuS/TiO_2$  tipo p-n a través de un proceso hidrotérmico de un sólo paso. En la Figura 12 se muestra, de acuerdo con la literatura, un esquema donde el tipo de heterounión más favorable a obtener es el tipo II, tal como se indica a continuación.

ANTECEDENTES

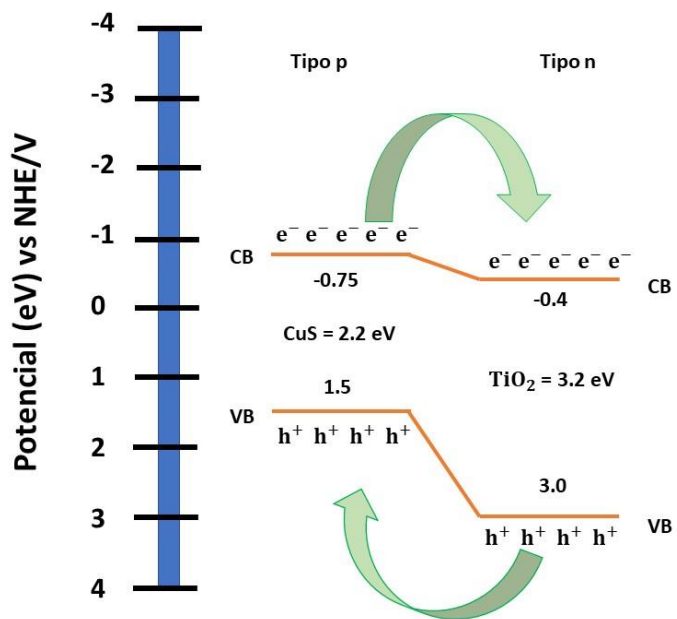


Figura 12. Gráfica de potenciales de oxidación de la estructura de CuS/TiO<sub>2</sub>.

## 1.11 HIPÓTESIS

Por medio de síntesis hidrotermal asistida con microondas se obtendrán estructuras de CuS/TiO<sub>2</sub>, las cuales tendrán propiedades de adsorción y fotocatalíticas para la remoción de contaminantes de metales pesados como el cromo (VI).

## 1.12 JUSTIFICACIÓN

Debido al incremento en los niveles de vertido de aguas residuales por parte de la población (62%) y de la industria (84%), se ha reportado la presencia de contaminantes metálicos como el cromo en concentraciones mayores (0.05 mg/L de cromo) a las permitidas por las normas mexicanas e internacionales. Por lo que la presencia de Cr (VI) repercute en las condiciones medio ambientales y de salud de la población, ya que se considera carcinógeno, teratógeno y mutágeno para animales y seres humanos. Es por ello, que debido a las propiedades de adsorción y fotocatalíticas del CuS/TiO<sub>2</sub> pretende ayudar ante tal problema. Se espera como objetivo: la adsorción de cromo (VI) y su foto reducción a cromo (III), disminuyendo su presencia en el efluente estudiado, ya que es menos tóxico para el ser humano.

## 1.13 OBJETIVO

Obtener el material CuS/TiO<sub>2</sub> por medio de síntesis hidrotermal asistido con microondas para su aplicación en procesos de adsorción y fotocatalíticos.

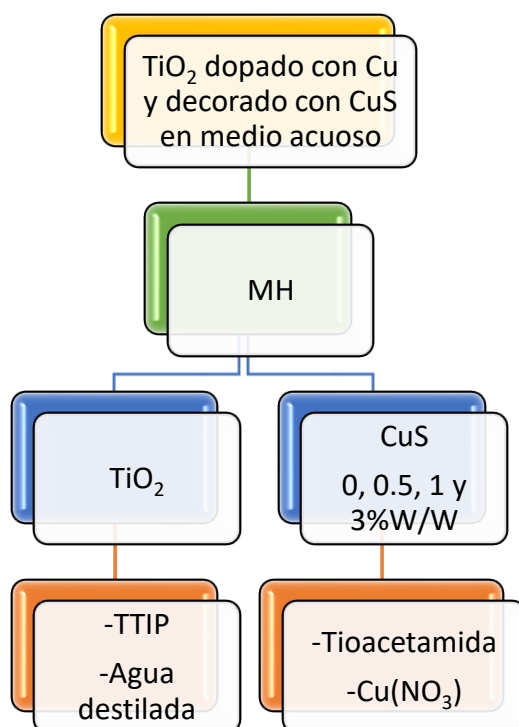
## 1.14 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar los materiales CuS y TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS en medio acuoso y ácido acético.
- Caracterizar los materiales de CuS y TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS en medio acuoso y en ácido acético utilizando MEB, DRX, EITF, RAMAN, UV-vis, MFA.
- Evaluar las propiedades de adsorción y fotocatalíticas de los materiales en la remoción y foto reducción de Cr (VI) a Cr (III).

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL EN MEDIO ACUOSO

En la Figura 13, se presentan los pasos que se siguieron para la obtención de la estructura  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS a 0, 0.5, 1 y 3% W/W.



**Figura 13.** Obtención de la estructura  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS en medio acuoso.

#### 2.1 Reactivos y equipos empleados.

Se usaron los siguientes reactivos grado ACS, marca Sigma-Aldrich: Isopropóxido de titanio (IV) (TTIP, 97%), tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 98%), nitrato de cobre (II) trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98%), dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \geq 99\%$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ , 97%), alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 98%) marca Golden y agua destilada/desionizada.

## 2.2 Obtención de TiO<sub>2</sub>

Se utilizó una adecuación de la síntesis reportada por Perales-Martínez I.A., *et al.* [26], añadiéndose 3 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) en 50 mL de agua. Posteriormente, la mezcla se colocó en un recipiente de teflón con capacidad de 100 mL y se calentó bajo irradiación de microondas usando un reactor (modelo MWO-1000S, EYELA Japón), a 180°C durante 2 h, 400 rpm y una potencia de irradiación de microondas variable a 150 W. Después de eso, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado blanco obtenido, se centrifugó a 4,000 rpm durante 20 minutos y se lavó tres veces con agua desionizada. Finalmente, se secó a 90°C durante 12 h.

## 2.3 Obtención de TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS en agua como medio acuoso

Por una parte, se preparó la solución A con 3 mL de tetraisopropóxido de titanio en 25 mL de agua destilada. En la solución B, se mezclaron 5 mmol de nitrato de cobre (CuNO<sub>3</sub>) en 25 mL de agua destilada y 5 mmol de tioacetamida (cambiando el %W de CuS a 0, 0.5, 1 y 3), agitándose a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, las soluciones B y A se mezclaron en un recipiente de teflón de 100 mL, y se calentaron bajo irradiación de microondas MWO-1000S, a las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Después de eso, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado verde claro obtenido, se centrifugó a 4000 rpm durante 20 minutos y se lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a 90°C durante 12 h.

## 2.4 Adsorción y reducción fotocatalítica de iones Cr (VI)

Las muestras de TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS (0, 0.5, 1 y 3%P CuS) se probaron en la adsorción y reducción fotocatalítica de Cr (VI) en medio acuoso a 25 °C. Primero, se agregó 150 mg de una muestra en 150 mL de una solución acuosa de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [10 mg/L]. El valor de pH inicial no se modificó (pH = 6). La suspensión resultante se mantuvo en la oscuridad con agitación constante durante 180 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de las especies de Cr (VI) en la superficie de la muestra.

Luego de ese tiempo, se encendió una lámpara de Hg ( $\lambda=254$  nm, Pen-Ray UVP 90-0012-01). Se tomaron diferentes alícuotas a intervalos de tiempo determinados y se filtraron utilizando filtros de nailon de 0.45  $\mu$ m. La concentración de Cr (VI) de cada alícuota se midió a una longitud de onda de 350 nm utilizando un espectrofotómetro Cary 5000UV-vis-NIR. Siguiendo la Ecuación 2.1 de cantidad de especies de Cr (VI) adsorbidas, q (mg/g):

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{1000m} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de Cr (VI), C<sub>e</sub> es la concentración de Cr (VI) en equilibrio, V es el volumen (mL) de la solución acuosa y m es la masa del adsorbente (mg). Además, se estudiaron varios parámetros como el pH, la concentración inicial de Cr (VI) y la dosificación del material, todo esto para explicar su efecto sobre la eliminación total de Cr (VI). De esta manera, la muestra 1 CuS fue elegida como la muestra distintiva del sistema de TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS.

Para el caso de los experimentos a diferentes pH iniciales, el valor se ajustó a 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 y 10.0 usando ácido sulfúrico (1 M) y NaOH (1 M). La cuantificación de las especies de Cr (VI) en condiciones alcalinas se realizó a la máxima absorción a 373 nm.

## 2.9 Caracterización de las muestras

Las muestras se analizaron estructuralmente por difracción de rayos X en polvo, usando un difractómetro SmartLab RIGAKU con radiación Cu K $\alpha$  (0.15406 nm). Los espectros de DRX se registraron entre 10 y 90° (2 $\theta$ ) con una velocidad de exploración de 0.05°/s. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se llevó a cabo utilizando un IRTracer-100 Shimadzu en un rango de espectros de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, se manejó una configuración de 50 barridos y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Los espectros Raman se adquirieron usando un microscopio Raman confocal inVia (Renishaw), con una longitud de onda de excitación de 514 nm de un láser He-Ne. Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary 5000UV-vis-NIR, empleando una lámpara de deuterio a una velocidad de 600 nm/min y una esfera integradora. Las medidas de absorbancia se registraron de 200 a 800 nm y las energías de banda prohibida se estimaron de acuerdo con la gráfica Tauc. La morfología de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental ESEM Quanta FEG-250 equipado con un filamento de emisión de campo a un voltaje de aceleración de 20 kV. La cantidad total de cobre en cada muestra de medio acuoso, se analizó cuantitativamente mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (EEA-PAI) usando un espectrómetro Varian Agilent 730-ES. El área superficial específica se determinó mediante el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, utilizando un analizador Quantachrome. Las imágenes generadas en el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) fueron procesadas en el software WSXM, utilizando el equipo SPM Multimode modelo AFM-4 a condiciones de 0.5  $\mu$ m/s, 256X256 líneas y 1  $\mu$ m de ancho en modo contacto; las muestras se depositaron en un sustrato de vidrio lavados previamente con acetona, metanol e isopropanol durante 15 min en un baño ultrasónico, Posteriormente, la muestra se depositó gota a gota en una concentración de 1 mg/4 mL de etanol.

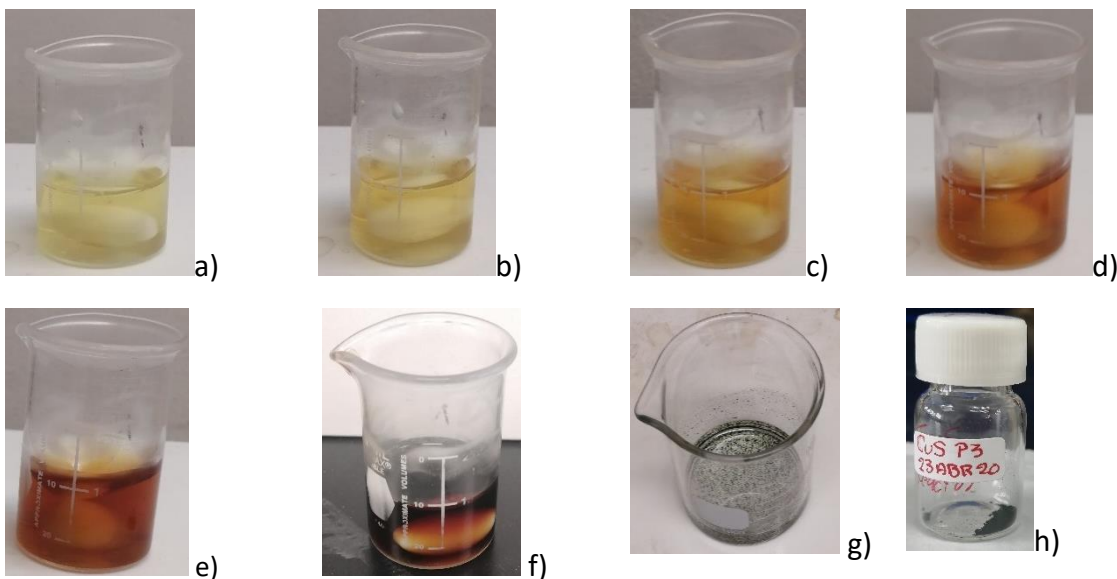


## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS

#### 3.1 RESULTADOS DE SÍNTESIS HIDROTHERMAL ASISTIDO CON MICROONDAS

En la Figura 14 se presentan las fotografías tomadas de la síntesis de CuS desde el tiempo 0 hasta una hora. La solución precursora de CuS se realizó sólo con agitación constante, después del paso de una hora, la solución precursora de CuS de color oscuro (Figura 4 f), se llevó al reactor de microondas en condiciones de 180°C, durante 2 h, 400 rpm y una potencia de 150 W. Después de ese tiempo se obtiene un polvo verdoso oscuro de CuS (Figura 14 h).



**Figura 14.** Síntesis de CuS antes de meter al reactor de microondas; a) t=0min, b) t=1 min, c) t=6 min, d) t=18 min, e) t=30 min, f) t=1 h, g) cuando se le agrega calor, h) final de síntesis hidrottermal asistido con microondas.

En la Figura 15, se presenta la fotografía tomada a los materiales de las síntesis de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> sintetizados con 0.5, 1 y 3% de CuS, después de someter las soluciones precursoras en el reactor de microondas bajo condiciones de 180°C, durante 2 h,

## RESULTADOS

400 rpm y una potencia de 150 W. De izquierda a derecha, se observa que conforme se aumenta la concentración de CuS, la tonalidad azulosa-grisácea se vuelve más intensa.



**Figura 15.** Resultado de síntesis hidrotérmal asistido con microondas de los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  sintetizados con 0.5, 1 y 3% de CuS.

Una vez que se obtienen los materiales a diferentes concentraciones de CuS, se procedió a la caracterización con diferentes técnicas para comprobar la formación del compuesto  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ .

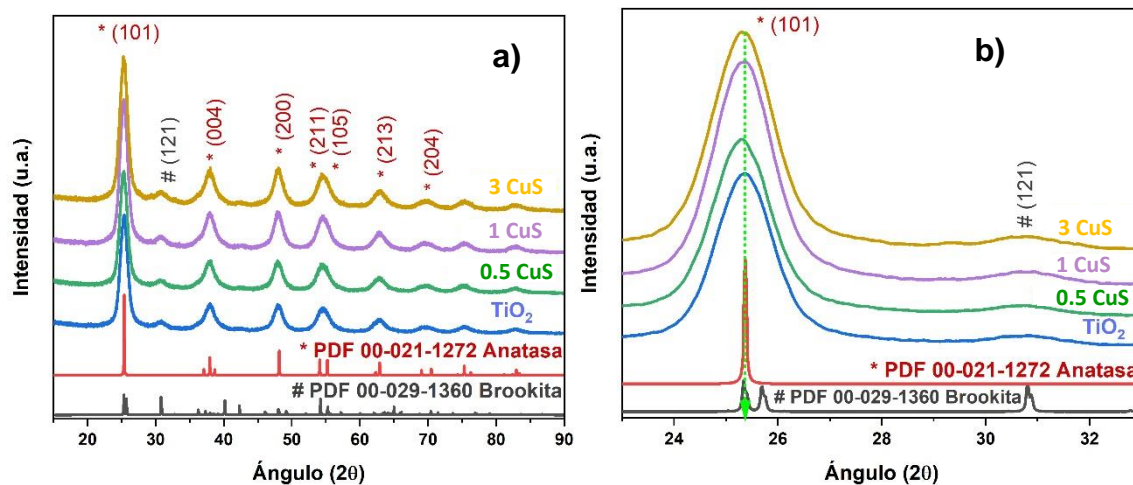
## 3.2 RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES DE LOS MATERIALES EN MEDIO ACUOSO

### 3.2.1 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

Dado que se necesita conocer las fases cristalinas de las muestras, se utiliza la técnica de difracción de rayos X, la cual se basa en el fenómeno óptico conocido como difracción, provocado por la dispersión de la radiación electromagnética al interactuar con la materia [114]. En la Figura 16 a) se presentan los difractogramas de las muestras  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS (0, 0.5, 1 y 3%W CuS), donde las muestras exhiben picos de difracción característicos a la fase cristalina de la anatasa perteneciente al  $\text{TiO}_2$  según el patrón de referencia (PDF 12-1272). Cabe mencionar que no se distinguieron picos de difracción concernientes con CuS

## RESULTADOS

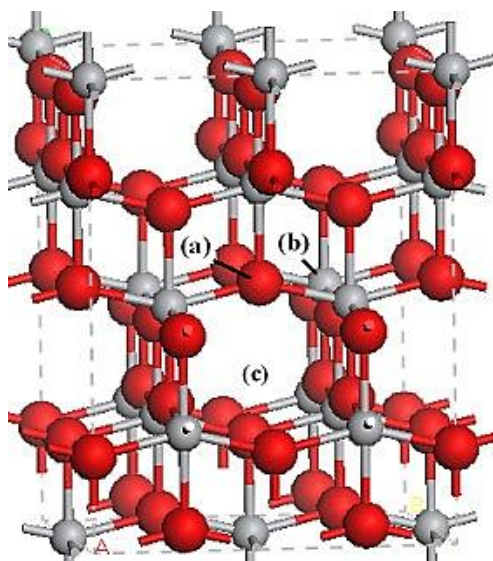
u otras fases cristalinas basadas en Cu en ninguna muestra, esto quizás se deba a la poca concentración de CuS incorporado al TiO<sub>2</sub>, ya que se encuentra por debajo del límite de detección en difracción de rayos X que es del 5% y en este trabajo, las muestras se doparon hasta el 3% de CuS [115]. Otra posible razón podría deberse a la insuficiente distribución de CuS en la superficie de TiO<sub>2</sub>, haciendo que la superficie sea heterogénea [116]. Un pico más pequeño que el plano (101) y ancho situado en 30.8° (2θ) se puede atribuir a la fase brookita del TiO<sub>2</sub> (PDF 29-1360) ya que, según Zhang H., *et al.*, y Kandiel T.A., *et al.*, [117,118], mencionan que durante la síntesis de formación de TiO<sub>2</sub> a condiciones de isócronamente (tiempos iguales) con tiempos de reacción de 2 h en un rango de temperatura de 598-1023 K e isotérmicamente a 723, 853 y 973 K, se pueden crear diferentes fases cristalinas, dependiendo del tamaño de cristal. Es decir, primero se establece la fase anatasa por ser la más estable termodinámicamente con tamaños menores de 11 nm, Posteriormente, surge la fase brookita con tamaños entre 11 y 35 nm, y por último se forma la fase rutilo con tamaños mayores a los 35 nm. De acuerdo con L.P. Delgado, *et al.* [119], la fase brookita podría convertirse de anatasa a rutilo a través de tratamientos de calcinación adicionales.



**Figura 16.** a) Difractogramas de las muestras TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS en medio acuoso; b) Aumento de los planos (101) y (121).

Además, se puede observar en la Figura 16 a) que los picos de las muestras con CuS son anchos; esto podría estar vinculado con un bajo grado de cristalinidad en

las muestras. Además, de igual manera puede existir la posibilidad de que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  usen sitios del  $\text{Ti}^{4+}$  mediante un dopado, el cual se determina por la electronegatividad y el radio iónico [120]. Chen J., *et al.* [121] mencionan que si el tamaño del ion es más pequeño que el radio iónico del  $\text{Ti}^{4+}$  puede entrar de una manera sustitucional en la red cristalina, en cambio, si el ion es más grande puede entrar en los intersticios del Ti creando una carga positiva o vacancias de oxígeno. La electronegatividad de  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  es 1.5 y 1.9, respectivamente. El radio iónico de  $\text{Cu}^{2+}$  (73 pm) es más grande que el radio iónico del ion  $\text{Ti}^{4+}$  (68 pm), considerando una coordinación octaédrica [122], por lo tanto, un dopado sustitucional por especies de  $\text{Cu}^{2+}$  podría ser factible abarcando un posible crecimiento de la celda unitaria de la anatasa del  $\text{TiO}_2$  [123,124]. Asimismo, el pico perteneciente a la fase anatasa en el plano (101) se desplaza ligeramente hacia la izquierda, rumbo a ángulos de difracción más bajos, debido a la adición de especies de  $\text{Cu}^{2+}$  que distorsionan la red cristalina (Figura 16 b) [125]. Liu Y., *et al.* [126], mencionan que la energía de formación de la nanoestructura de  $\text{TiO}_2$  dopada con Cu es de 19.63 eV si fuera por sustitución, en cambio la energía de formación para el dopado intersticial es de -0.87 eV, indicando que la manera sustitucional es estable (Figura 17).



**Figura 17.** Modelo de super celda de  $2 \times 2 \times 1$  de la fase anatasa, donde a) y b) son sitios sustitucionales de N y Cu, respectivamente, y la c) son sitios intersticiales de Cu. Las esferas rojas y grises representan, al O y Ti, respectivamente [126].

## RESULTADOS

Los tamaños de los cristalitas de todas las muestras se calcularon considerando el pico de difracción de mayor intensidad que es la fase anatasa en el plano (101), utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (Ec. 3.1) [127].

$$D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde D es el tamaño de los cristalitas,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X,  $\beta$  es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. En la Tabla 3 se muestra el tamaño de cristalito de la fase anatasa, en donde se observa que aumenta en el momento en el que se incrementa la cantidad de especies de cobre. Esto puede estar relacionado con el dopado por sustitución de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios  $\text{Ti}^{4+}$ , lo cual promueve el crecimiento de cristales dependiendo del ambiente químico de los iones  $\text{Ti}^{4+}$ . Al no poder cuantificar la presencia del CuS o de alguna fase relacionada al Cu, se procedió a analizar las muestras con la técnica de caracterización EITF.

**Tabla 3.** Resultados de tamaño de cristal de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopados con Cu y decorados con CuS en medio acuoso

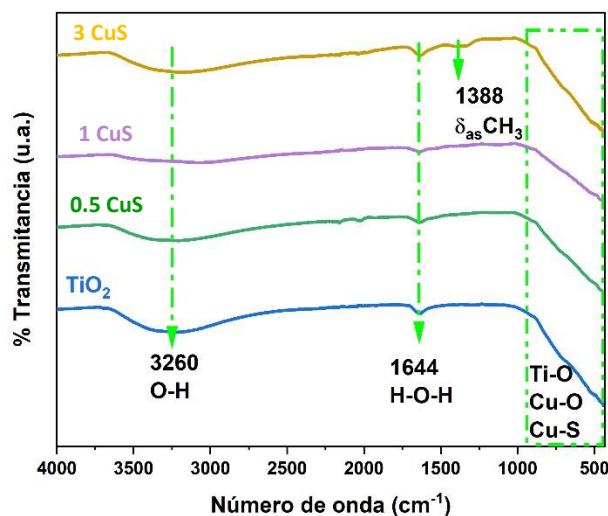
Muestra	Tamaño de Cristal (nm)
$\text{TiO}_2$	6.8
0.5 CuS	7.6
1 CuS	8.0
3 CuS	8.1

### 3.2.2 Resultados de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (EITF)

A continuación, se presentan los resultados que se realizaron de espectroscopia EITF para analizar la presencia de grupos funcionales en las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas con 0, 0.5, 1 y 3% de CuS. La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (EITF) “es una técnica que se basa en los modos vibracionales que modifican el momento dipolar de la molécula durante el

movimiento de oscilación” [128], la cual podría ayudar a detectar la presencia de la vibración de estiramiento del Cu-S.

Tal como se muestra en la Figura 18, todas las muestras exhiben resultados análogos. Las bandas de absorción en  $3500-2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1644\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de vibración de estiramiento O-H y de flexión H-O-H, respectivamente. Estas bandas suelen estar asociadas con moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las muestras con la superficie del  $\text{TiO}_2$  y con los sulfuros del material [129]. La banda intensa y ensanchada que se encuentra entre los  $1000-400\text{ cm}^{-1}$  se puede referir a la superposición de diferentes modos de vibración, por ejemplo, los enlaces metal-oxígeno como Ti-O, Cu-O e incluso Cu-S (usualmente se encuentra entre los  $598$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  [101,130,131,132]). Sin embargo, no es posible distinguir una banda atribuida al dopado de Cu, tal como se mencionó en los resultados de DRX. Asimismo, en la muestra 3 CuS se observa una banda en  $1388\text{ cm}^{-1}$  que puede estar relacionada con la presencia de tioacetamida utilizada como uno de los precursores para la formación de CuS [133]. Debido a estos resultados se procedió a utilizar la técnica de RAMAN, la cual podría apoyar a revelar la presencia de CuS.



**Figura 18.** Resultados de EITF de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopados con Cu y decorados con CuS

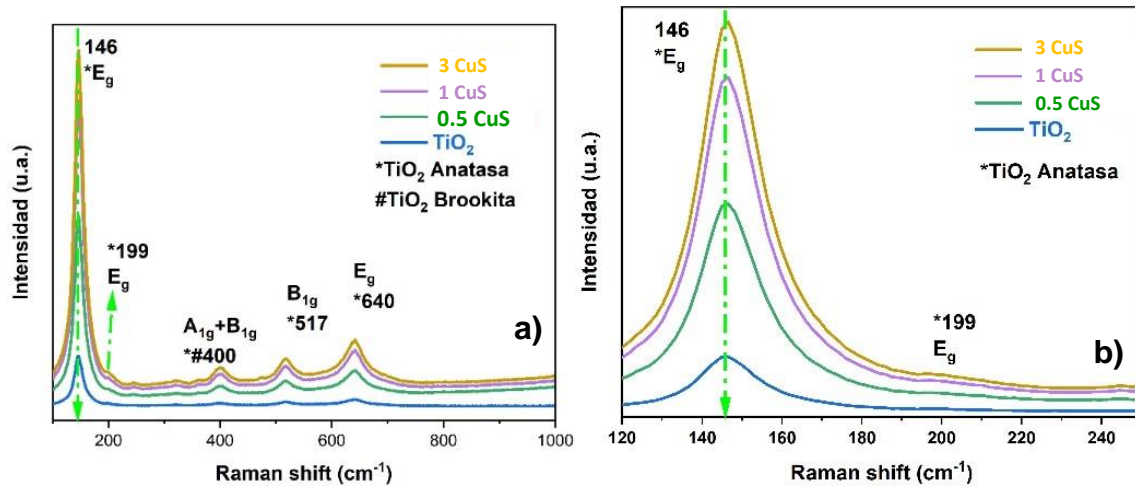
### 3.2.3 Resultados de Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia RAMAN “está relacionada con las vibraciones moleculares en la absorción de un haz de luz monocromática, láser verde o rojo, donde se dispersa inelásticamente en un cierto ángulo (generalmente  $90^\circ$ ) y la frecuencia de estos fotones reemitidos se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, lo que se llama efecto Raman” [128,134]. Aunque esta técnica es muy similar a EITF, claramente tiene sus diferencias, lo cual podría apoyar en dilucidar la presencia de CuS.

En la Figura 19 a) se presentan los espectros RAMAN de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Cu y decoradas con CuS. Las bandas que se encuentran aproximadamente en los 146, 200, 400, 517 y  $640 \text{ cm}^{-1}$ , pertenecen a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  relacionadas a los modos activos  $E_{g(1)}$ ,  $E_{g(2)}$ ,  $A_{1g}+B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  y  $E_{g(3)}$ , respectivamente [135]. No se encontró ninguna banda concerniente al CuS, la cual se encuentra generalmente alrededor de los  $470 \text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración de estiramiento del enlace S-S [136]. La falta de alguna banda relacionada con CuS podría deberse a: a) su baja concentración en las muestras, b) así como a la gran intensidad de las bandas Raman de la fase anatasa, tal como sucedió con DRX. Sin embargo, algunas investigaciones mencionan que muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Cu presentan cambios en sus señales de Raman, que están relacionadas con incremento de la intensidad, así como al ensanchamiento de las bandas conforme se va aumentando la cantidad de cobre [137].

Se observó que en las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Cu y decoradas con CuS, las bandas van aumentando en intensidad cuando se añade más cobre. Específicamente, la banda ubicada en  $146 \text{ cm}^{-1}$  muestra un ligero desplazamiento hacia la derecha (Figura 19 b). Esta banda pertenece a la vibración de estiramiento simétrico del O-Ti-O, estas modificaciones podrían sugerir un posible dopado de especies de Cu en sitios  $\text{Ti}^{4+}$  del  $\text{TiO}_2$  debido a una distorsión de la red cristalina, así como al efecto del confinamiento espacial de los fonones, el cual es común en

nanoestructuras ya que la selección de este confinamiento se relaja [138], reafirmando lo previamente mencionado en los resultados de DRX y EITF, sin embargo, sigue sin detectarse el CuS, por lo que se procedió al estudio del análisis UV-vis.



**Figura 19.** a) Resultados de RAMAN de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS; b) Aumento en las bandas 146 y 199 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.4 Resultados de Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia de absorción molecular UV-vis se basa en la medida de la transmitancia o absorbancia de disoluciones, polvos o películas de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra, teniendo un rango de absorción o transmisión de 175-2600 nm (UV/vis/NIR) [128], por lo que esta técnica de caracterización podría apoyar a detectar la presencia de CuS.

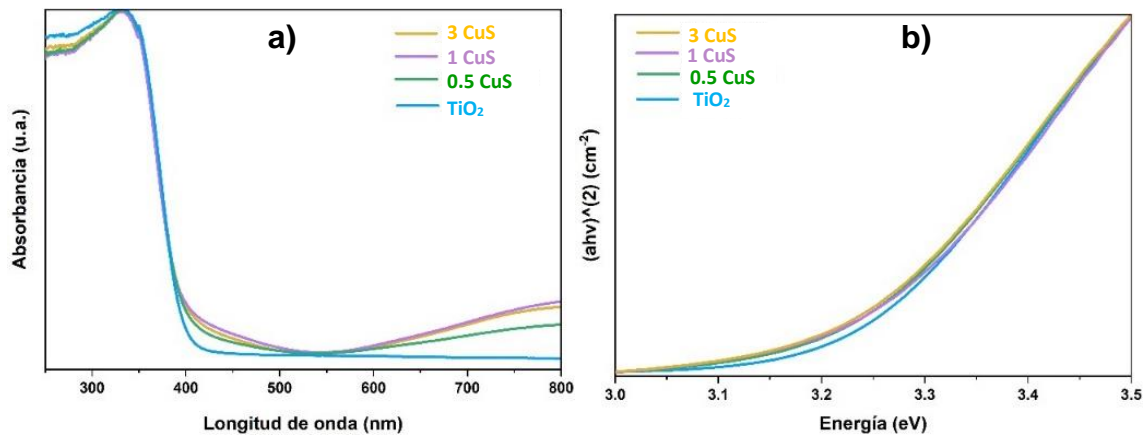
La Figura 20 a) presenta los resultados por espectroscopia UV-vis de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS. Tal como se puede observar, todos los materiales presentan un borde de absorción alrededor de 400 nm característico de los materiales con TiO<sub>2</sub> [103] debido al proceso de transferencia de carga desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) de la fase cristalina anatasa [139]. En la región de 400-500 nm, aproximadamente, se distingue una



## RESULTADOS

pequeña banda de absorción para las muestras dopadas con Cu y decoradas con CuS, la cual se le asocia con especies de cobre [140]. A medida que aumenta la cantidad de cobre, surge una banda que empieza desde los 600 nm, aproximadamente, la cual surge debido a transiciones entre las bandas de absorción de los portadores de carga libres de los materiales, es decir, de estados de valencia a estados desocupados [141,95], los cuales son característicos de la fase covelita del CuS [130]; además, la diferencia de intensidad de esta banda se debe a la concentración, composición y morfología de CuS [142], lo que confirma su presencia en la superficie del TiO<sub>2</sub>, siendo esta la primera técnica donde se exhibe el CuS a diferencia de las técnicas DRX, EITF y RAMAN.

Conjuntamente, el hecho de que la absorción sea amplia se puede vincular con la transición electrónica  $E_g$  a  $T_{2g}$  de iones  $Cu^{2+}$  con geometría octaédrica distorsionada, es decir, que ocupan sitios del  $Ti^{4+}$  en la red cristalina de TiO<sub>2</sub> [140]. Por lo regular, cuando existe un dopado con iones metálicos se da un desplazamiento hacia el rojo en la absorción debido a la creación de niveles de energía dentro de la región de banda prohibida [143]; sin embargo, este fenómeno no se observó en ningún material, de esta manera se puede explicar que a falta de subniveles intermedios en la banda prohibida es complicado obtener estructuras de heterounión [110].



**Figura 20.** Resultados de UV-vis de los materiales TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS, a) Absorbancia y b) Banda prohibida.

Las energías de banda prohibida ( $E_g$ ) de todos los materiales se calcularon a partir del diagrama Tauc con la transición directa permitida (Figura 20 b). Los resultados obtenidos están entre 3.18 a 3.21 eV y se encuentran en la Tabla 4, es decir, en lugar de disminuir, la energía aumenta conforme se agrega más cantidad de CuS, lo que probablemente se deba a las bajas interacciones entre el  $TiO_2$  y CuS, e incluso a una posible formación de óxidos de cobre, conllevando a una disminución en la propiedad fotocatalítica [139]. Al encontrar la posible presencia del CuS, se procedió a utilizar la técnica MEB, para identificar la morfología de las muestras y su composición semi-cuantitativa.

**Tabla 4.** Resultados de banda prohibida de  $TiO_2$  dopado con Cu y decorado con CuS por medio del diagrama de Tauc.

Muestra	Banda prohibida (eV)
$TiO_2$	3.18
0.5 CuS	3.19
1 CuS	3.21
3 CuS	3.19

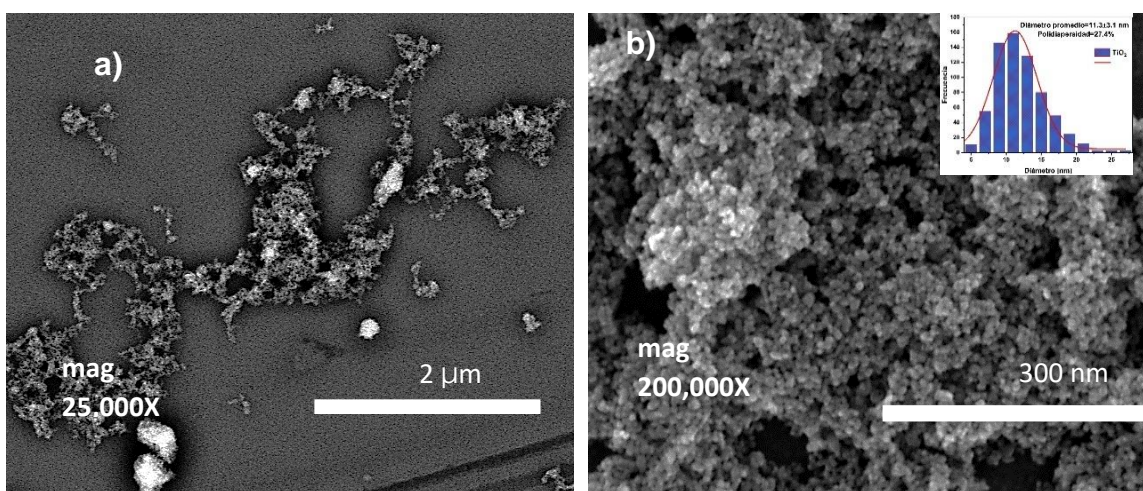
### 3.2.5 Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) “es una técnica que emplea un haz de electrones para formar una imagen y así obtener información referente a la morfología de muestras de interés [144]. La Figura 21 presenta las imágenes MEB de  $TiO_2$ , a) 25,000X, utilizando electrones retro dispersados. En la cual se observa que la morfología consiste en aglomerados, y cuando se somete a una magnificación de 200,000X (Figura 21 b), usando electrones secundarios a escala de 300 nm, se observan partículas de forma esférica con tamaños aproximados en promedio de  $11.3 \pm 3.1$  nm y con una polidispersidad de 27.4%. Cabe mencionar que la realización de los histogramas de tamaño promedio de partícula debió generarse con imágenes de microscopia electrónica de transmisión, sin embargo, debido a

## RESULTADOS

que no funcionó el equipo, no se lograron obtener estos resultados, por lo que, aunque es un error, brinda una aproximación de los posibles tamaños de partícula.

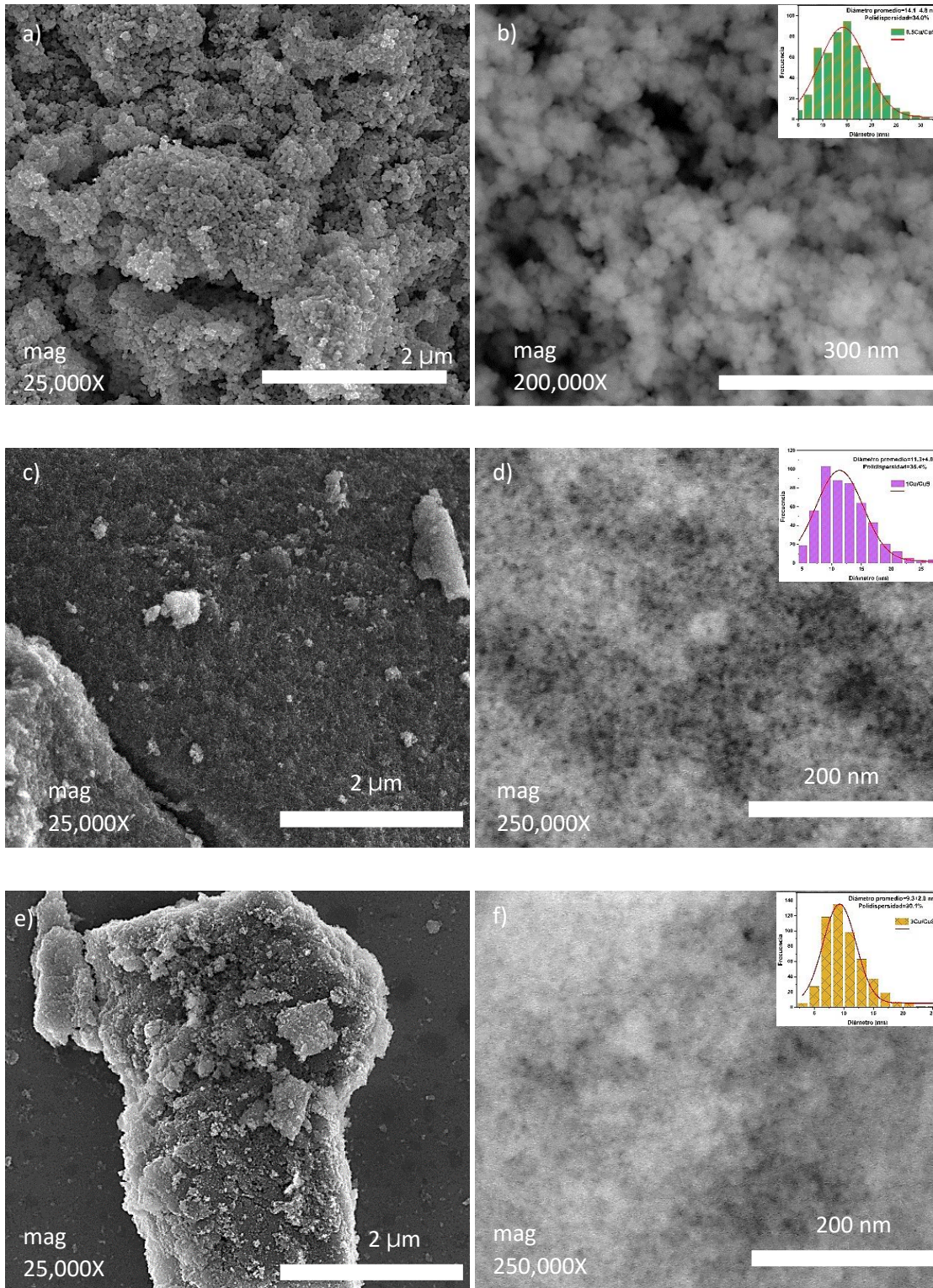
Los resultados de SEM de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con 0.5 CuS, 1 CuS y 3 CuS, se presentan en la Figura 22 a), c) y e), respectivamente, con magnificación de 25,000X, usando electrones secundarios a escala de 2  $\mu\text{m}$ . En la micrografía de la Figura 22 a), se observa que la morfología del material 0.5 CuS está conformado de aglomerados compuestos por partículas sin una forma definida comprobándose en la Figura 22 b) a magnificación de 200,000X, la cual se obtiene al usar electrones retro dispersados a escala de 300 nm y se logran observar tamaños aproximados promedio de  $14.1 \pm 4.8$  nm y una polidispersidad del 34%.



**Figura 21.** Imágenes de MEB del compuesto  $\text{TiO}_2$ , a) 25,000X electrones retro dispersados y b) 200,000X electrones secundarios.

En la Figura 22 c)  $\text{TiO}_2$  dopado con 1 CuS, nuevamente se presenta una morfología de aglomerados, los cuales, al exponerlos a una magnificación de 250,000X con electrones retro dispersados a escala de 200 nm, se observa un tamaño promedio de  $11.3 \pm 4$  nm de partículas esféricas y una polidispersidad de 35.4% (Figura 22 d).

## RESULTADOS



**Figura 22.** Imágenes de MEB de TiO<sub>2</sub> dopadas con: a) y b) 0.5 CuS a 25,000X y 200,000X; c) y d) 1 CuS a 25,000X y 250,000X; e) y f) 3 CuS a 25,000X y 250,000X.

## RESULTADOS

En la Figura 22 e) TiO<sub>2</sub> dopado con 3 CuS, se observa que la morfología se compone de aglomerados, los cuales, al someterlos a una magnificación de 250,000X utilizando electrones retro dispersados a escala de 200 nm, en donde se divide un tamaño promedio de 9.3±2.8 nm de nanopartículas esféricas con una polidispersidad de 30.1% (Figura 22 f).

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) “es una técnica que emplea un espectro de rayos X emitida por una muestra sólida, la cual es bombardeada con un haz enfocado de electrones para obtener un análisis elemental y conocer de manera semi cuantitativa la composición de las muestras, la cual tiene un límite de detección de hasta 20 mg/L”. En la Tabla 5 se presentan los resultados del análisis EDS de los materiales: TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> dopado con 0.5 CuS, 1 CuS y 3 CuS.

En todos los materiales se exhibe el Ti, producto de la formación de TiO<sub>2</sub>. Se observa la presencia del elemento O, el cual podría indicar una posible formación de óxidos, lo cual corrobora la información dada por los espectros UV e EITF. Para los elementos de S y Cu, se debe a la manifestación de CuS en los materiales 0.5 CuS, 1 CuS y 3 CuS, aunado a los resultados dados por la técnica de espectroscopia UV-vis se confirma que el CuS está presente en los materiales. Además, conforme aumenta la cantidad de CuS, también se incrementa la cantidad de Cu y S, tal como se ve en el análisis semi cuantitativo elemental del EDS.

**Tabla 5.** Resultados de análisis EDS de los materiales TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS

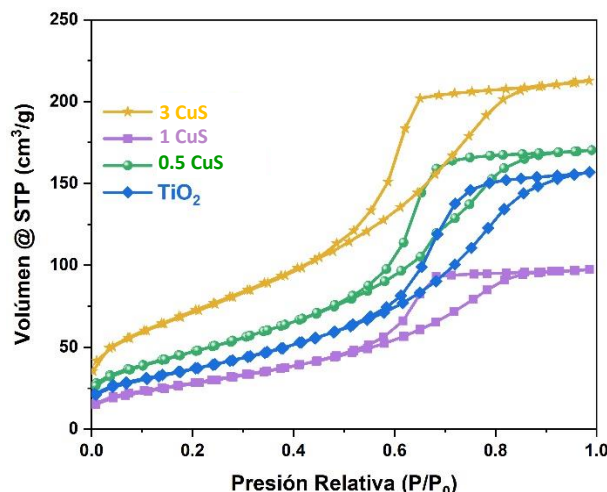
Elemento	TiO <sub>2</sub>		0.5 CuS		1 CuS		3 CuS	
	%Peso	%At	%Peso	%At	%Peso	%At	%Peso	%At
O K	43.82	70.01	57.05	81.39	52.64	76.9	58.41	80.76
S K	-	-	0.14	0.10	0.17	0.12	3.11	2.15
Ti K	56.18	29.99	26.69	12.72	46.87	22.87	32.53	15.02
Cu K	-	-	16.12	5.79	0.32	0.12	5.95	2.07

Se puede observar que la muestra 1 CuS es la única que cumple con la relación 1:1 atómica de Cu y S; en cambio las muestras de 0.5 CuS y 3 CuS tienen una diferencia de porcentaje atómico entre Cu y S, lo que puede indicar que su formación no es homogénea. Un dato importante es el área superficial de las muestras, ya que puede ayudar a explicar el proceso de adsorción / fotocátalisis de contaminantes, por lo que se procedió a su estudio.

### 3.2.6 Resultados de Adsorción Física de Nitrógeno

Ya que se necesita saber cuánta área superficial es la que está en contacto con el contaminante, se hace uso de una técnica basada en “la evaluación de isothermas de adsorción que constituyen una relación de equilibrio entre la cantidad adsorbida y la presión a una temperatura constante; esta técnica permite analizar la superficie de una muestra sólida fundamentándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N<sub>2</sub>, a baja temperatura y permitiendo explicar la distribución de tamaños y formas de poros en los especímenes sólidos ya que, en el momento de la fase final de la adsorción de un vapor en un sólido poroso, ocurre una condensación capilar producto de la curvatura de la interfase sobre la presión de condensación del vapor” [145].

La Figura 23 presenta los resultados de las isothermas de las muestras TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS, los cuales se obtuvieron por medio de una fisisorción de nitrógeno a -195 °C. Las isothermas de adsorción-desorción conseguidas se catalogan como isothermas de tipo IV (a), que son características de las muestras mesoporosas (diámetros de poro entre 2 y 50 nm), en donde la condensación capilar se acompaña de histéresis, la cual es tipo H2(b) que está relacionada con poros en forma de botella más anchos de los 4 nm [146].



**Figura 23.** Resultados de adsorción física de  $N_2$  de los materiales de  $TiO_2$  y  $TiO_2$  dopados con Cu y decorados con CuS.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de área superficial, tamaño y volumen de poro de los materiales. Se observa que al añadir especies de Cu condujo a un aumento en el área superficial de los materiales 0.5 y 3 CuS. Para el  $TiO_2$ , el área de superficie fue de  $136.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que las dopadas con Cu y decoradas con CuS son mayores. Dhonde *et al.* [147], mencionan que se puede aumentar el área superficial e incrementar la existencia de sitios activos de muestras dopadas con otros materiales por que se forman microporos, teniendo ventajas como una mayor absorción de contaminantes y evitar la recombinación del par electrón-hueco. Para el caso de la muestra 3 CuS presenta un área de superficie de  $181.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que se denota que el tamaño de las partículas disminuye al aumentar el área superficial. En la muestra 1 CuS, cuya superficie se estimó en  $104.6 \text{ m}^2/\text{g}$ , es menor que al obtenido para el  $TiO_2$  ya que posiblemente se da una saturación debido al dopado con Cu, además, de acuerdo con los resultados presentados en EDS, esta muestra fue la única que cumplió con la relación 1:1.

En cuanto al volumen y diámetro de poro, van disminuyendo conforme aumenta la concentración de especies de cobre, debido a su incorporación a los poros del  $TiO_2$  y al dopado. Ya que se necesita de diferentes técnicas para comprobar la presencia

del CuS en el material, se empleó el EEA la cual brinda seguridad en el contenido de una muestra.

**Tabla 6.** Resultados de área superficial, volumen y diámetro de poro por fisisorción de N<sub>2</sub> en las muestras TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
TiO <sub>2</sub>	136.6	0.24	8.15
0.5 CuS	176.0	0.26	7.03
1 CuS	104.6	0.15	7.03
3 CuS	181.8	0.23	6.79

### 3.2.7 Resultados de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (EEA-PAI)

Debido a que la técnica EDS es semi cuantitativa, se procedió al uso de la técnica EEA-PAI, para ratificar la presencia y cantidad de CuS presente en las muestras TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS. La espectroscopia de emisión atómica “se basa en la atomización o ionización de las muestras, excitando una parte de las especies a estados electrónicos superiores por medio de plasma, llevando a una relajación de estado fundamental emitiendo luz ultravioleta y visible, esta técnica es capaz de determinar casi todos los elementos con potencial de ionización menor al del argón” [128]. Por otro lado, la cantidad de radiación emitida es proporcional a la concentración de analito. Este hecho permite, previa comparación con patrones, cuantificar el contenido de analito con exactitud y precisión.

En la Tabla 7 se muestran los resultados del análisis EEA acoplado a un espectrofotómetro de emisión óptico en los sistemas de TiO<sub>2</sub> dopado con 0.5 CuS, 1 CuS y 3 CuS. Cabe resaltar que se encontró la presencia de S y Cu, confirmando la presencia de CuS en las muestras, así también se presenta el Ti, reafirmando lo antes mencionado con UV-vis y EDS. Si bien las cantidades obtenidas están por



debajo de los valores teóricos el valor de 1 CuS es el que más se acerca con las cantidades teóricas. Además, se puede observar que la relación 1:1 de la muestra 1 CuS difiere de los resultados presentados de EDS ya que los valores son semi cuantitativos, además la muestra parece indicar que no es homogénea, tal como se observó en las imágenes de MEB. Cabe mencionar que se utilizó un balance de materia de las reacciones de formación del CuS y TiO<sub>2</sub> (ver anexos 4.10). Como técnica adicional se utilizó el microscopio de fuerza atómica para corroborar que las muestras tienen una superficie heterogénea.

**Tabla 7.** Resultados de análisis EEA de las muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS

Muestra	Cu (mg/L)		S (mg/L)		Ti (mg/L)	
	Experimental*	Teórico <sup>#</sup>	Experimental*	Teórico <sup>#</sup>	Experimental*	Teórico <sup>#</sup>
TiO <sub>2</sub>	-----	-----	-----	-----	51.43	120.00
0.5 CuS	0.32	33.60	0.44	0.34	53.56	119.30
1 CuS	1.78	67.55	0.59	0.68	48.81	118.70
3 CuS	5.12	206.41	0.49	2.02	47.16	116.00

Nota: # los datos teóricos se realizaron siguiendo las reacciones propuestas en Anexos

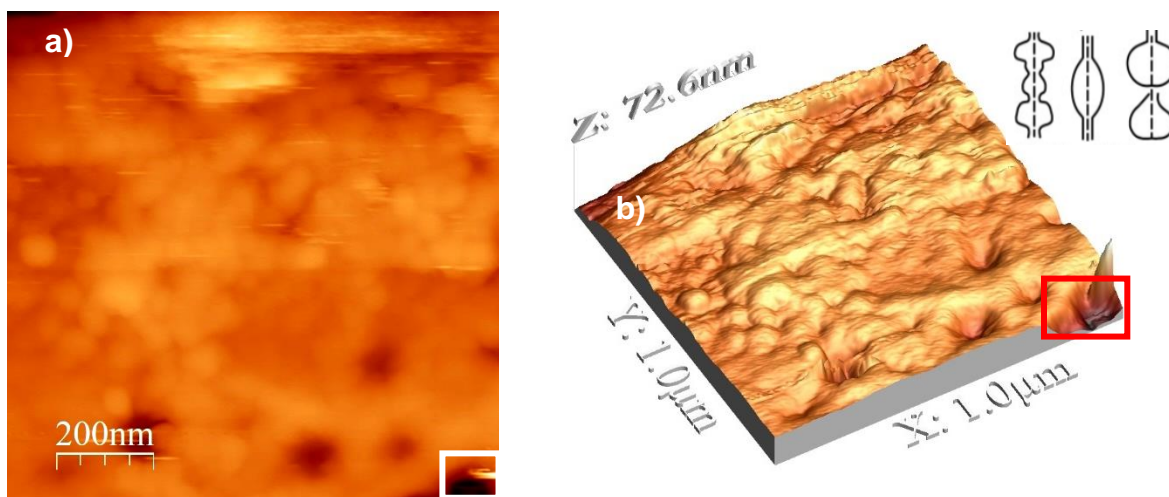
\* La concentración usada para los análisis EEA fue de 0.01g de muestra en 50 mL de agua destilada.

### 3.2.8 Resultados de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micro palanca que realiza un barrido sobre la superficie de la muestra haciendo un escaneo línea por línea generando así imágenes topográficas en 3D, mediciones en el orden de los nm, detecciones de fuerzas en nN, mediciones de viscoelasticidad y dureza, etc. [148] En la Figura 23 presenta la imagen tomada del microscopio de fuerza atómica del TiO<sub>2</sub>, donde se reafirma lo mencionado en MEB, que la morfología superficial es de aglomerados de partículas cuasi esféricas y no es homogénea, por lo que la distribución de partículas y poros no es uniforme. La parte oscura de la Figura 24 a) representa los poros, los cuales se visualizan en

## RESULTADOS

forma de botella, tal como se mostraron en los resultados de la histéresis H2(b) de BET (Figura 24 b).



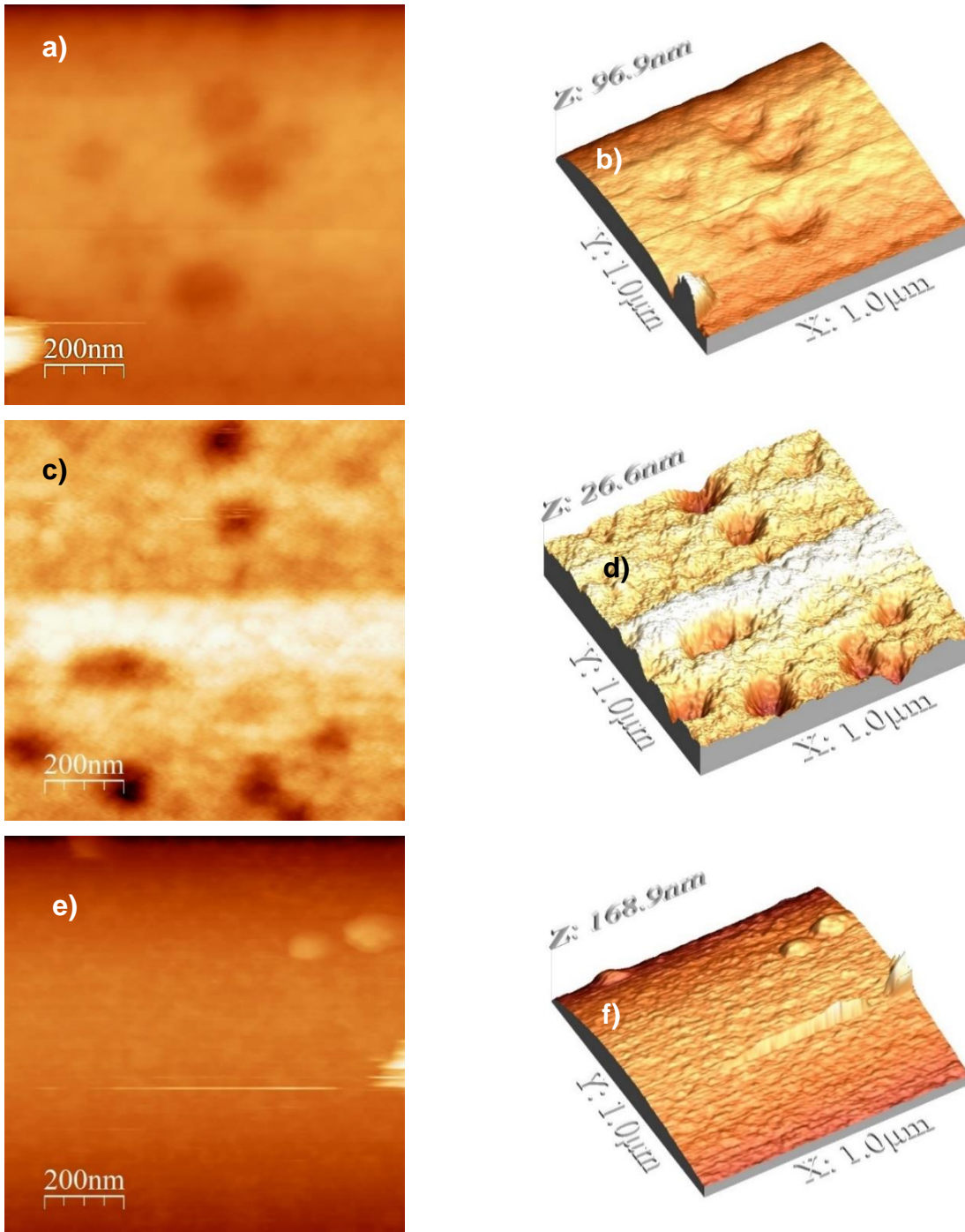
**Figura 24.** Imágenes de MFA de  $\text{TiO}_2$  a) 2D a 200 nm y b) topografía 3D enmarcando el poro en forma de botella.

La Figura 25 presenta las imágenes de MFA tomadas del  $\text{TiO}_2$  sintetizado con 0.5, 1 y 3% de CuS. En la micrografía 25 a) del material 0.5 CuS, nuevamente se confirma lo mencionado en MEB, que la morfología superficial está conformada por aglomerados heterogéneos de partículas cuasi esféricas, sin embargo, la textura superficial de la distribución de partículas y poros son más grandes y lisos que la de  $\text{TiO}_2$  sin dopar, debido a que hay una mayor cantidad de % atómico de cobre que azufre, según en los resultados de EDS y al aumento del área superficial a  $176 \text{ m}^2/\text{g}$ . La topografía esta manifestada en la Figura 25 b) en la cual, no se logra apreciar la forma completa de los poros debido a la falta de homogeneidad.

En la Figura 25 c) se observa que la morfología superficial del material 1 CuS es de aglomerados heterogéneos conformados de partículas cuasi esféricas, sin embargo, la textura y uniformidad de la distribución de partículas y poros es más rugosa que la de 0.5 CuS y  $\text{TiO}_2$ , lo que conlleva a una disminución de área superficial y volumen de poro a  $104.6 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , debido a que el % atómico coincide con la relación 1Cu:1S y al dopado de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 25 d).

En la Figura 25 e) se observa que la morfología superficial del material 3 CuS es de aglomerados heterogéneos de partículas cuasi esféricas, sin embargo, la topografía y uniformidad de la distribución de partículas es más rugosa que la de 0.5 CuS y menor que 1 CuS, lo que lleva a un aumento en el área superficial a  $181.8 \text{ m}^2/\text{g}$  y un ligero aumento del volumen de poro a  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$  (casi como el de  $\text{TiO}_2$  sin dopar), debido a que el tamaño de las partículas disminuye (9.3 nm) por la cantidad de CuS añadida y al dopado de Cu. Además, en esta micrografía no se aprecian los poros, ya que la resolución está entre 5 y 10 nm (Figura 25 f).

De manera general, se resume que por medio de las técnicas de caracterización DRX, EITF, RAMAN, UV-vis, MEB, EDS, área superficial por BET, EEA y MFA, los materiales obtenidos por hidrotérmal asistido con microondas son partículas semi esféricas en fase anatasa y brookita del  $\text{TiO}_2$  dopado con  $\text{Cu}^{2+}$  y decorado con CuS, además de presentar estructuras mesoporosas con poros en forma de botella; con esto se cree que se puedan aplicar en la adsorción de Cr (VI), así como a la foto reducción de Cr (VI) a Cr (III).



**Figura 25.** Imágenes de MFA de TiO<sub>2</sub> dopado con 0.5 CuS, a) 2D a 200 nm y b) topografía 3D; 1 CuS, c) 2D a 200 nm y d) topografía 3D; 3 CuS, e) 2D a 200 nm y f) topografía 3D.

### 3.3 RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN Y REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE Cr (VI)

#### 3.3.1 Resultados Iniciales de Adsorción y Reducción Fotocatalítica de Cr (VI)

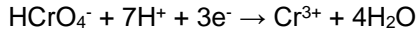
La Figura 26 presenta los resultados de la adsorción y la reducción fotocatalítica de iones Cr (VI) con pH=6 y concentración de cromo de 10 mg/L de las muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS, las cuáles se sometieron a 3 horas en oscuridad y dos con la lámpara encendida. Tal como se mencionó previamente en la metodología, para la cuantificación de Cr (VI) en solución acuosa se realizó por medio de espectrofotometría UV-visible, la cual es una técnica confiable que se ha utilizado en diversas investigaciones ya que se basa en la ley de Beer-Lambert [149]. Todas las muestras se sometieron a 180 min en oscuridad para lograr un equilibrio de adsorción-desorción de Cr (VI) en su superficie. En la fotólisis (sin fotocatalizador), las alícuotas extraídas con iones Cr (VI) continuó sin disminuir ni incrementar su concentración inicial a través del tiempo.

El resultado del TiO<sub>2</sub> presentó una adsorción del 25% de cromo inicial pero menor que las muestras dopadas de Cu y decoradas con CuS. Bajo estas condiciones, las muestras de 0.5 CuS y 1 CuS tuvieron un comportamiento afín con una adsorción del 80% de especies de Cr (VI), debido a la incorporación de cobre. Cabe mencionar que, al momento de encender la lámpara, los resultados subsecuentes se adjudican a la foto reducción de los iones Cr (VI) a Cr (III) debido a que los fotoelectrones de la banda de valencia que se excitan al irradiarse con luz UV llegando a la banda de conducción (Figura 6), e incluso interactúan con otras especies de cromo como Cr (III), Cr (II) [150]; y, en general, se observó una pequeña disminución de la concentración de Cr (VI).

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente de los espectros de UV-vis, al ser un dopado de TiO<sub>2</sub> con Cu se crean niveles intermedios de la banda prohibida, sin embargo, a diferencia de otros trabajos que obtienen una heterounión

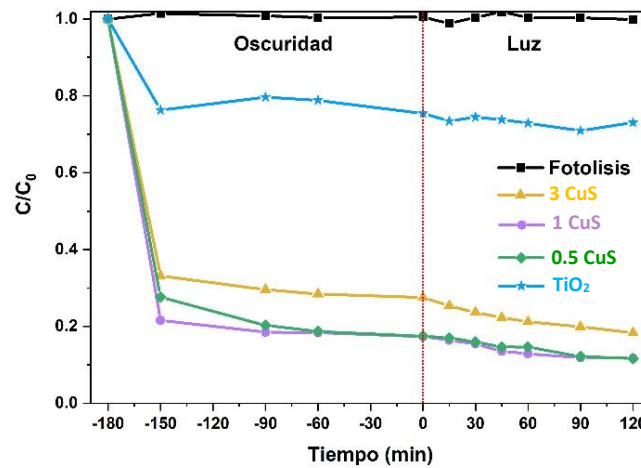
## RESULTADOS

tipo II de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CuS}$  [151], las cuales se mencionaron en la sección de 1.10 “Dopado y Heteroestructuras”. En ambientes acuosos ligeramente ácidos, es decir, alrededor de  $\text{pH}=6.0$ , la foto reducción de los iones  $\text{Cr}(\text{VI})$  se muestra en la ecuación 3.2 [152,153].



Ec. 3.2

En este proyecto el rendimiento fotocatalítico es bastante bajo, comparándolo con estudios realizados con  $\text{TiO}_2$  [154], lo cual se puede atribuir a la baja cristalinidad de las muestras, así como por los tamaños de cristal, tal como se mencionaba anteriormente.



**Figura 26.** Resultados de adsorción y reducción fotocatalítica de  $\text{Cr}(\text{VI})$  usando los materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Cu}$  y decorados con  $\text{CuS}$  en condiciones de:  $[\text{Cr}(\text{VI})]=10$  ppm, polvo=1 mg/L,  $\text{pH}=6$ ].

### 3.3.2 Resultados de Adsorción y Reducción Fotocatalítica de $\text{Cr}(\text{VI})$ a concentraciones de $\text{Cr}(\text{VI})$ de 5, 20 y 30 mg/L

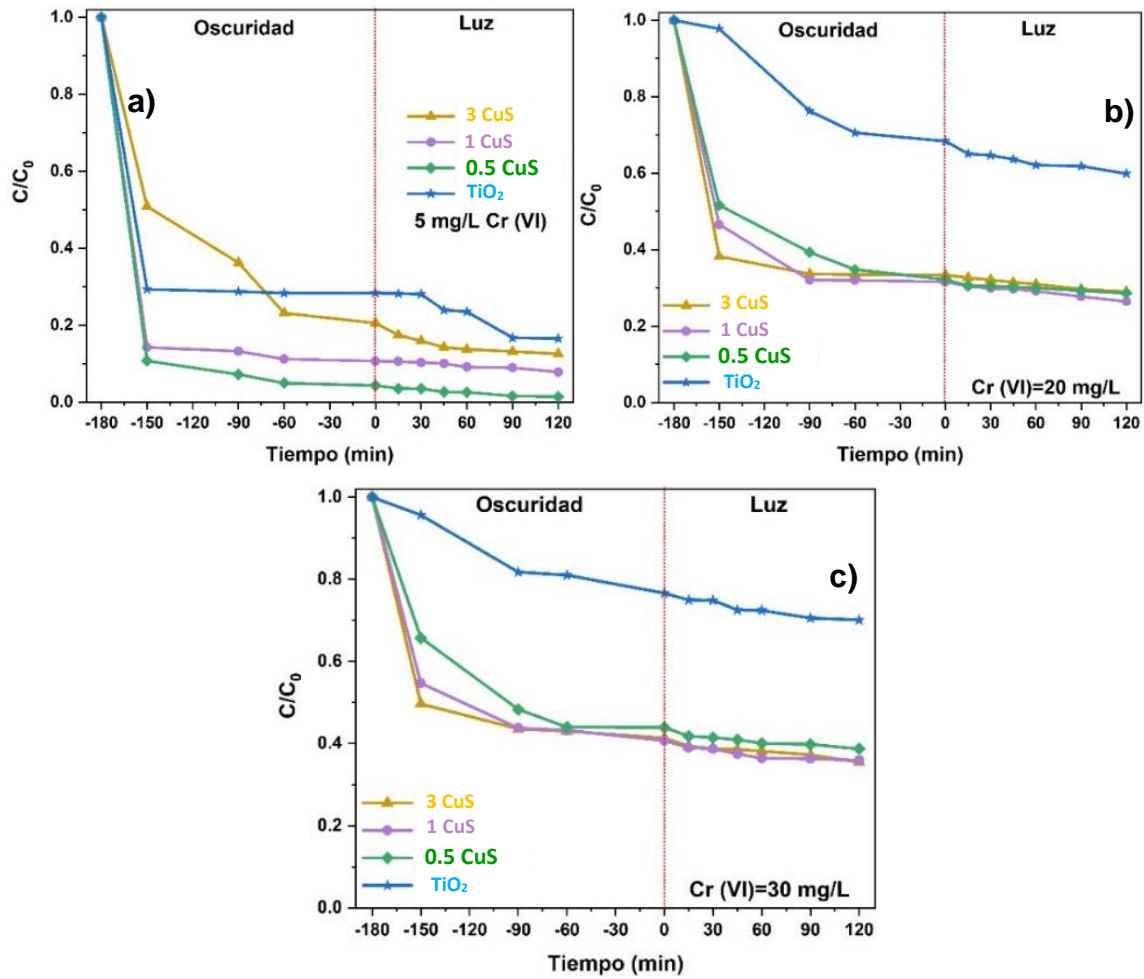
La Figura 27 presenta los resultados del estudio de la adsorción y reducción fotocatalítica de  $\text{Cr}(\text{VI})$  a diferentes concentraciones iniciales (5, 20 y 30 mg/L), en condiciones de  $\text{pH}=6$ . A una concentración de 5 mg/L de  $\text{Cr}(\text{VI})$ , la adsorción de

## RESULTADOS

especies de cromo está entre el 70-95% y una reducción fotocatalítica del 3% (Figura 27 a). En cambio, a concentraciones mayores como 20 y 30 mg/L (Figura 27 b y c), la adsorción disminuye a valores cercanos al 70% y con una reducción fotocatalítica alrededor del 6% de la concentración inicial.

En el caso de  $\text{TiO}_2$ , tuvo un comportamiento menor con aquellas muestras dopadas con Cu/CuS. Cabe mencionar que a concentraciones iniciales de Cr (VI) de 20 y 30 mg/L, se puede observar que el comportamiento de las 3 muestras dopadas con Cu/CuS, son muy similares debido a que se llega a un punto de saturación de cromo adsorbido en la superficie por lo que ya no permite continuar con el proceso fotocatalítico.

## RESULTADOS



**Figura 27.** Resultados de adsorción y foto reducción de Cr (VI) usando los materiales  $TiO_2$  dopados con Cu y decorados con CuS en condiciones de: a) [Cr (VI)]=5 ppm, polvo=1 mg/L, pH=6]; b) [Cr (VI)]=20 ppm, polvo=1 mg/L, pH=6] y; c) [Cr (VI)]=30 ppm, polvo=1 mg/L, pH=6].

### 3.3.3 Resultados de las Isotermas de Adsorción de Cr (VI) a concentraciones de 5, 20 y 30 mg/L

Retomando los datos anteriores en ambientes sin irradiación de luz ultravioleta, se produjeron isotermas de adsorción. Los modelos que se emplearon fueron Langmuir, Freundlich, Temkin y Jovanovich ya que explican la interacción entre la concentración del adsorbato (moléculas o iones) y la capacidad de adsorción



(superficie del adsorbente), en otras palabras, estudiar el proceso de adsorción en condiciones de equilibrio [155,156].

El primer modelo que se presenta es el de Langmuir, el cual manifiesta que la adsorción del adsorbato sucede en superficies que no son heterogéneas en la elaboración de una monocapa y, por lo tanto, no hay interacción con las especies adsorbidas. La ecuación lineal con la que se presenta es Ec. 3.3 [157]:

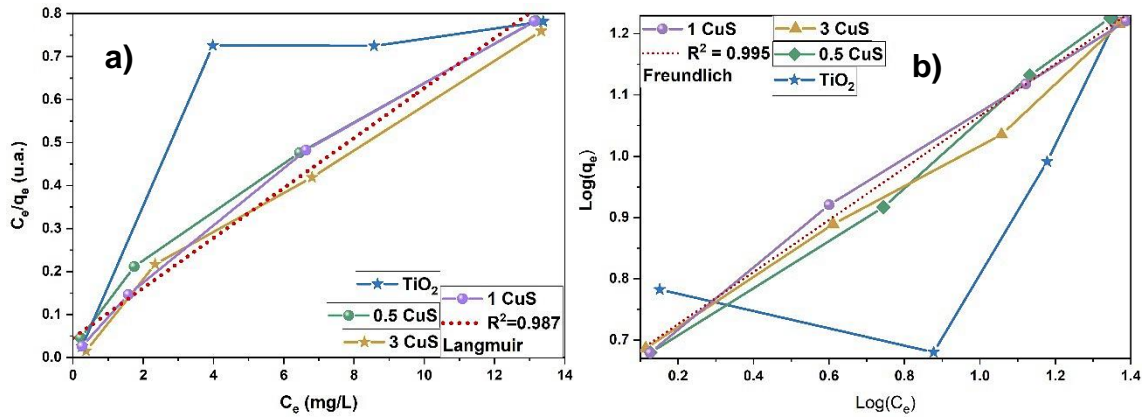
$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{\max}} \right) C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde  $C_e$  es la concentración de especies de Cr (VI) en equilibrio (mg/L),  $q_e$  es la cantidad adsorbida en condiciones de equilibrio (mg/g),  $q_{\max}$  es la cantidad máxima de especies adsorbidas y  $K_L$  es la constante de adsorción de Langmuir. En la Tabla 8 y la Figura 28 a) y b) se presentan los resultados de las isothermas Langmuir y Freundlich para los materiales dopados y no dopados de Cu/CuS. Como se puede observar, entre mayor sea la concentración de Cu/CuS en el sistema de dopado, mayor será la cantidad máxima de adsorción de cromo ( $q_{\max}$ ), y por lo tanto habrá un incremento en la capacidad de adsorción de los iones Cr (VI). Para evaluar la viabilidad de adsorción del Cr (VI), se calculó un factor de separación adimensional del equilibrio o intensidad de adsorción ( $R_L$ ) que se presenta en la ecuación 3.4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Al evaluar el  $R_L$ , los resultados se someten a cuatro posibilidades, los cuales son:  $0 < R_L < 1$  para una adsorción favorable;  $R_L = 1$  para una adsorción lineal,  $R_L > 1$  para una adsorción desfavorable y  $R_L = 0$  para una adsorción irreversible [158,159]. En este proyecto, los materiales dopados y sin dopar de Cu/CuS, presentan valores de  $0 < R_L < 1$ , lo que revela que las muestras son adecuadas para la adsorción de iones Cr (VI) en medio acuoso.

## RESULTADOS



**Figura 28.** Isothermas de Adsorción de los materiales TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS: a) Isothermas de Langmuir, y b) Isothermas de Freundlich

Otro modelo de adsorción que se estudió en este trabajo fue el modelo de Freundlich, el cual atribuye que la adsorción sucede en una superficie no homogénea y presenta mediante la ecuación logarítmica (Ec. 3.5):

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de Cr (VI) adsorbido en condiciones de equilibrio (mg/g),  $n$  es la intensidad de adsorción y  $K_F$  es la constante de la isoterma de Freundlich, mientras que  $C_e$  es la concentración de equilibrio de los iones Cr (VI) (mg/L). En el caso de “ $n$ ”, no es más que una guía del funcionamiento de la adsorción, es decir, si ésta es favorable o desfavorable, el cual debe ser  $n \geq 1$ ; en cambio, si se tienen valores de  $2 \leq n \leq 10$ , significa que el proceso de adsorción es considerable [160,161]. Analizando los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) mostrados en la Tabla 8, el modelo de Freundlich tiene un mayor acoplamiento a los datos de equilibrio que el modelo de Langmuir para las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS, por lo que se determina que la adsorción se da en una superficie heterogénea en multicapa. Estos resultados son similares a los reportados por Krishnani K.K., *et al.*, quienes emplearon biomatrices de cáscara de arroz para la remoción de diferentes contaminantes metálicos [162].

## RESULTADOS

**Tabla 8.** Resultados de las isotermas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de los materiales TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS con modelos Langmuir y Freundlich.

Muestras	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub> <sup>*</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	7.11	0.354	0.911	0.220	1.35	0.686	0.997
<b>0.5 CuS</b>	18.21	0.662	0.982	0.131	3.22	7.43	0.993
<b>1 CuS</b>	20.79	0.402	0.987	0.199	2.28	6.10	0.995
<b>3 CuS</b>	26.73	0.151	0.985	0.398	2.56	0.254	0.990

\*Tomando en cuenta que C<sub>0</sub>=10 mg/L

En la Figura 29 y en la Tabla 9 se presentan los resultados de las isotermas de Temkin y Jovanovich. El primero se refiere a la disminución lineal del calor de adsorción entre adsorbato y adsorbente, mientras que se ignoran las concentraciones que pueden ser extremadamente bajas y muy altas; además, también supone una distribución uniforme de la energía límite hasta cierto nivel máximo de energía, la ecuación 3.6 está dada de la siguiente manera [163]:

$$N=B*\ln(A*C) \quad \text{Ec. 3.6}$$

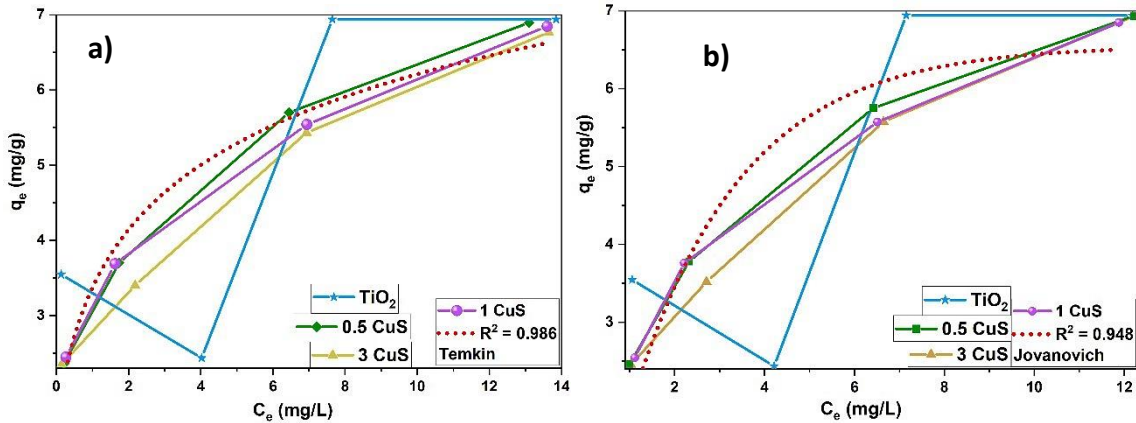
Donde, N es la concentración adsorbida en el equilibrio (q<sub>e</sub>, mg/g), C es la concentración en el equilibrio (C<sub>e</sub>, mg/L), A es la constante de la isoterma de Temkin (L/g), B es la constante relacionada con el calor de adsorción, es decir (Ecuación 3.7):

$$B = \frac{RT}{b} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde R es la constante de gases ideales (8.314 J/mol\*K), b es la constante de Temkin y T es la temperatura absoluta (K). Los resultados de la R<sup>2</sup> son menores que los de Freundlich, por lo que no se aplica esta isoterma, además se observa que la de mejor comportamiento es la muestra 1 CuS, ya que relacionando los resultados dados en MFA, la superficie no es homogénea, incluso es más rugosa y

RESULTADOS

aunque disminuyen el volumen y diámetro de los poros se perciben con mayor claridad.



**Figura 29.** Gráficas de los modelos a) Temkin, y b) Jovanovich en la adsorción de Cr (VI).

El modelo de la isoterma Jovanovich se utilizó para representar la adsorción de la monocapa sobre superficies homogéneas sin interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, además, toma en consideración las vibraciones generadas en las interacciones de una especie adsorbida en la superficie del adsorbato. la ecuación 3.8 está dada de la siguiente manera [164].

$$q_e = q_m(1 - \exp^{-KC_e}) \tag{Ec. 3.8}$$

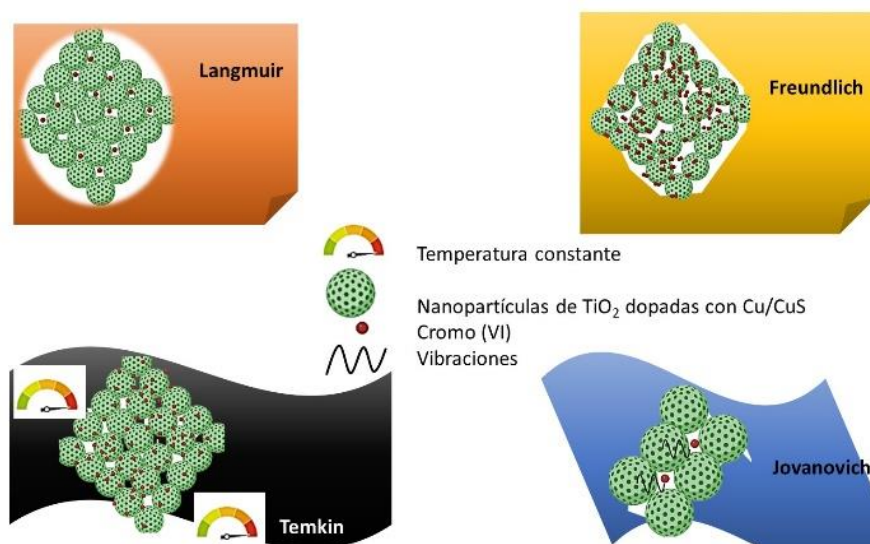
Donde  $q_e$  es la concentración adsorbida en el equilibrio del contaminante,  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $q_m$  (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción y  $K$  (L/mg) es la constante de Jovanovich. Se observa que esta isoterma tampoco es mayor su  $R^2$  que la de Freundlich, por lo que la adsorción del cromo sucede en una superficie heterogénea en multicapa, tal como ya había mencionado. Sin embargo, el comportamiento de la muestra 3 CuS es mejor que 1 CuS, debido a que tiene mayor cantidad de cobre y azufre (Figura 29).

## RESULTADOS

**Tabla 9.** Resultados de las isotermas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de los materiales TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS con los modelos Temkin y Jovanovich

Muestras	Modelo de Temkin			Modelo de Jovanovich		
	A (L/g)	b (J/mol)	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	6.00	1853.75	0.458	7.83	0.105	0.344
0.5 CuS	17.51	835.49	0.948	15.72	0.446	0.847
1 CuS	4.85	583.36	0.986	16.65	0.383	0.948
3 CuS	1.72	441.68	0.974	19.46	0.176	0.994

La Figura 30 es una representación esquemática de lo que sucede en las diferentes isotermas para un mejor entendimiento. A simple vista se observa que la isoterma que mejor se ajusta a los materiales es la Freundlich ya que la superficie no es homogénea y las concentraciones de CuS varían, además de que no cumplen con la relación 1Cu:1S excepto la de 1 CuS.



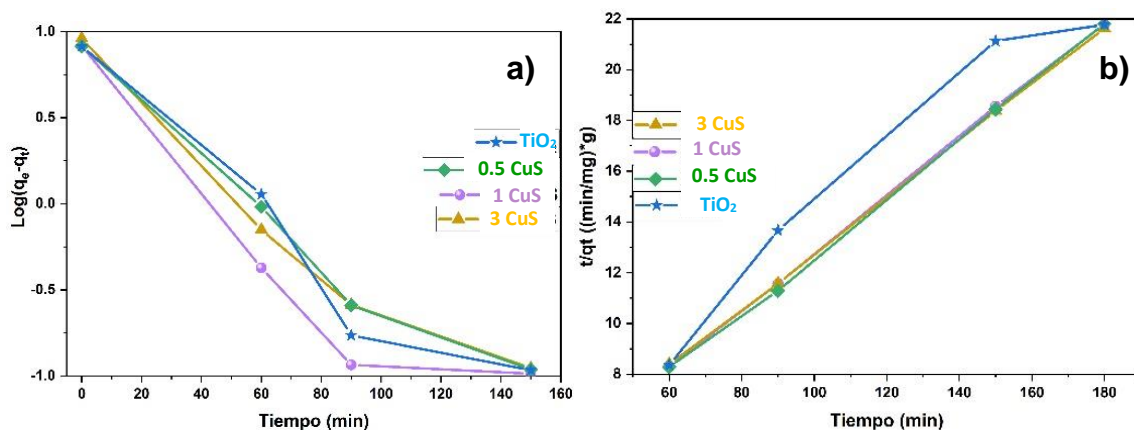
**Figura 30.** Representación esquemática de los procesos de adsorción con base en distintos modelos de adsorción.

### 3.3.4 Análisis de las Cinéticas de Adsorción de Cr (VI)

Para el análisis de las cinéticas de adsorción de los materiales TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS, los datos se obtuvieron bajo condiciones de pH=6 y con una concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, calculándose los modelos de pseudo primer y segundo orden. El modelo de pseudo primer orden es también llamado “la ecuación de velocidad de Lagergren’s”, considera que el proceso de la adsorción es físico (sucede cuando las moléculas del adsorbato permanecen unidas a la superficie del adsorbente por medio de fuerzas de Van der Waals), y expone una adsorción heterogénea (sistemas sólido-líquido) en función de la capacidad de adsorción del adsorbente [165]. La Ecuación 3.9 presenta al modelo de pseudo primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{Ec. 3.9}$$

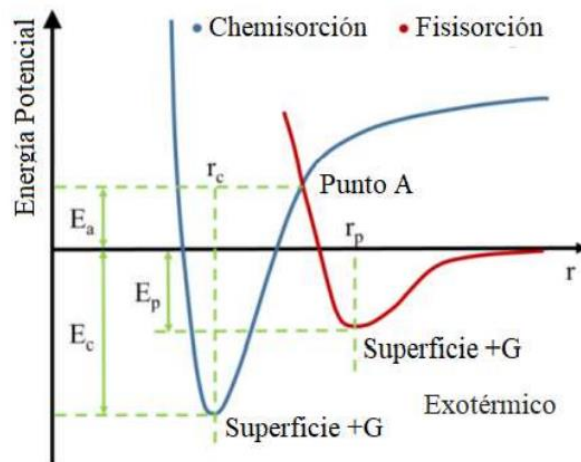
Donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida en condiciones de equilibrio (mg/g),  $q_t$  es la cantidad adsorbida en cualquier momento dado  $t$  (mg/g),  $t$  es el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción (min) y  $k_1$  es la constante de velocidad de la adsorción de pseudo primer orden. Inmediatamente se observa en la Figura 31 a), que el comportamiento de los materiales no es lineal por lo que se anticipa que el valor de la  $R^2$  se aleje de la unidad.



**Figura 31.** Cinéticas de adsorción de los materiales TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS, a) Cinética de primer orden, y b) Cinética de segundo orden.

## RESULTADOS

En el caso del modelo de pseudo segundo orden contempla que la adsorción se manifiesta linealmente por el cuadrado del número de sitios que ya no están activos en la superficie del adsorbente [166]. Es importante mencionar que este modelo interpreta a la quimisorción como el fenómeno que describe el proceso de adsorción. La quimisorción involucra la formación de enlaces químicos entre la molécula y un punto en específico de la superficie del adsorbente, en la Figura 32 explica brevemente la diferencia entre una adsorción física y una química [167].



**Figura 32.** Diferencia entre fisisorción y quimisorción [167].

El modelo de pseudo segundo orden se expresa mediante la ecuación 3.10:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. En la Figura 31 b) se presenta la gráfica de la cinética de pseudo segundo orden, donde se observa que los materiales dopados de Cu y decorados con CuS tienen un comportamiento lineal, confirmándose en la Tabla 10, ya que las cantidades adsorbidas calculadas utilizando el modelo de pseudo segundo orden, muestran coeficientes de correlación son superiores a 0.99, coincidiendo con los resultados experimentales.

RESULTADOS

**Tabla 10.** Resultados de cinéticas de adsorción de Cr (VI) a pH=6 de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS.

Muestras	q <sub>e</sub>	Cinética de pseudo primer orden			Cinética de pseudo segundo orden		
	experimental (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2.456	0.014	2.113	0.907	0.008	2.947	0.991
<b>0.5 CuS</b>	8.256	0.029	6.292	0.951	0.010	8.780	0.999
<b>1 CuS</b>	8.266	0.030	4.218	0.830	0.029	8.432	0.999
<b>3 CuS</b>	7.246	0.029	4.774	0.932	0.019	7.519	0.999

De modo comparativo para un mejor entendimiento de la eficiencia del material 1 CuS contra otros materiales, en la Tabla 11 se presentan resultados de otros materiales en la adsorción de Cr (VI). Donde se indica que, en condiciones ácidas, concentración inicial de Cr (VI) de 10 mg/L, 1 mg/L de material TiO<sub>2</sub> dopado con 1 CuS, en 30 min se logró una adsorción de 20.79 mg/g, la cual es mayor a la de otros materiales como el Fe/Cu NPS, TiO<sub>2</sub>-rGH hidrogel, MWCNT y caolinita, pero menor a la montmorillonita y bentonita.

**Tabla 11.** Comparativo de diferentes materiales adsorbentes para la remoción de Cr (VI).

Material	Máx., capacidad de adsorción (mg/g)	Conc. Inicial de Cr (VI) (mg/L)	Tiempo de Contacto (min)	Dosis de adsorbente (g)	Área superficial inicial (m <sup>2</sup> /g)	pH	Ref.
<b>1 CuS</b>	20.79	10	30	0.01	104.6	6	El presente trabajo
<b>Bentonita</b>	89.1	10-200	240	0.05-0.25	37.67	2	168
	113	0.5-3 M	-	2	93.5	5	169
<b>Montmorillonita</b>	22.2	20	40	0.5	-	3.8-5.5	170
<b>Fe/Cu NPS</b>	20.5	5	20	0.6 g/L	-	3	171
<b>MWCNT</b>	13.2	20	40	0.15	65.2	2.5-4	172
<b>80% TiO<sub>2</sub>-rGH hidrogel</b>	13.09	10	80	100 mg	437.6	5.5	173
<b>MWCNT</b>	3.12	1	240	75 mg	156	3	174
<b>Caolinita</b>	0.57	0.1-0.5	1440	0.2	-	2-4	175



### 3.3.5 Análisis del pH en la Adsorción de Cr (VI)

La Figura 33 a) muestra el resultado del material 1 CuS y en la Figura 33 b) presenta el resultado del TiO<sub>2</sub> solo, en la adsorción y reducción fotocatalítica de los iones Cr (VI) a pH=2, 4, 6, 8 y 10. Empezando con el análisis de la muestra 1 CuS, ésta presenta una adsorción alrededor del 80% de especies de cromo en condiciones alcalinas, en cambio, para el TiO<sub>2</sub> cuenta con una adsorción que oscila en el 30% de la concentración total. En pH ácidos los dos materiales presentan una adsorción de aproximadamente el 10 %. Recordando que los iones HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, son las especies predominantes soluciones ácidas, las cuales tienen un contacto mínimo con la superficie de las muestras (Ec. 3.2).

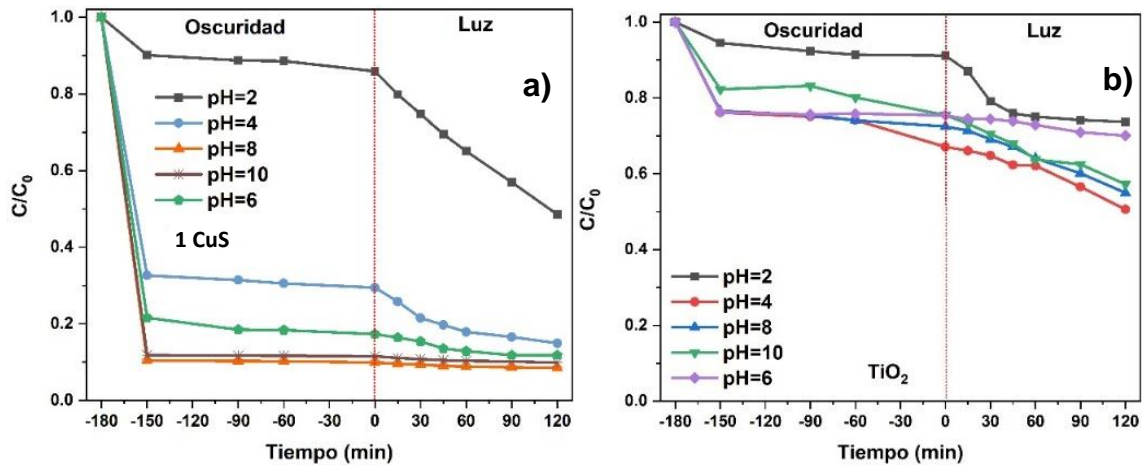
Cuando se enciende la lámpara de ultravioleta, la concentración de Cr (VI) decrece debido a la foto reducción de Cr (VI) a Cr (III) cuando los electrones foto excitados pasan de la banda de valencia a la de conducción. En la foto reducción de Cr (VI) bajo condiciones de pH alcalinas, los iones CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se reducen a Cr(OH)<sub>3</sub>, los cuales interactúan con la superficie del fotocatalizador debilitando su rendimiento fotocatalítico debido a la falta de sitios activos que ya fueron ocupados en la adsorción previa (Ec. 3.11) [176]:



Cuando se emplea la reducción fotocatalítica de Cr (VI) por medio de 1 CuS, ésta disminuye en menor porcentaje quizás por una saturación de especies de Cr (VI) en la superficie de las muestras, disminuyendo la interacción del fotocatalizador con los fotones provenientes de la fuente de luz, también puede estar relacionado con el punto isoeléctrico del TiO<sub>2</sub>, el cual es de 4.27 [177], es decir, a mayores pH el material asume carga negativa (Figura 34), por lo que no habría ni adsorción ni foto reducción. En el caso del CuS, cuenta con un punto isoeléctrico de 3 [178], pero el TiO<sub>2</sub> es el de mayor proporción es el que se toma en cuenta. Sin embargo, en el momento en el que se ajustó el pH a 2, el valor de la adsorción fue pequeña, pero

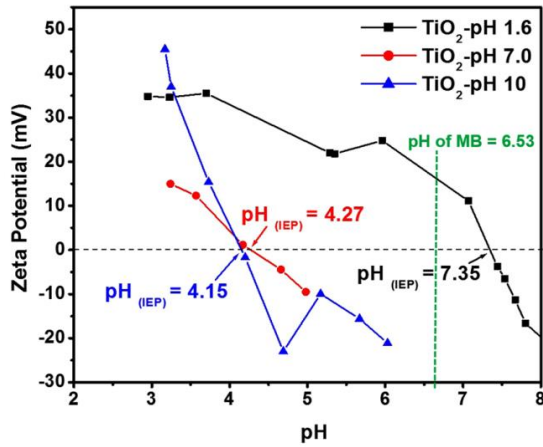
## RESULTADOS

tuvo una mayor foto reducción de Cr (VI), que las de pH básicos; este resultado se presentó en la muestra 1 CuS, siendo parecido al  $\text{TiO}_2$ . Por lo que se considera una mejor opción usar soluciones con pH ácidos para lograr un comportamiento de adsorción con foto reducción.



**Figura 33.** Resultados de la adsorción y foto reducción de Cr (VI) a diferentes valores de pH del material: a)  $\text{TiO}_2$  dopado con 1 CuS y, b)  $\text{TiO}_2$

Un dato importante mencionado por la CONAGUA [34], el pH promedio en el que se vierten los contaminantes en el Estado de San Luis Potosí es de 7.8, lo que significa que la muestra  $\text{TiO}_2$  dopada con 1 CuS podría ser un buen material adsorbente pero no un buen fotocatalizador.



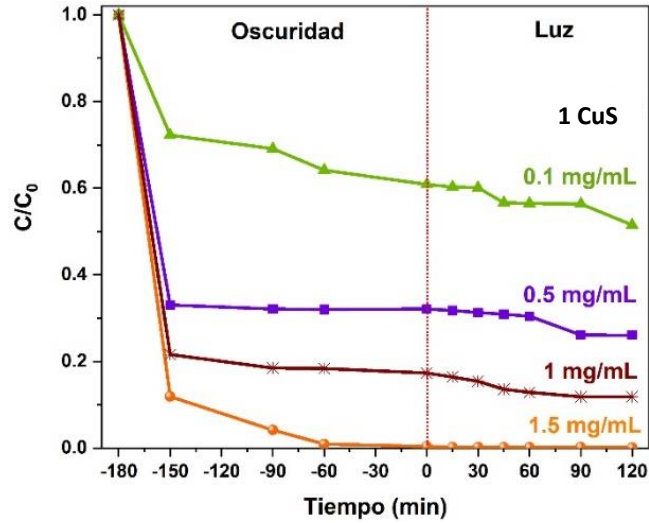
Metal Sulfides		
sample	method	IEP
ZnS(s), synthetic	zeta meter	3.0 <sup>e</sup>
ZnS(s), synthetic	microelectrophoresis	6.7 <sup>b</sup>
ZnS(s), synthetic	zetasiser	8.0 <sup>e</sup>
ZnS(s), sphalerite	zetasiser	3.0 <sup>e</sup>
ZnS(s), synthetic	microelectrophoresis	6.8 <sup>d</sup>
ZnS(s), synthetic (wurtzite)	zeta meter	8.5 <sup>e</sup>
ZnS(s), sphalerite	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
CdS(s), synthetic	zeta meter	7.5 <sup>f</sup>
CdS(s), synthetic	zeta meter	3.8 <sup>g</sup>
CdS(s), synthetic (hawleyite)	zeta meter	7.0 <sup>e</sup>
CdS(s), synthetic	titration	7.6 <sup>f</sup>
PbS(s), galena	electrophoresis	<3.0 <sup>h</sup>
PbS(s), synthetic (galena)	electrophoresis	5.0 <sup>h</sup>
PbS(s), galena	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
PbS(s), synthetic (galena)	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
HgS(s), cinnabar	titration and adsorption	3.5 <sup>i</sup>
HgS(s), synthetic (cinnabar)	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
HgS(s), synthetic (metacinnabar)	zeta meter	5.1 <sup>e</sup>
HgS(s), synthetic (metacinnabar)	zeta meter	7.0 <sup>j</sup>
NiS(s), synthetic	microelectrophoresis	<3.0 <sup>b</sup>
NiS(s), synthetic	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
CuS(s), synthetic (covellite)	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
CuS(s), covellite	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
Cu <sub>2</sub> S(s), chalcocite	zeta meter	e
FeS(s), synthetic	zeta meter	5.7 <sup>e</sup>
FeS <sub>2</sub> (s), marcasite	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
FeS <sub>2</sub> , pyrite	zeta meter	2.5 <sup>e</sup>
CoS(s), synthetic	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
MnS(s), synthetic	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , stibnite	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , orpiment	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
MoS <sub>2</sub> , molybdenit	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>
S(s), synthetic	zeta meter	<3.0 <sup>e</sup>

Figura 34. Punto isoeléctrico del TiO<sub>2</sub> y CuS [177,178].

### 3.3.6 Efecto de diferentes concentraciones de 1 CuS

Finalmente, en la Figura 35 se presenta el análisis realizado a la eliminación y foto reducción de especies de Cr (VI) usando cantidades 0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 g/L de la muestra 1 CuS. Se observa que la adsorción de especies de Cr (VI) aumenta a medida que se incrementa la cantidad del material 1 CuS, esto se explica ya que se eleva el número de sitios activos que ayuden a lograr la adsorción de iones Cr (VI). Sin embargo, el valor de la reducción fotocatalítica de Cr (VI) disminuye, ya que la superficie del material se llena de especies de Cr (VI). Cabe mencionar que cuando existe una concentración considerable de fotocatalizador, hay riesgo de que la solución se vuelva turbia, imposibilitando la interacción entre la luz y el fotocatalizador [179].

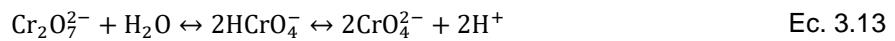
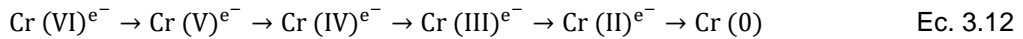
RESULTADOS



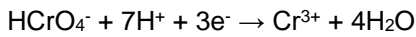
**Figura 35.** Resultados de cambio de concentración de TiO<sub>2</sub> dopado con 1 CuS bajo las condiciones de: pH=6, [Cr (VI)]=10 mg/mL]

**3.3.7 Mecanismo propuesto de adsorción y foto reducción de Cr (VI) a (III)**

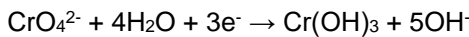
A continuación, se presenta las reacciones de un posible mecanismo de foto reducción de Cr (VI), tal como se había mencionado en la introducción [45] se tienen las reacciones 3.12 y 3.13; además, en la importancia de la variación del pH de la solución, en el que a condiciones ácidas se obtiene la reacción Ec. 3.14 y a condiciones básicas se presenta la reacción 3.15, donde se logra obtener Cr (III) a pH ácido.



En condiciones ácidas Ec. 3.14



En condiciones alcalinas Ec. 3.15



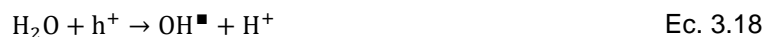
Ya que el primer paso es la adsorción, donde el Cr (VI) queda adherido en la superficie del material. Cuando se enciende la lámpara UV, se irradia el material

## RESULTADOS

separando los electrones de la banda de valencia a la de conducción (Ec. 3.16 y 3.17) [150].



Además, la energía del  $\text{TiO}_2$  al ser más negativa que el  $\text{CuS}$ , los electrones fotogenerados se mueven hacia los  $h^+$  que se encuentran en la banda de conducción del  $\text{CuS}$ . Posteriormente, en la parte de los  $h^+$  al ser un agente reductor, se produce una reacción de oxidación del agua, produciendo radicales  $\text{OH}^\bullet$  y los  $\text{Cu}$  pueden reaccionar con el oxígeno disuelto produciendo radical  $\text{O}_2^\bullet$  (Ec. 3.18 y 3.19).



Luego, gracias a la presencia de los electrones fotogenerados, se produce la fotooxidación del  $\text{Cr}$  (VI) a (III), tal como se muestra en la reacción 3.20.



En la Figura 36 se presenta el esquema del posible mecanismo en el que se lleva a cabo la adsorción de  $\text{Cr}$  (VI) y su foto reducción a  $\text{Cr}$  (III) en los materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con  $\text{Cu}$  y decorados con  $\text{CuS}$ .

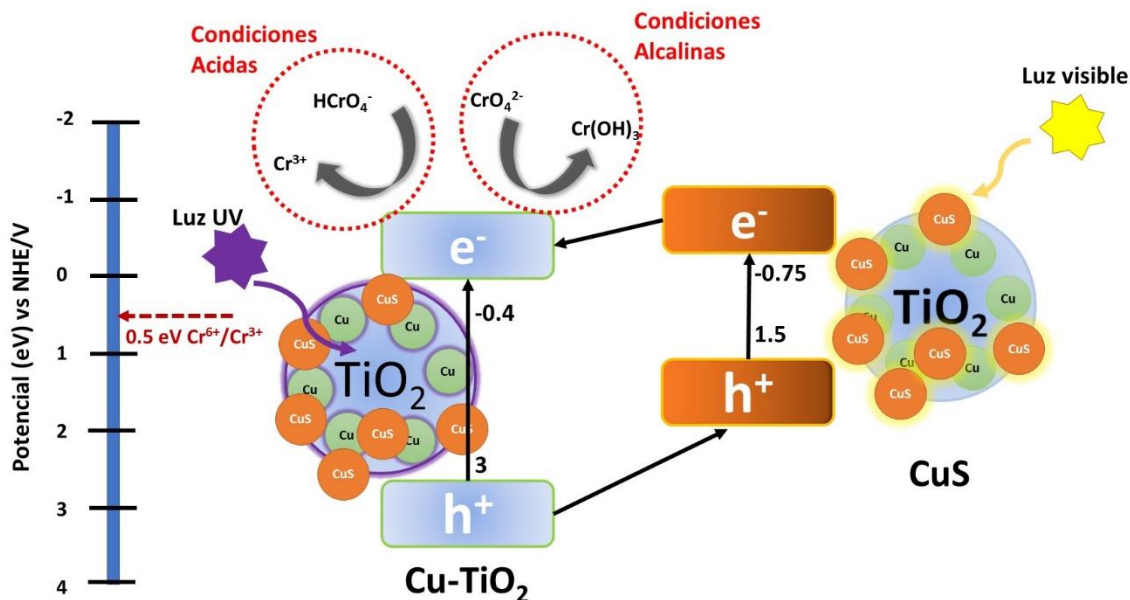


Figura 36. Mecanismo de adsorción de Cr (VI) y foto reducción a Cr (III).

## CONCLUSIONES

En conclusión, se lograron sintetizar materiales de  $\text{TiO}_2$  con 0, 0.5, 1 y 3% de  $\text{CuS}$  utilizando el método hidrotérmal asistido con microondas, el cual cuenta con propiedades adsorbentes y fotocatalíticas. De acuerdo con los resultados de las caracterizaciones de DRX y Raman, se identificaron las fases anatasa y brookita del  $\text{TiO}_2$ , afirmando que hay un dopado por intersticios, ya que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  son más grandes que el  $\text{Ti}^{4+}$  con 73 y 68 pm, respectivamente, dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Los resultados de UV-vis, EDS e EEA confirman la presencia de  $\text{CuS}$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$ , al detectarlo a partir de los 600 nm, elementalmente cualitativa y cuantitativamente. Posterior a esto, las muestras se sometieron a un estudio simultáneo entre la adsorción y reducción fotocatalítica de iones Cr (VI) en medio acuoso, presentando capacidades de adsorción máximas ( $q_{\text{max}}$ ) alrededor de 18-26 mg/g, es decir, casi cuatro veces más que el  $\text{TiO}_2$  de 7.1 mg/g. Por lo que, gracias a la adición de 1  $\text{CuS}$  en el  $\text{TiO}_2$ , mejoró la adsorción de Cr (VI) en condiciones de  $\text{pH}=6$ . En cambio, la reducción fotocatalítica de Cr (VI) a Cr (III) se vio restringida

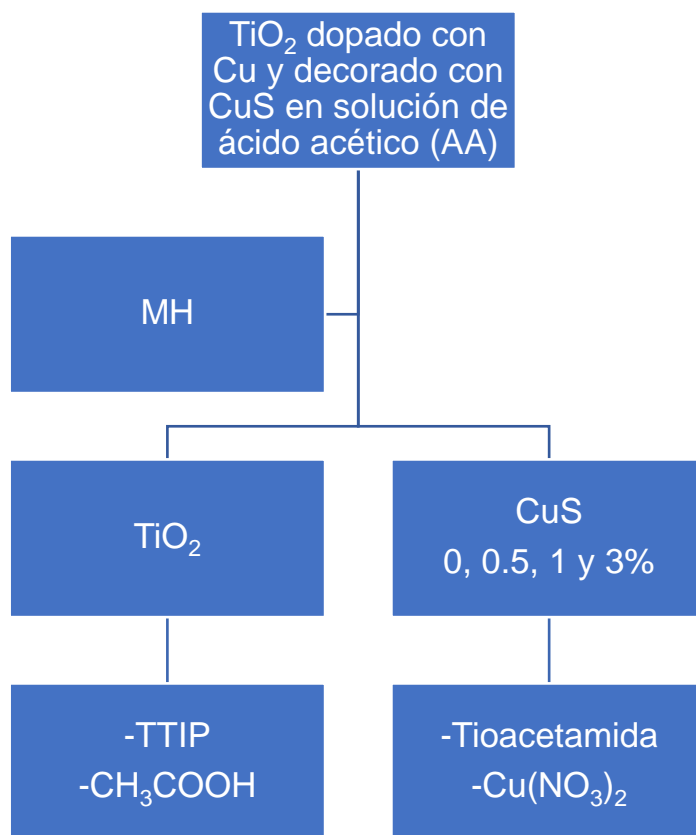
## RESULTADOS

debido a la impregnación de las especies de cromo en la superficie, así como a la poca cristalinidad de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Cu y decoradas con CuS. Además, se estudiaron los modelos de isothermas de adsorción Langmuir, Freundlich, Temkin y Jovanovich para explicar el proceso de adsorción en condiciones de equilibrio, donde el mejor resultado se ajustó al modelo de Freundlich, el cual determina una adsorción en multicapas sobre una superficie heterogénea del material. Asimismo, se estudiaron los comportamientos cinéticos y el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor concuerda, indicando que está el proceso de adsorción de cromo, está regido por un mecanismo de quimisorción. Este proyecto de investigación manifiesta que el material  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS es un material viable para la eliminación de iones metálicos de metales pesados en efluentes acuosos.

## ANEXOS

## 4 PARTE EXPERIMENTAL EN MEDIO ÁCIDO ACÉTICO

En la Figura 37, se presentan de forma general, los pasos que se siguen para la obtención de los materiales de  $\text{TiO}_2$  sintetizados con  $\text{CuS}$  a 0, 0.5, 1 y 3% W/W.



**Figura 37.** Obtención de la estructura  $\text{TiO}_2$  dopado con  $\text{Cu}$  y decorado con  $\text{CuS}$  en medio de ácido acético (AA=Ácido Acético).

## 4.1 Reactivos y equipos empleados.

Se usaron los siguientes reactivos grado ACS, marca Sigma-Aldrich: Isopropóxido de titanio (IV) (TTIP, 97%), Tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , 98%), nitrato de cobre (II)



trihidratado ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 98%), alcohol etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 98%) marca Golden y agua destilada/desionizada.

#### **4.2 Obtención de $\text{TiO}_2$**

Se utilizó la síntesis hidrotermal asistida con microondas modificada de Perales-Martínez I.A., *et al.* [26], añadiéndose 3 mL de tetraisopropóxido de titanio (TTIP) en 50 mL de agua modificando el  $\text{pH}=2$  con ácido acético [1M]. Posteriormente la mezcla se colocó en un recipiente de teflón con capacidad de 100 mL y se calentó bajo irradiación de microondas (modelo MWO-1000S, EYELA Japón), a  $180^\circ\text{C}$  durante 2.5 h, 400 rpm y una potencia de irradiación de microondas a 150 W. Después de eso, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado blanco obtenido, se centrifugó a 4,000 rpm y se lavó con agua destilada. Posterior a esto, se secó a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 h y finalmente se calcinó a  $200^\circ\text{C}$  durante 2 h.

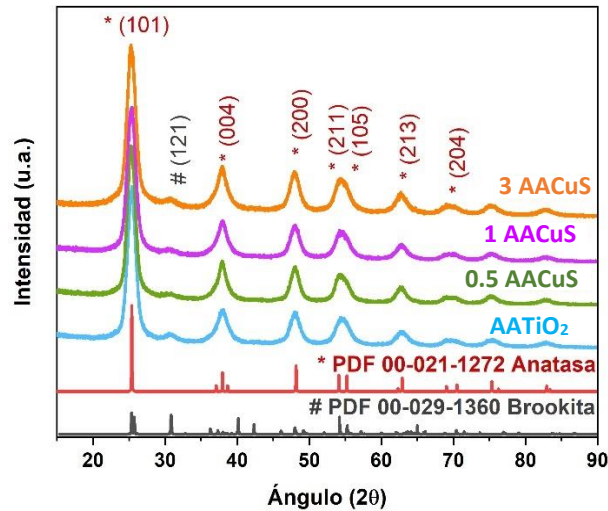
#### **4.3 Obtención de $\text{TiO}_2$ dopado con Cu y decorado con CuS en medio de ácido acético (AA=Ácido Acético)**

Se preparó inicialmente la solución de CuS mezclando 5 mmol de nitrato de cobre en 35 mL de agua desionizada y 5 mmol de Tioacetamida, agitándose a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente se ajustó el  $\text{pH}=2$  con ácido acético 1M. A continuación, se añadieron 3 mL de tetraisopropóxido de titanio. La solución final se mezcla ultrasónicamente durante 15 minutos en un recipiente de teflón con capacidad de 100 mL e inmediatamente se somete bajo irradiación de microondas (modelo MWO-1000S, EYELA Japón), a  $180^\circ\text{C}$  durante 2.5 h, 400 rpm y una potencia de 150 W. Después de eso, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El precipitado verde claro obtenido, se centrifugó a 4000 rpm y se lavó con agua destilada. Luego, se secó a  $90^\circ\text{C}$  por 12 h. Finalmente, se calcinó a  $200^\circ\text{C}$  durante 2 h.

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIONES DE MATERIALES EN MEDIO ÁCIDO ACÉTICO

### 4.4 Resultados de Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 38 presenta los difractogramas de los materiales  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopados con Cu y decorados con 0, 0.5, 1 y 3% W/W de CuS en solución de ácido acético ( $\text{AATiO}_2$ , 0.5 AACuS, 1 AACuS y 3 AACuS, respectivamente), donde todas las muestras exhiben picos de difracción característicos a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  según el PDF 12-1272. Un pico ancho situado en  $30.8^\circ$  ( $2\theta$ ) se puede indexar a la fase brookita de  $\text{TiO}_2$  (PDF 29-1360), de acuerdo con Kandiel T.A., *et al.* [117], indican que mientras se sintetiza el  $\text{TiO}_2$  bajo condiciones isócronamente (tiempos iguales de 2 h), se logran obtener diferentes fases cristalinas de acuerdo al tamaño de cristal, refiriéndose a que primero surge la anatasa ya que es la fase más estable termodinámicamente con tamaños menores de 11 nm, posteriormente aparece la fase brookita con tamaños entre 11 y 35 nm, y por último se presenta la fase rutilo con tamaños mayores a los 35 nm. Además, no se observaron picos de difracción asociados con CuS u otras fases cristalinas basadas en Cu. Este resultado podría deberse a la baja relación atómica de CuS en las muestras, ya que se encuentra por debajo del límite de detección en difracción de rayos X (5%) [115].



**Figura 38.** Difractogramas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS en solución de ácido acético.

Al mismo tiempo, en la Figura 38 se observa que los picos de las muestras con CuS son anchos y amplios, debiéndose a un posible bajo grado de cristalinidad en las muestras, sugiriendo que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  ocupen sitios del  $\text{Ti}^{4+}$  por medio de un dopado, el cual se determina por la electronegatividad y el radio iónico. Recordando que, según Chen J., *et al.* [121] el tamaño del radio iónico del  $\text{Cu}^{2+}$  (73 pm) es más o menos del mismo tamaño que el radio iónico del  $\text{Ti}^{4+}$  (68 pm), por lo que puede entrar de una manera sustitucional en la red cristalina [122], creando una expansión de la celda unitaria de anatasa [180].

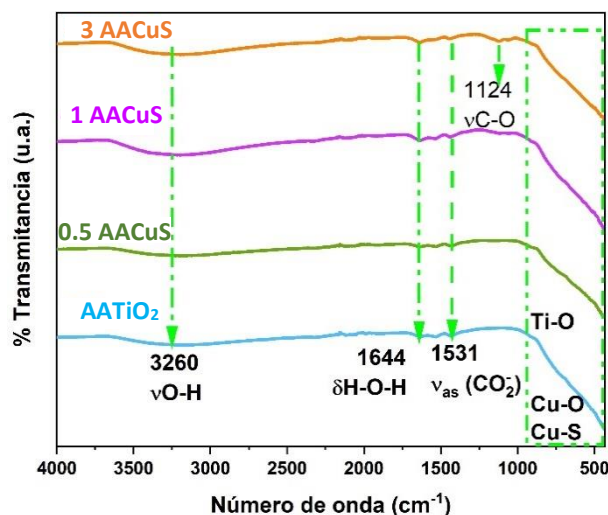
Los tamaños de los cristales se estimaron a partir del pico de difracción de la anatasa (101) usando la fórmula de Debye-Scherrer,  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  donde D es el tamaño de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X,  $\beta$  es el ancho total en medio máximo (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Como se observa en la Tabla 10, los tamaños de los cristales tienden a crecer al aumentar la cantidad de especies de cobre, relacionándose con el dopaje por sustitución de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios  $\text{Ti}^{4+}$ . Cabe mencionar que el tamaño de cristal de 0.5 AACuS quizás se deba a un punto de saturación de las especies de CuS en la síntesis.

**Tabla 10.** Resultados de tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS en medio de ácido acético.

Muestra	Tamaño de Cristal (nm)
TiO <sub>2</sub>	4.6
0.5 AACuS	5.1
1 AACuS	4.7
3 AACuS	4.7

#### 4.5 Resultados de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

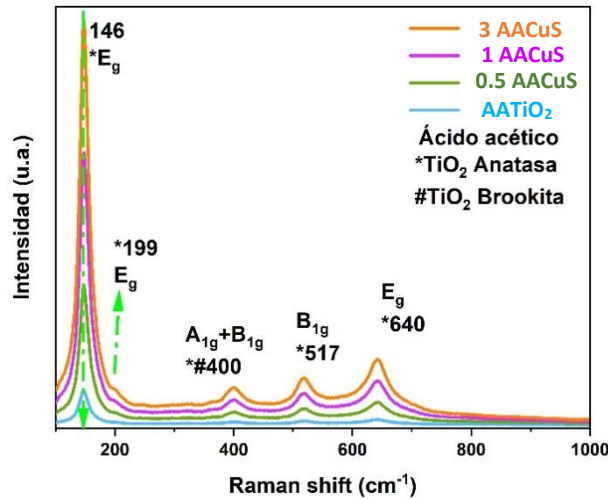
A continuación, se presentan los resultados que se realizaron de espectroscopia FTIR para analizar la presencia de grupos funcionales en las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con 0, 0.5, 1 y 3 AACuS en solución de ácido acético. Tal como se muestra en la Figura 39 todos los materiales son similares, por ejemplo, las bandas de absorción a 3500-2800 cm<sup>-1</sup> y 1644 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con los modos de vibración de estiramiento O-H y de flexión H-O-H, respectivamente, las cuales pertenecen a moléculas de agua adsorbidas en la superficie de las muestras con el titanio y con los sulfuros del material [129]. Las bandas intensas por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup> se puede atribuir a la superposición de diferentes modos de vibración, principalmente los que están relacionados con enlaces metal-oxígeno como Ti-O y Cu-O, así como Cu-S (usualmente se encuentra en 623 cm<sup>-1</sup>) [101,130,131,132]. Cabe mencionar que las bandas en 1124 y 1531 cm<sup>-1</sup>, pertenecen a las vibraciones de tensión asimétrica relacionadas con C-O y CO<sub>2</sub><sup>-</sup> del CO<sub>2</sub> absorbido del ambiente [101].



**Figura 39.** Resultados FTIR de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS en medio de ácido acético.

#### 4.6 Resultados de RAMAN

En la Figura 40 se presentan los resultados RAMAN de las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS. Las bandas 146, 200, 400, 517 y 640 cm<sup>-1</sup>, pertenecen a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub>, los cuales se relacionan a los modos activos Eg<sub>(1)</sub>, Eg<sub>(2)</sub>, A<sub>1g</sub>+B<sub>1g</sub>, A<sub>1g</sub> y Eg<sub>(3)</sub>, respectivamente [135]. No se encontró ningún pico relacionado al CuS, el cual generalmente está alrededor de 470 cm<sup>-1</sup> perteneciente a la vibración de estiramiento del enlace S-S del sulfuro de cobre [136], lo cual quizás se deba a la concentración en las muestras, así como a la fuerte intensidad de las bandas Raman relacionados con la anatasa, que además, se presenta una ampliación de los picos a medida que aumenta la cantidad de cobre, debido al dopado con especies de cobre [137], sobre todo en la banda ubicada en 146 cm<sup>-1</sup>, donde se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha. Esta banda pertenece a la vibración de estiramiento simétrico del O-Ti-O, estas modificaciones podrían sugerir un posible dopaje sustitutivo de especies de Cu en sitios Ti<sup>4+</sup> de la red cristalina del TiO<sub>2</sub>.

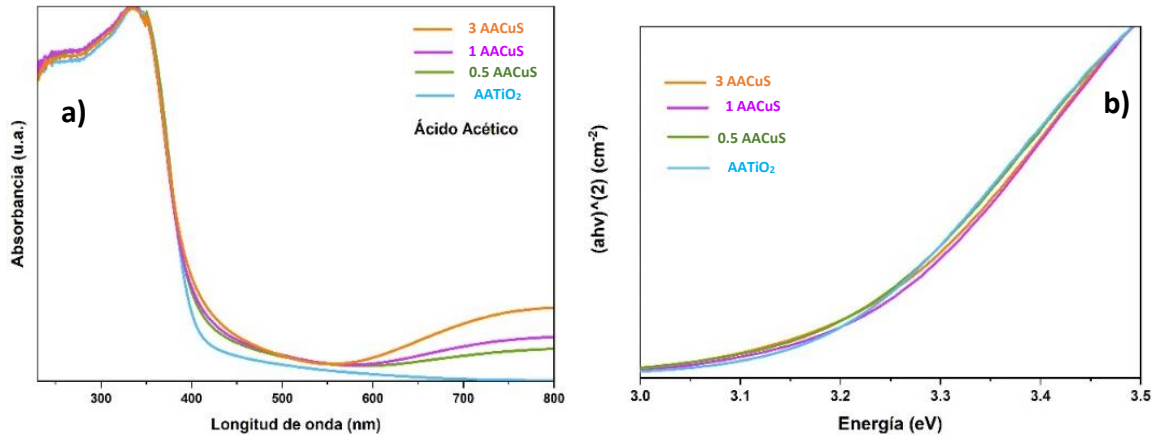


**Figura 40.** Resultados Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  dopadas con Cu y decoradas con CuS en medio de ácido acético.

#### 4.7 Resultados de Espectroscopia UV-vis

La Figura 41 a) presenta los resultados por espectroscopia UV-vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopados con Cu y decorados con CuS. Tal como se puede observar, todas las muestras presentan un borde de absorción alrededor de 400 nm característico de los materiales con  $\text{TiO}_2$  [103]. En la región de 400-500 nm, aproximadamente, se distingue una pequeña banda de absorción para las muestras con AACuS, la cual se le asocia con especies de cobre [140]. Conforme aumenta la cantidad de cobre, aparece una banda que inicia aproximadamente a partir de los 600 nm, la cual se debe a transiciones entre las bandas de absorción de los portadores de carga libres de los materiales, es decir, de estados de valencia a estados desocupados [141,95], lo cuales son específicos de la fase covelita del CuS [130], lo que confirma su presencia en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

RESULTADOS



**Figura 41.** Resultados de UV-vis de los materiales TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS; a) Absorbancia y; b) Band gap

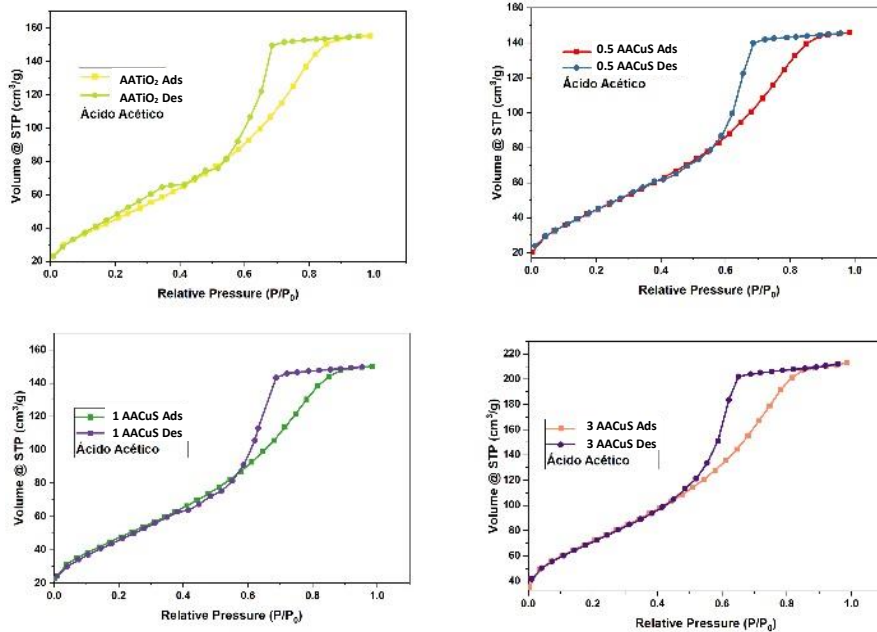
Cabe mencionar que al igual que las muestras obtenidas en solución acuosa, se observa una absorción amplia y ancha, lo cual se deduce puede deberse con la transición electrónica  $E_g$  a  $T_{2g}$  de iones  $Cu^{2+}$  que ocupan sitios del  $Ti^{4+}$  en la red cristalina de TiO<sub>2</sub> [140]; además, tampoco se presentó el desplazamiento hacia el rojo que comúnmente ocurre por el dopaje metálico que genera niveles de energía de impurezas dentro de la región de banda prohibida [143], lo cual indica la carencia de niveles intermedios de la banda prohibida. Las energías de banda prohibida ( $E_g$ ) de las muestras se evaluaron a partir del diagrama Tauc (Figura 41 b), teniendo valores en un rango de 3.18 a 3.19 eV (Tabla 11).

**Tabla 11.** Resultados de Band gap de TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS por medio del diagrama de Tauc.

Muestra	Band gap (eV)
AATiO <sub>2</sub>	3.18
0.5 AACuS	3.18
1 AACuS	3.19
3 AACuS	3.19

### 4.8 Resultados de Fisorción por N<sub>2</sub>

La Figura 42 presenta los resultados de las isothermas del área superficial BET de las muestras TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS en solución de ácido acético, las cuales se realizaron con nitrógeno a -195 °C. Las isothermas de adsorción / desorción se pueden clasificar como isothermas de tipo IV (a), que son características de las muestras mesoporosas (ancho de poro entre 2 y 50 nm), en donde la condensación capilar se acompaña de histéresis, la cual es tipo H2(b) que se asocia a poros en forma de botella más anchos de los 4 nm [146].



**Figura 42.** Resultados de BET de las muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS en medio de ácido acético.

En la Tabla 12 se muestra un resumen de los valores de área superficial de las muestras en medio de ácido acético, donde se destaca que la incorporación de especies de Cu produjo una disminución considerable en el área superficial de las muestras. Para el AATiO<sub>2</sub>, el área de superficie fue de 174.3 m<sup>2</sup>/g y conforme se le aumenta la concentración de CuS, el área superficial de las muestras va disminuyendo, lo que denota un aumento de tamaño en las partículas. Mientras que la muestra de 3 AACuS presenta un área de superficie de 178.1 m<sup>2</sup>/g. En cuanto al



## RESULTADOS

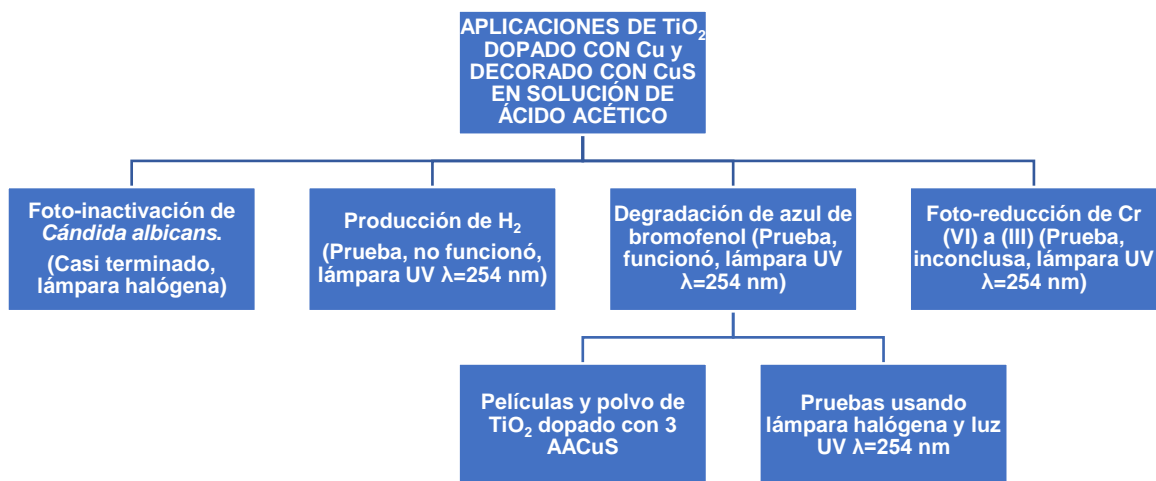
volumen de poro no hay cambio, en cambio, el ancho de poro va disminuyendo conforme aumenta la concentración de especies de cobre, debido a su incorporación al TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 12.** Resultados de fisisorción por N<sub>2</sub> de las muestras TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cu y decoradas con CuS.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
AATiO <sub>2</sub>	174.3	0.23	8.2
0.5 AACuS	170.6	0.22	7.3
1 AACuS	104.6	0.23	7.0
3 AACuS	178.1	0.22	6.8

## 4.9 Resultados de aplicaciones

A continuación, se presentan las diferentes aplicaciones que se utilizaron en la evaluación de los materiales sintetizados en solución de ácido acético (Figura 43).



**Figura 43.** Diagrama de las aplicaciones usadas en los materiales sintetizados en solución de ácido acético.

En seguida, se explican las metodologías que se siguieron para cada aplicación usando los materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con Cu y decorados con CuS sintetizados en medio de ácido acético.

## 4.91 Resultados de Foto-inactivación de *Candida albicans*

### 4.91.1 Reactivos y equipos empleados.

Se usaron los siguientes reactivos grado ACS sin tratar, marca Fermont: nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), alcohol etílico absoluto ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , 99.9%), agua desionizada, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopado con Cu y decorado con CuS sintetizados en medio de ácido acético ( $\text{AACuS}/\text{TiO}_2$ ), agar de Papa y Dextrosa (PDA, Sigma-Aldrich), cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ,  $\geq 99\%$  Sigma-Aldrich). Los equipos que se utilizaron para las diferentes técnicas de caracterización son: el espectrofotómetro ultravioleta-visible

Biotek Synergy HTX para cajas de 96 pozos en un rango de longitud de onda de 520 nm, empleando una lámpara de tungsteno a una velocidad de 600 nm/min.

#### **4.91.2 Foto-deposición de 1 AACuS-Ag**

Se disolvió  $\text{AgNO}_3$  en 25 mL de etanol. A su vez, 0.5 g de los compósitos  $\text{TiO}_2$  a 0, 0.5 y 3 %P/P de AACuS fueron disueltos en 25 mL de etanol. Posteriormente, se agregó la solución de  $\text{AgNO}_3$  a la solución del material, se mezclaron bajo agitación ultrasónica y fueron irradiadas en luz UV ( $\lambda = 154 \text{ nm}$ ) durante 1 h. Finalmente, se centrifugaron, filtraron y secadas a  $80^\circ\text{C}$  por 15 h. El color final va de tonos cafés rojizos hasta morados.

#### **4.91.3 Foto-Inactivación de *CANDIDA ALBICANS***

Antes de iniciar el proceso de foto-inactivación, se debe lograr el crecimiento y el aislamiento de *C. albicans*, haciendo uso de la técnica estría cruzada en agar de Papa y Dextrosa (PDA), dejándose en la incubadora por 24 horas a  $30^\circ\text{C}$ . Después de las 24 horas de crecimiento, se llevaron a cabo los siguientes pasos (Figura 44):



**Figura 44.** Diagrama de pasos generales a seguir en el proceso de la foto-inactivación.

#### 4.91.4 Preparación del material a estudiar

El material TiO<sub>2</sub> sintetizado con 0, 0.5, 1% de AACuS y 1% de Ag, es previamente esterilizado en cajas Petri de vidrio, flameadas con isopropanol e irradiado con luz UV ( $\lambda=254$  nm) durante 1 hora. El material plástico (cajas Petri, puntas de 1000, 200 y 10  $\mu$ L, tubos Eppendorf de 1.5 mL y tubos Falcon de 15 y 50 mL) reusable, fue desinfectado en cloro al 3%, lavado y esterilizado. Posteriormente, a cada pozo de la caja de cultivo, le corresponde una concentración de material de 1 mg/L. Finalmente, una vez obtenido el peso, se añadió caldo PDA con agitación ultrasónica por 45 minutos (Figura 45).



**Figura 45.** Esterilización de las nanopartículas y material de plástico (cajas Petri, puntas, tubos Eppendorf, tubos Falcon).

#### 4.91.5 Ajuste del inóculo

Una vez crecido el microorganismo se añade agua salina para proceder el llegar a la absorción de 0.5 en el espectrofotómetro (Biotek, modelo Synergy HTX) con agua salina como blanco. Una vez que se tiene la absorción deseada, se procede al llenado de los pozos con un blanco, dos controles y la del análisis (Blanco=material sin microorganismo, C<sub>1</sub>= control sin material ni microorganismo, C<sub>2</sub>=control con microorganismo y sin material, Figura 46).



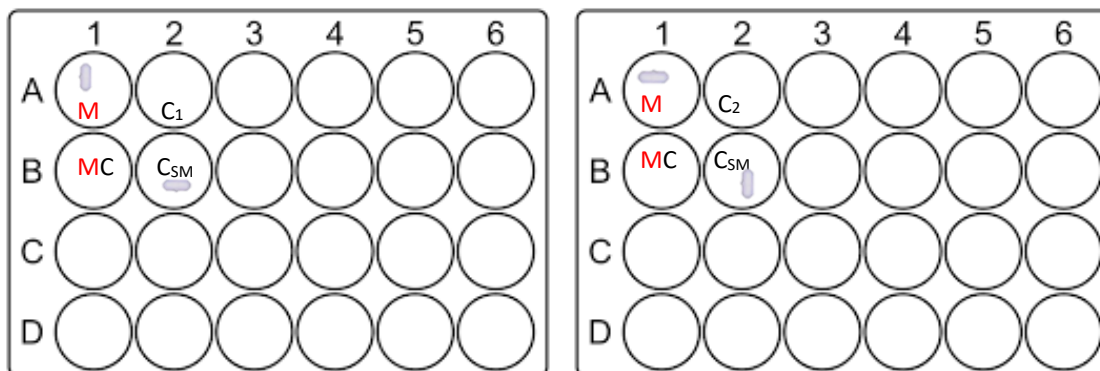
**Figura 46.** Ajuste de inóculo.

#### **4.91.6 Inicio de foto-inactivación.**

Para este paso, se añadieron 1 mL de caldo PDA, 1 mL de inóculo y 1 mg de material en el pozo de análisis. En seguida, se extrajo la primer alícuota de 100  $\mu$ L en 900  $\mu$ L (siendo la “primera” dilución 1/10, en un tiempo de 0 min). Se realizaron alícuotas en los tiempos: 0, 15, 30, 45 y 60 min de irradiación con una lámpara halógena (50W, 127 V, luz amarilla TecnoLite). Las condiciones de la incubadora fueron fijadas a 30°C bajo agitación magnética, con una separación de 5 cm entre la lámpara y la placa de 24 pozos. El experimento se llevó a cabo en condiciones de luz y oscuridad. Cabe mencionar que cuando la concentración de microorganismo es muy alta, es difícil realizar el conteo y; por lo tanto, se someten a 4 diluciones 1/10. Las últimas dos diluciones fueron sembradas en cajas Petri con agar PDA por medio de la técnica de perlas con 100  $\mu$ L. Posteriormente, las cajas

## RESULTADOS

se metieron en la incubadora por 24 h a 30°C. Después de las 24 horas, se hizo el conteo de colonias. Finalmente, el CFU/mL, fue obtenido multiplicando el número de colonias contadas por el número de dilución que le corresponde (Figura 47).



**Figura 47.** Diseño de experimento en luz y oscuridad, donde: C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>= controles sin material ni microorganismo; M=material con microorganismo; MC=control de material sin microorganismo; CSM=control sin material y con microorganismo.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la foto-inactivación de los materiales TiO<sub>2</sub> sintetizados con AACuS y plata o sin plata, respectivamente.

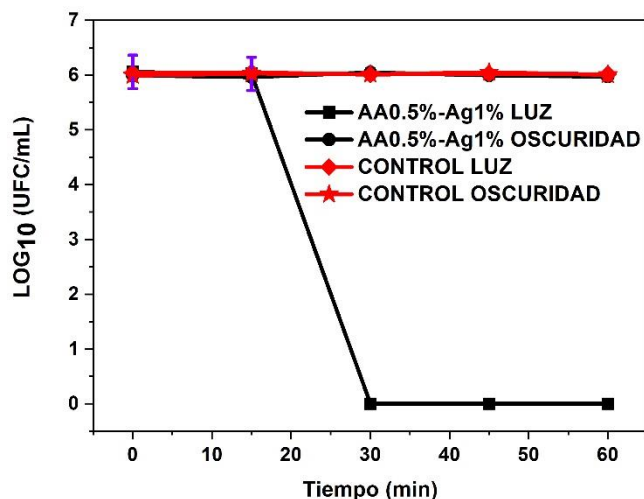
### 4.91.7 RESULTADOS DE FOTO INACTIVACIÓN DE *C. ALBICANS* USANDO TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS-Ag

Después de 1 hora en irradiación con la luz, se obtuvo un precipitado debido a que el material es insoluble en agua, la tonalidad de la solución quedó traslúcida, lo cual es indicativo de la muerte de *C. albicans*, ya que se compara con el control que no lleva ni material ni microorganismos.

A causa del rigor requerido en los experimentos microbiológicos, se presenta únicamente el resultado de la foto-inactivación de *C. albicans* usando el material 0.5 AACuS-Ag1% en luz y oscuridad, como se observa en la Figura 48. Este resultado es obtenido contando cada colonia del microorganismo y multiplicándolo por el

## RESULTADOS

número de dilución (se hicieron 4 diluciones 1/10; UFC/mL). Al término de 30 min de irradiación ya no hay presencia de colonias a diferencia del experimento en oscuridad y del control sin partículas.



**Figura 48.** Gráfica del logaritmo de UFC/mL vs Tiempo de la foto inactivación de *C. albicans* usando 0.5 AACuS-Ag1%

Cuando se irradian las nanopartículas, la interacción del semiconductor con la luz, genera especies reactivas de oxígeno (ROS), tales como  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{HO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  [181], que pueden reaccionar con la pared celular de la levadura *C. albicans*. La foto-inactivación de microorganismos es diferente al proceso de degradación de contaminantes orgánicos, ya que difiere de acuerdo con el tamaño, composición y viabilidad [182].

En la Tabla 13, se realizó una simple comparación de materiales parecidos ( $\text{TiO}_2$ -Cu,  $\text{TiO}_2$ -Ag, Cu), a pesar de las diferentes condiciones, tuvieron menores rendimientos en el mismo lapso, por lo que se comprobó la efectividad en la inactivación de *C. albicans*, utilizando lámpara halógena.



**Tabla 13.** Comparación de diferentes trabajos realizando foto inactivación de microorganismos.

Material	Microorganismo	Condiciones	Resultado	Referencia
TiO <sub>2</sub> dopado con Cu	Bacteria <i>E. coli</i>	Agar MacConkey, 37°C, lámpara de tungsteno. CFU = método cuentas viables	Inactivación del 69.2 % en 30 min	183
TiO <sub>2</sub> -Ag	<i>Cándida Albicans</i>	Lámpara UV = 365 nm, Caldo Sabouraud Dextrosa, 37°C, 1 h	Inactivación del 83% en 1 h	184
Cu-PES (poliéster)	<i>Cándida Albicans</i> y <i>Cándida Glabrata</i>	23°C, lámpara actínica tubular = 400-700 nm	Inactivación del 50% en 1 h	185

Cabe mencionar que no se pudo terminar el experimento ya que se requería mucho material y reactivo, además de que, al disminuir los lapsos de tiempo en las tomas de las alícuotas, no se logró obtener un comportamiento lógico del microorganismo.

## 4.92 Resultados de Producción de H<sub>2</sub>

### 4.92.1 Reactivos

P25 degussa ( $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich), Agua Desionizada, etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 98% de pureza, Golden), gas N<sub>2</sub> (99.9% INFRA).

### 4.92.2 Metodología

Primeramente, se colocan 100 mL de etanol como agente sacrificante junto con 100 mL de agua desionizada en un reactor de vidrio de tres boquillas con capacidad de 250 mL, posteriormente se añaden 50 mg de muestra en polvo, la mezcla se deja en agitación hasta que se logra una homogenización. A continuación, se agrega la lámpara UV de  $\lambda=254$  nm, luego se añaden las mangueras del gas N<sub>2</sub>, salida y

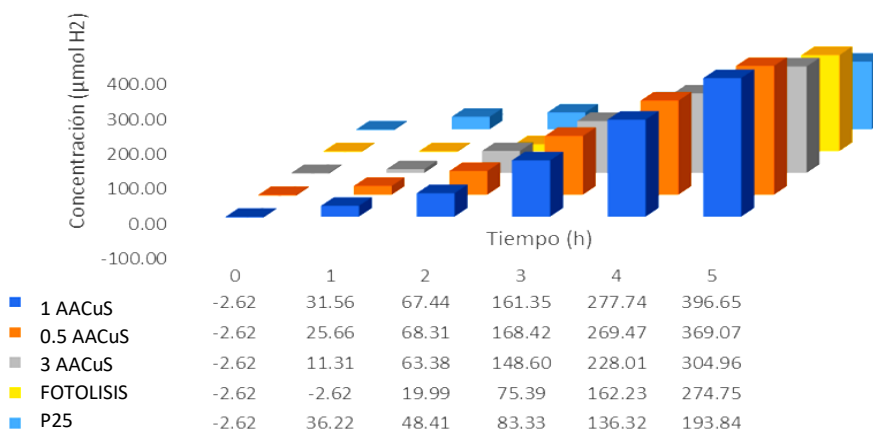
## RESULTADOS

purga. Lo siguiente es en encender la lámpara durante 5 horas. El análisis de H<sub>2</sub> producido se realiza mediante el cromatógrafo de gases (Trace GC Ultra, Thermo Scientific).

Para conocer la concentración en mol de H<sub>2</sub> producidos, se realiza una curva de calibración, obtenidos a presión y temperatura estándar del ambiente de San Luis Potosí. Una vez que se obtienen los datos del cromatograma se comparan con la fotólisis y el P25 degussa.

### 4.92.3 Resultados

En la Figura 44 se presentan los resultados obtenidos de la producción de H<sub>2</sub> de los materiales TiO<sub>2</sub> dopados con Cu y decorados con CuS sintetizados en medio de ácido acético. Se observa que el mejor resultado es el material 1 AACuS con una producción de 396.65  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub>, es decir, 30.7% más que la fotólisis con 274.75  $\mu\text{mol}$  de H<sub>2</sub>.



**Figura 44.** Producción de H<sub>2</sub> de TiO<sub>2</sub> dopado con Cu y decorado con CuS sintetizados en medio de ácido acético.

De modo comparativo con otros materiales fotocatalíticos, se presenta la Tabla 14, donde dependiendo del tipo de aleación y agente sacrificante tienen mayor cantidad de H<sub>2</sub> en  $\mu\text{mol}$ , el es el que tiene mayor producción.

**Tabla 14.** Comparativo de materiales fotocatalíticos y el material 1 AACuS [186].

Material	Fuente de Luz	Agente sacrificante (mg/mL)	Actividad (mol/g*h)	Referencia
1 AACuS	Hg, $\lambda=254$ nm	Agua/metanol 100/100 mL	396.7	Este trabajo
Cu-Ni+TiO <sub>2</sub>	Halógeno, 500W, $\lambda \geq 420$ nm	Glicerol al 10%V, 50 mL	694.8	187
NiB+ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Xe, 300W, $\lambda=420$ nm	TEOA al 10% 50/80 mL	464.4	188
Au-Ni+TiO <sub>2</sub>	Hg, $\lambda=254$ nm	Agua/metanol 100/200 mL	256	189
Pt/Ni+CdS	Xe, 300W, $\lambda > 420$ nm	1 mol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 100/50 mL	489600	190
Ni+CdS	Xe, 300W, $\lambda > 420$ nm	0.25 mol/L Na <sub>2</sub> S y 0.35 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 80 mL	21400	191

## 4.93 Resultados de Degradación azul de bromofenol

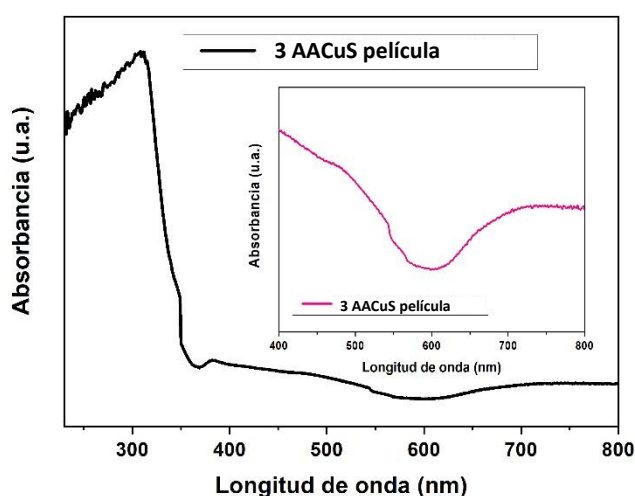
### 4.93.1 METODOLOGÍA

Como contaminante se empleó el Azul de Bromofenol, el cual ha sido empleado como indicador de pH y como marcador de color para monitorear el proceso de electroforesis. Preparando una solución madre de 10 mg/L, se realizan las curvas de calibración con lámparas: halógena (120V, 50W, marca TecnoLite) y UV ( $\lambda=254$  nm). Se utiliza un reactor con recirculación y agitación de 250 rpm en 100 mL de solución, sacando alícuotas de 4 mL a diferentes tiempos, dejando en oscuridad por 1 h e irradiando durante 4 h. Cabe mencionar, que para esta aplicación también se usó el polvo de la muestra de TiO<sub>2</sub> dopado con 3 AACuS (también llamado: 3 AACuS) con las mismas condiciones que en luz visible.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la película en UV-vis y la foto-degradación de 3 AACuS en polvo y como película.

#### 4.93.2 RESULTADOS DE UV-vis DE LA PELÍCULA DE 3 AACuS

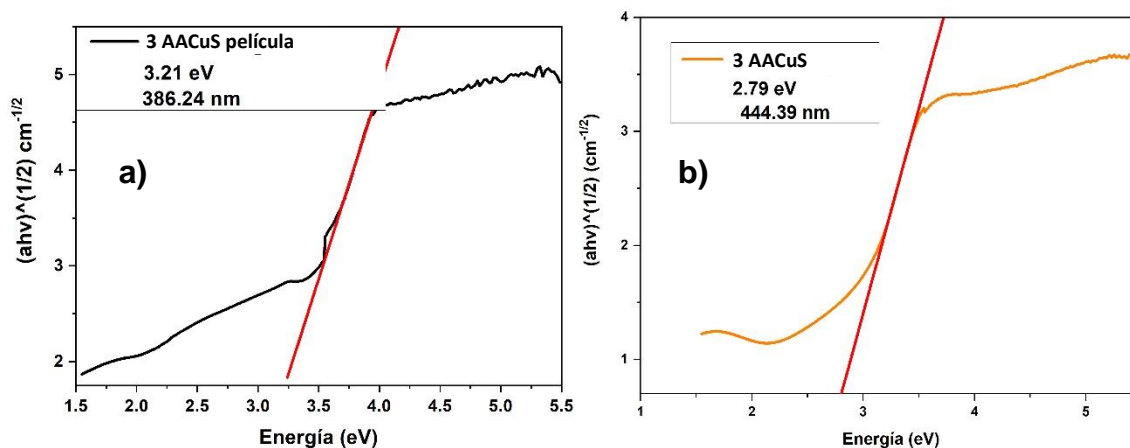
En la Figura 45 se presenta el espectro de absorción de la película de 3 AACuS, la banda a los 350 nm se debe a un corrimiento hacia lo azul del material que contiene TiO<sub>2</sub> quizás a consecuencia de su constante dieléctrica [192]. La banda a los 620 nm, correspondiente a la fase covelita CuS, se debe a las transiciones entre bandas (absorciones) de estados de valencia a estados desocupados [141,95].



**Figura 45.** Espectro de absorción de la película 3 AACuS

De acuerdo con la gráfica Tauc (Figura 46 a), la película tiene una banda prohibida de 3.21 eV, la cual difiere de los resultados presentados del polvo con 2.79 eV (Figura 46 b), debido quizás a la cantidad utilizada en la elaboración de la película, ya que sólo contiene una capa. Además, esta información coincide con el corrimiento hacia lo azul en el espectro de absorción de la Figura 45.

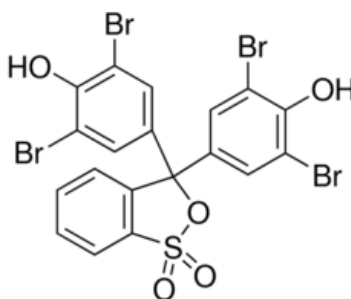
## RESULTADOS



**Figura 46.** Gráfica Tauc de: a) la película de 3 AACuS y b) del polvo

### 4.93.3 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE 3 AACuS EN LUZ VISIBLE

El Azul de Bromofenol es un colorante aniónico, miembro de la familia de los colorantes trifenilmetano y de los cromóforos de las sulfonas, el cual se ha utilizado principalmente como indicador de pH (su rango de vire es, entre pH = 3.0 siendo de color amarillo y pH = 4.6 de color violeta) [193], y como marcador de color para monitorear el proceso de electroforesis, su estructura se presenta en la Figura 47 [194].

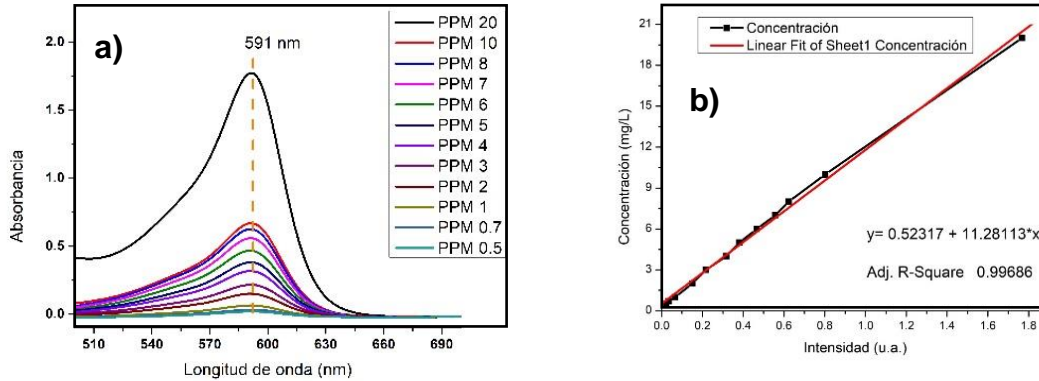


**Figura 47.** Estructura del Azul de Bromofenol.

Para saber la concentración que posiblemente se degrade debido a la fotocatalisis, se realiza una curva de calibración a diferentes concentraciones: 20, 10, 8, 7, 6, 5,

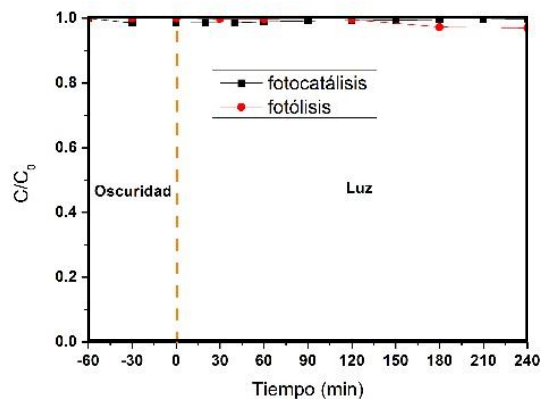
## RESULTADOS

4, 3, 2, 1, 0.7 y 0.5 ppm (Figura 48 a), siendo la banda reportada de 591 nm [195], por lo que se procede a la realización de una regresión lineal para conocer la ecuación de la recta, la cual es:  $y=0.52317+11.28113*x$  (Figura 48 b).



**Figura 48.** a) Espectro de absorbancia del Azul de Bromofenol a diferentes concentraciones; b) Regresión lineal con  $R^2$  de 0.99686 del Azul de Bromofenol.

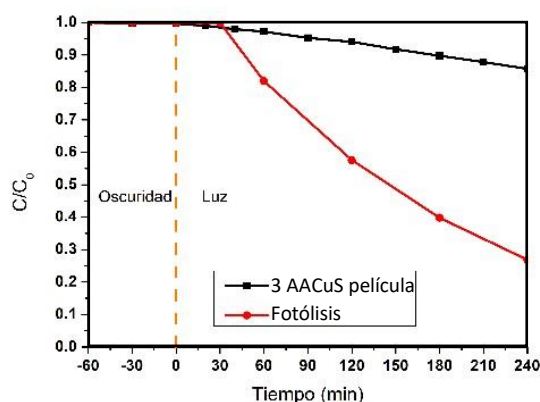
Los resultados de fotocatalisis de la película irradiada por luz visible durante 4 h no presentan una degradación significativa del Azul de Bromofenol comparándolo con la fotólisis, es decir, sin material presente, tal como se muestra en la Figura 49. Este comportamiento quizá se deba a la cantidad de material impregnado en el portaobjetos, ya que sólo tiene una capa. Al observar estos resultados se procedió a la realización de fotocatalisis de la película por medio de luz UV.



**Figura 49.** Fotocatálisis de la película de 3 AACuS por luz visible.

#### 4.93.4 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DE LAS PELÍCULAS 3 AACuS EN LUZ UV.

Al irradiar la solución y la película de 3 AACuS con luz UV durante 4 h, se observa una mayor degradación del colorante Azul de Bromofenol en la fotólisis, que en la fotocatalisis usando la película, teniendo 70% y 10% de degradación, respectivamente (Figura 50). Este comportamiento, quizás se deba a la cantidad de material impregnado en el portaobjetos, ya que sólo tiene una capa de este. Al observar estos resultados se procedió al uso del polvo de 3 AACuS.

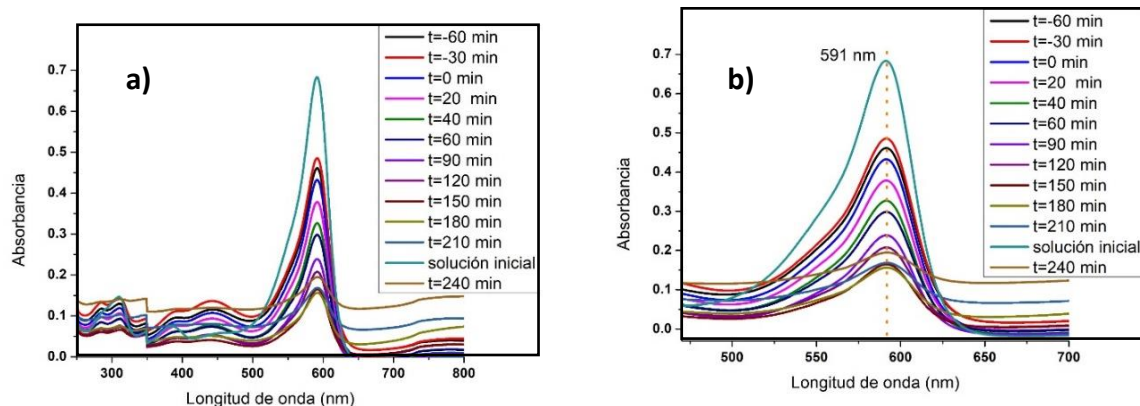


**Figura 50.** Fotocatalisis de la película 3 AACuS por medio de luz UV.

#### 4.93.5 RESULTADOS DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL POLVO 3 AACuS EN LUZ UV

En la Figura 51 a) se presentan, los espectros de absorción del colorante Azul de Bromofenol en un rango de 250 nm hasta 800 nm a diferentes tiempos; al hacer un acercamiento enfatizando la banda de 591 nm, se puede observar con mejor detenimiento el comportamiento de foto-degradación (Figura 51 b). Resaltando los tiempos a partir de los 180 min hasta los 240 min, la banda a los 591 nm en lugar de disminuir de intensidad, ésta aumenta; sin embargo, al observar el comportamiento general, las bandas a los 443, 385, 311 y 284 nm, disminuyen hasta desaparecer y al mismo tiempo aparece una banda en los 800 nm.

## RESULTADOS



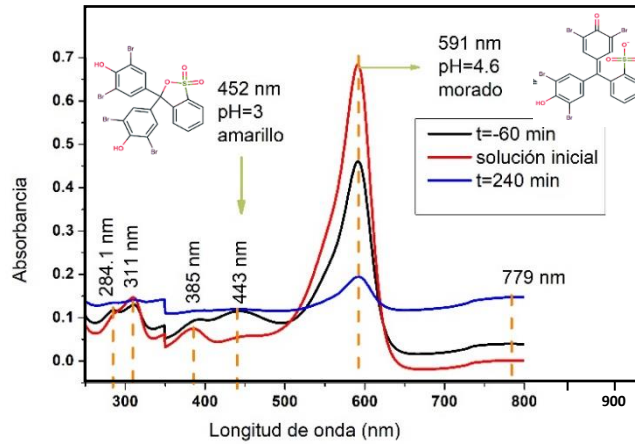
**Figura 51.** Espectros de absorción del Azul de Bromofenol en fotocatalisis del polvo 3 AACuS, a) rango de 250 nm a 800 nm; b) rango de 450 nm a 700 nm.

En la Figura 52, se graficaron tres tiempos: a) solución inicial, es decir, sin material; b) -60 min, es decir, solución inicial más la película, y c) 240 min; en los cuales se observa el comportamiento de foto-degradación del Azul de Bromofenol. En la solución inicial sin material se presentan las bandas en 591, 443, 385, 311 nm, propias del colorante aniónico a pH=4.6 mostrando una coloración azulosa; la banda en los 443 nm se menciona que se da por la disociación del colorante a pH=3 de color amarillo [196].

En la solución de tiempo -60 min, ocurren dos fenómenos: primero se disminuye la intensidad de absorción a los 591 nm; segundo, hay un corrimiento hacia lo azul de las demás bandas, debido a la presencia del material 3 AACuS y al efecto hipsocrómico del auxocromo -OH. En el caso de las soluciones a tiempos de 210 y 240 min, sólo queda presente la banda de los 591 nm, pero en lugar de seguir presentado el fenómeno hipocrómico (disminución de la intensidad de absorción), se muestra el efecto hipercrómico (aumento en intensidad de absorción) debido quizás a la desnaturalización de la molécula del colorante, confirmando la aparición de una banda a los 800 nm [197].

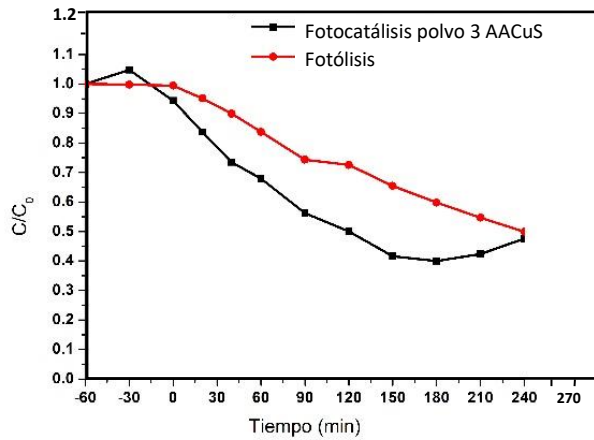


RESULTADOS



**Figura 52.** Espectros de absorción de la foto-degradación de Azul de Bromofenol, a) solución inicial; b) t=-60 min y c) t=240 min.

Cuando se sustituyen los datos en la ecuación de la recta de la curva de calibración para la banda de los 591 nm, se obtiene la Figura 53, la cual muestra el comportamiento fotocatalítico del polvo de 3 AACuS, teniendo a los 240 min una degradación del 50 y 52% para la fotólisis y fotocatalisis, respectivamente, y máxima eficiencia fotocatalítica del 60%, correspondiente a los 180 min. Lo cual demuestra que se foto-degrada el colorante Azul de Bromofenol, pero se da la formación de otras especies.



**Figura 53.** Eficiencia fotocatalítica del polvo de 3 AACuS.

## 4.94 Resultados de Foto-reducción de Cr (VI) a (III)

### 4.94.1 METODOLOGÍA

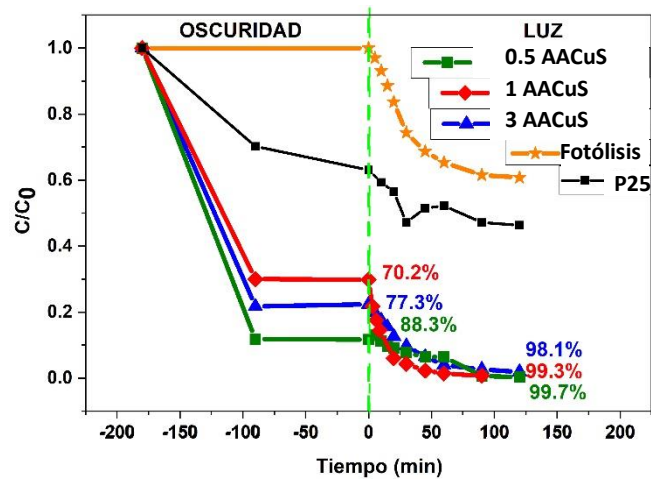
Previo a los análisis, se realizó una curva de calibración utilizando soluciones de  $K_2Cr_2O_7$  con concentraciones de 15, 10, 8, 5, 3, 1 y 0.5 mg/L, modificando su pH a 5 con 1 M de  $H_2SO_4$ . Posteriormente, haciendo referencia al procedimiento de Valari M., *et al.* [198], 10 mg/L de material ( $TiO_2$  sintetizado con 0, 0.5, 1 y 3% de AACuS) y 100 mL de solución de cromo, fueron añadidos en un reactor con agitación magnética (400 rpm) y recirculación bajo radiación UV con una lámpara Hg UVP ( $\lambda=254$  nm). Se realizó un muestreo extrayendo alícuotas de 4 mL a diferentes tiempos, en periodos de oscuridad y luz por 3 y 2 h, respectivamente. Finalmente, la solución final fue filtrada usando membrana de nylon con diámetro de poro de 45  $\mu m$ .

Por otra parte, la foto-reducción de cromo se detuvo debido al software dañado del equipo de UV-vis. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la foto reducción de Cr VI a III de los materiales  $TiO_2$  sintetizados con AACuS.

### 4.94.2 RESULTADOS DE FOTO REDUCCIÓN DE Cr VI A III

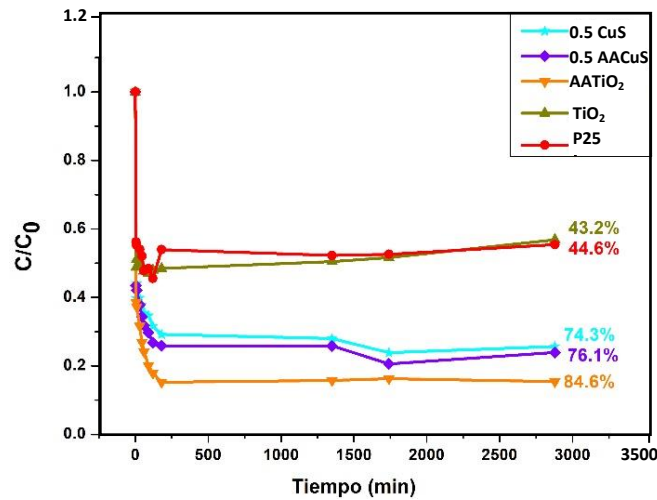
Los resultados de la reducción de Cr VI utilizando 5 materiales: 0.5 AACuS, 1 AACuS, 3 AACuS, AATiO<sub>2</sub>, P25 (%P/P, dónde AA=ácido acético), a 1 h en la oscuridad para la estabilización de los materiales, son mostrados en la Figura 54, bajo condiciones de pH sin cambio (pH=6), Cr (VI, 10 mg/L). De acuerdo con los resultados, se observó que los materiales con mejor concentración es el de 0.5% teniendo un porcentaje de reducción del 77.1%.

RESULTADOS



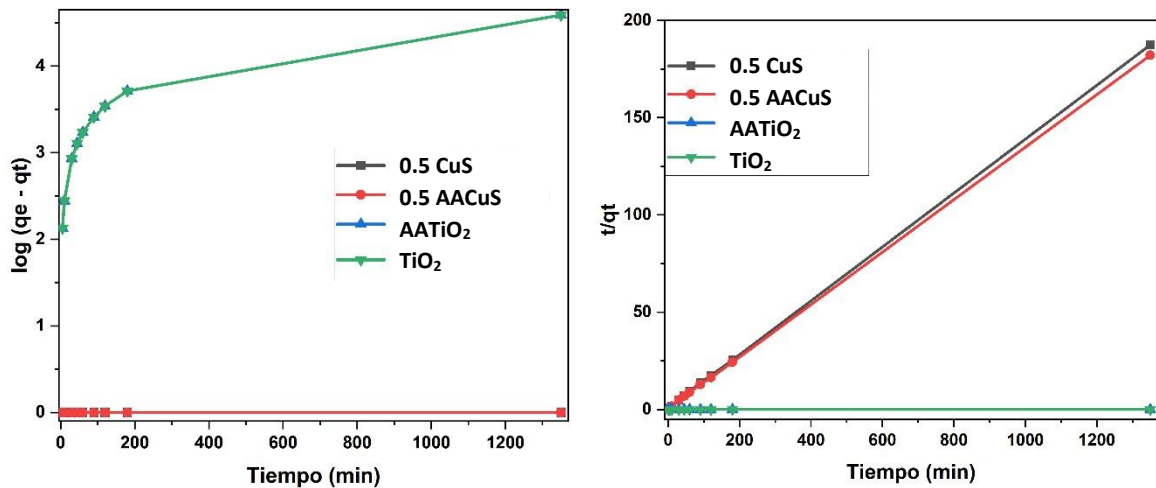
**Figura 54.** Concentración final sobre concentración inicial de los materiales sintetizados con ácido acético.

Un hecho importante a mencionar es que, debido al comportamiento de la reducción del Cr en la oscuridad, se decidió hacer un análisis de adsorción de la concentración de 0.5% de CuS, tanto de la síntesis en agua como de ácido acético, siendo el material con la reducción más baja, ya que a las tres horas no se encuentra reducción de Cr debido al contacto del material con la solución de Cr, teniendo porcentajes de: 74.3 y 76.1%, respectivamente., tal como se muestra en la Figura 55.



**Figura 55.** Concentración final sobre inicial de la adsorción de los materiales con 0.5% (%P/P de cobre).

Este comportamiento es debido a las diferentes especies de cromo; tal como lo mencionan Obregón S., *et al.* [157] en un rango de pH entre 2 y 6, la especie presente es  $H_2CrO_4$ , iones  $Cr_2O_7^{2-}$  y  $HCrO_4^-$ , siendo este último ion el predominante. Con base en los resultados de la adsorción se elaboró un estudio cinético, la Figura 56 a) presenta el modelo de pseudo primer orden, donde se observa que no se ajusta, en cambio la Figura 56 b) presenta el modelo de pseudo segundo orden, siendo el mejor ajuste, de acuerdo con Ho and McKay [199] (Figura 56 b), mencionan que en la ecuación 4.1 que el principal mecanismo de adsorción es una quimisorción.



**Figura 56.** Cinéticas de adsorción de los materiales 0.5 y TiO<sub>2</sub> sintetizados en agua y ácido acético, a) pseudo primer orden, y b) pseudo segundo orden.

Por otro lado, los resultados ilustrados en la Tabla 15, presenta los coeficientes de correlación de los materiales 0.5 CuS, 0.5 AACuS, TiO<sub>2</sub> y AATiO<sub>2</sub> y se observa que los resultados son del 0.99, de acuerdo con la ecuación.

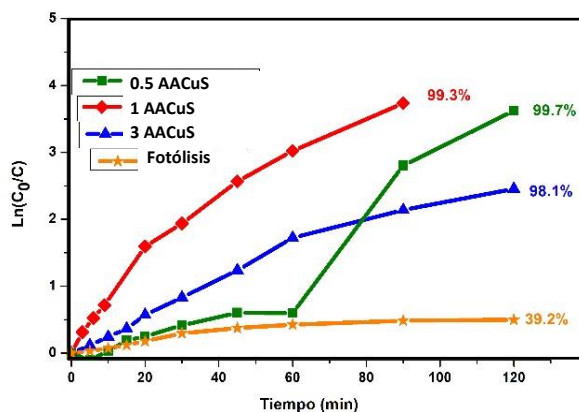
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Dónde; t es el tiempo en min; q<sub>t</sub> es la concentración adsorbida de Cr (VI, mg·g<sup>-1</sup>); q<sub>e</sub> es la concentración de Cr VI adsorbida en el equilibrio y k<sub>2</sub> es la constante de velocidad de pseudo segundo orden g·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 15.** Resultados de cinéticas de pseudo segundo orden

Material	Pseudo segundo orden	
	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g · mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )
0.5 CuS	0.999	0.166
0.5 AACuS	0.999	0.161
TiO <sub>2</sub>	0.995	0.383
AATiO <sub>2</sub>	0.999	0.139

En la Figura 57, se muestra la cinética de pseudo primer orden obtenida a partir de la foto-reducción, es decir, al momento de encender la lámpara UV de Hg ( $\lambda=254$  nm) de los compósitos TiO<sub>2</sub> sintetizados con 0.5, 1 y 3% de AACuS. El resultado que destaca es el compósito con 1 (%P/P) de CuS, presentó un mejor comportamiento debido a que logra reducir a Cr III más rápidamente, ya que tiene una constante de velocidad del 0.042 min<sup>-1</sup>, en cambio las muestras 0.5 y 3% tienen 0.031 y 0.022 min<sup>-1</sup>.



**Figura 57.** Cinética de primer orden de TiO<sub>2</sub> sintetizados con 0.5, 1 y 3% de AACuS.

Debido a su apariencia y de acuerdo con los resultados obtenidos, se presenta una aparente quimisorción en el sistema, la cual se puede notar en la apariencia física del material 0.5 AACuS, al tornarse de verde a amarillo después de 5 horas en contacto con el cromo, como se presenta en la Figura 58. Por lo tanto, se decidió

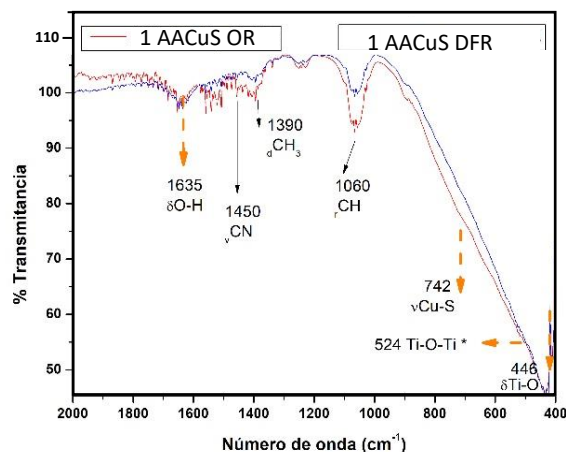
## RESULTADOS

hacer un análisis FTIR antes y después de estar en contacto con el cromo (véase Figura 59).



**Figura 58.** Apariencia física del material, a) antes y b) después del contacto con Cromo de 0.5 AACuS

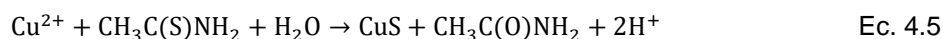
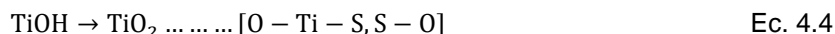
Como ejemplo del análisis FTIR, se tiene al material 1 AACuS antes y después de la interacción con el cromo; en color rojo y azul, respectivamente. En donde se observó la presencia de la banda de vibración de flexión del O-H en  $1635\text{ cm}^{-1}$ . También, se observaron los modos de vibración de deformación en  $1435\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{CH}_3$  y la vibración rockin o de balanceo en  $1060\text{ cm}^{-1}$ , debido al ácido acético. La banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  está presente debido a la vibración de tensión por CN, a consecuencia de residuos del precursor de Tioacetamida. El modo de vibración de tensión en  $1122\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con C-O del  $\text{CO}_2$  [132]. La vibración de tensión de S=O se encontró en  $1045\text{ cm}^{-1}$  concerniente al compuesto CuS [200]. La vibración de tensión asignada a Cu-S se observó en  $742\text{ cm}^{-1}$  [101,100,130]. Finalmente, la banda alrededor de los  $446\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la vibración de flexión del enlace Ti-O para debido al  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 59.** FTIR comparativo del material 1 AACuS, donde: OR=original y DFR=después de foto reducción.

## 4.10 REACCIONES DE SÍNTESIS

A continuación, se presentan las reacciones de síntesis de TiO<sub>2</sub> con las ecuaciones 4.2 – 4.4 y para la obtención de CuS se tiene la reacción 4.4.



## 4.11 RESULTADOS DE CuS: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Figura 60 presenta el difractograma del compuesto CuS identificándose con la tarjeta PDF 00-006-0464, que cuenta con una estructura cristalina hexagonal tipo covelita y grupo espacial P63/mmc (194) característica del CuS. En el difractograma se observa preferencia en el plano (110), característico del compuesto CuS y de morfologías aglomeradas de nanopartículas con tendencia a formación de “Blades” [201]. Además, se calculó el tamaño promedio del cristal por medio de la ecuación de Scherrer, siendo 13.8 nm.

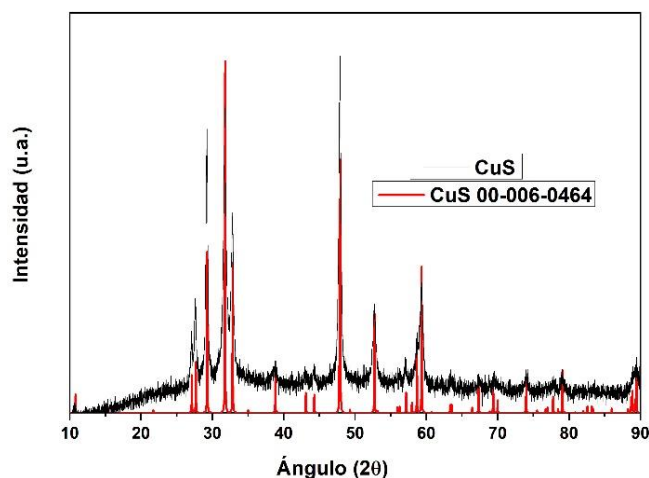


Figura 60. Difractograma de CuS

## 4.12 RESULTADOS DE CuS: ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La Figura 61 presenta los resultados de FTIR del CuS. La banda en  $2345\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de  $\text{CO}_2$  absorbido del ambiente. La vibración de tensión en  $2100\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia del precursor  $\text{S-C}\equiv\text{N}$  de la Tioacetamida en los compuestos de CuS [129,202]. La vibración de tensión de  $\text{S=O}$  se encuentra en  $1000$  y  $1045\text{ cm}^{-1}$  dado por el compuesto CuS [200]. En la banda de  $900\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el Cu y el O-H debido a la interacción que hay con CuS [53]. La vibración de tensión asignada a Cu-S se encuentra en los  $673\text{ cm}^{-1}$  y para la banda en  $584\text{ cm}^{-1}$  se le vincula con el enlace Cu-O [101,100,130], correlacionándose con el análisis elemental, en una posible formación de óxidos.



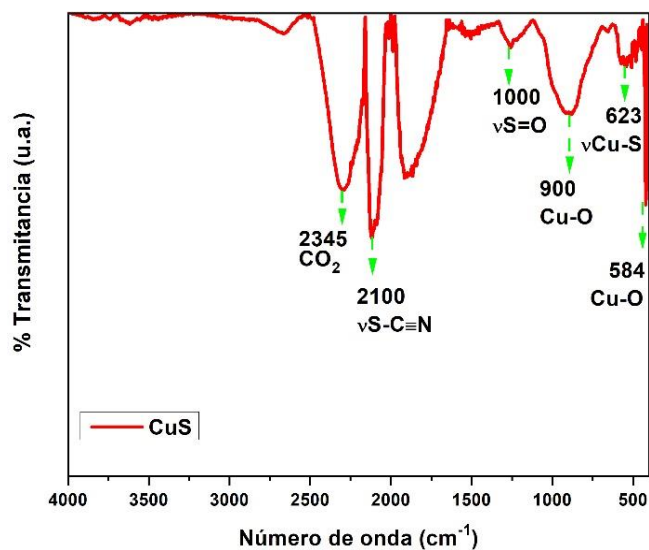
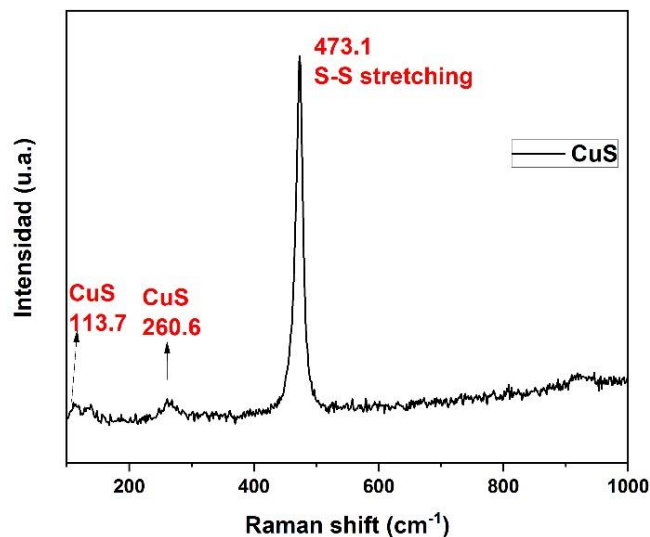


Figura 61. Espectro FTIR de CuS

#### 4.13 RESULTADOS DE CuS: ESPECTROSCOPIA RAMAN

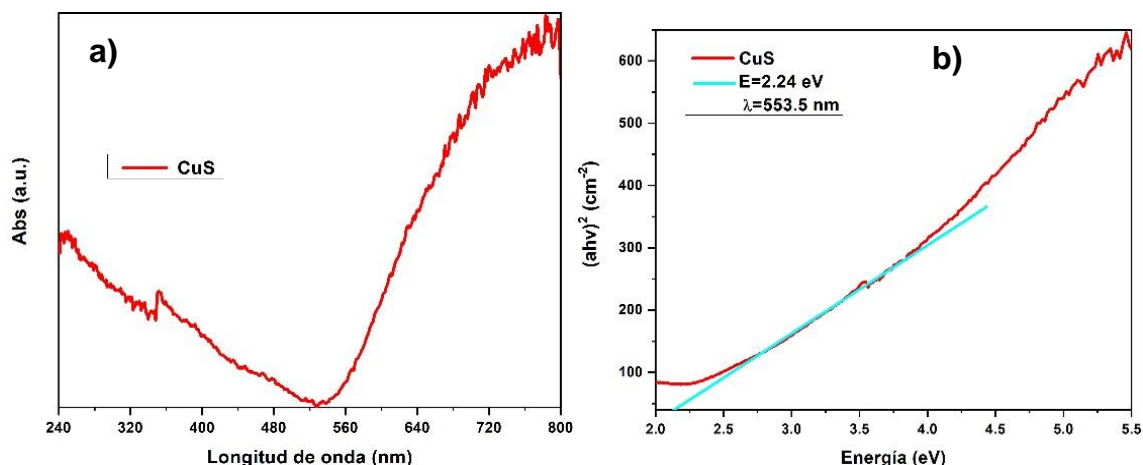
La Figura 62 presenta los resultados Raman de CuS, donde se puede apreciar que el CuS fue obtenido correctamente, esto se puede demostrar por la banda de vibración de tensión que se encuentra a los 473 cm<sup>-1</sup> perteneciente al enlace S-S del CuS, que junto a las bandas de vibración de 113 y 260 cm<sup>-1</sup> son indicativos de la formación del CuS.



**Figura 62.** Espectro Raman de CuS

#### 4.14 RESULTADOS DE CuS: ESPECTROSCOPIA UV-vis

La Figura 63 a) presenta el espectro UV-vis de CuS, donde la banda en 620 nm se debe a la absorción de energía para la formación de los portadores de carga libres del material, lo cuales son característicos del CuS presente [203,101], similar a la fase cristalina tipo covelita debido a transiciones entre bandas (absorciones) de estados de valencia a estados desocupados [141,95]; lo cual nos indica que se está obteniendo CuS. En la Figura 63 b) presenta la gráfica Tauc de CuS, la cual ayuda al cálculo de la banda prohibida del CuS, el cual es 2.24 eV y coincide con lo descrito por Yang Y., *et al.* [204].

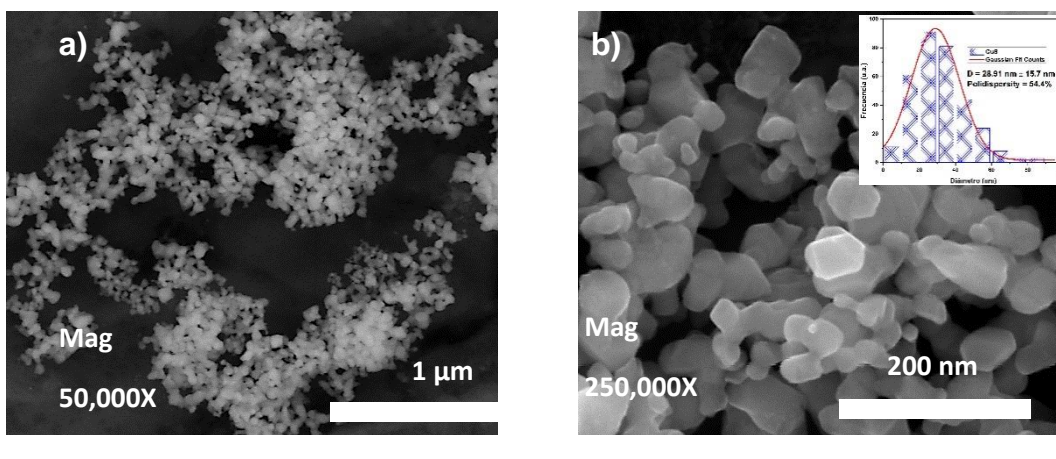


**Figura 63.** Resultados de CuS: a) Espectro de absorción UV-vis, y b) gráfica Tauc.

## 4.15 RESULTADOS DE CuS: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La Figura 64 a) presenta los resultados de MEB de CuS a 50,000X, utilizando electrones retrodispersados a escala de 1  $\mu\text{m}$ , donde se observa la morfología del compuesto CuS, el cual está conformado por aglomerados de partículas más pequeñas que, al someterse a magnificaciones de 250,000X con escala de 200 nm (Figura 64 b, utilizando electrones secundarios), la morfología se confirma en agregados de nanopartículas de diversos tamaños, que va de acuerdo con lo mencionado por Yan X., *et al.* [27].

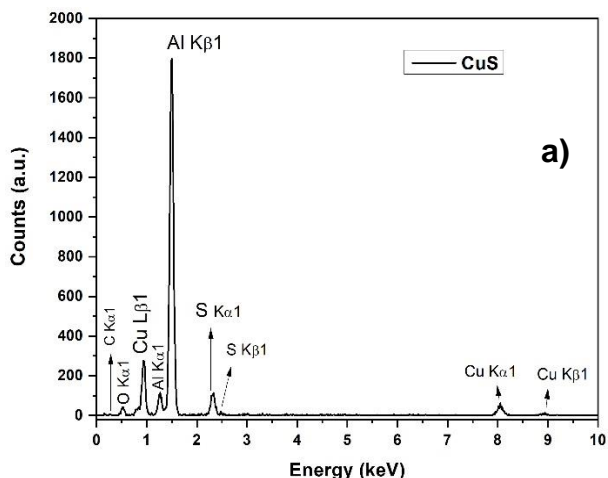
## RESULTADOS



**Figura 64.** Micrográficas de CuS: a) electrones retrodispersados a 50,000X; y b) electrones secundarios a 250,000X.

Se utilizó el Software IMAGEJ para determinar un estimado aproximado del tamaño promedio del diámetro de alrededor de 300 partículas con diversos tamaños, lo correcto sería realizar esta medición con imágenes de TEM, pero da una idea del tamaño, resultando en  $28.91 \text{ nm} \pm 15.7 \text{ nm}$  y teniendo una polidispersidad del 54.4%, lo cual comprueba lo observado en las micrográficas de MEB (Figura 64). En la Figura 65 a) se presenta la gráfica de EDS del compuesto CuS, donde se observa la presencia de los elementos: C, O, Al, Cu y S. La aparición de C es debido a la cinta donde se colocó la muestra. La detección de Al es debido al pin donde depositó la cinta de carbono. El O en la muestra quizá se deba a posible formación de óxidos. El Cu y S indica posible desarrollo de CuS. En la Figura 65 b) se muestra la tabla del análisis elemental eliminándose los elementos de Al y C, ya que anteriormente se menciona que su presencia es debido al pin y a la cinta de carbono. El % peso de O, S y Cu es 20.55, 23.01 y 56.44%.

## RESULTADOS



b)

Elemento	% Peso	% Atómico
O K	20.55	44.44
S K	23.01	24.83
Cu K	56.44	30.73

Figura 65. a) Espectro EDS de CuS, b) tabla de análisis elemental del CuS

## 4.16 RESULTADOS DE CuS: MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

En la Figura 66 se presenta la imagen de MFA de CuS, donde se observa que la morfología superficial está conformada por aglomerados heterogéneos de partículas cuasi esféricas, sin embargo, la textura superficial es rugosa. En la parte más oscura se presentan los huecos, los cuales forman una figura tipo hexagonal, los cuales podrían ayudar a una posible unión con otros materiales como el TiO<sub>2</sub>. La topografía esta manifestada en la Figura 66 b) en la cual, no se logra apreciar la forma completa de los poros debido a la falta de homogeneidad.

RESULTADOS

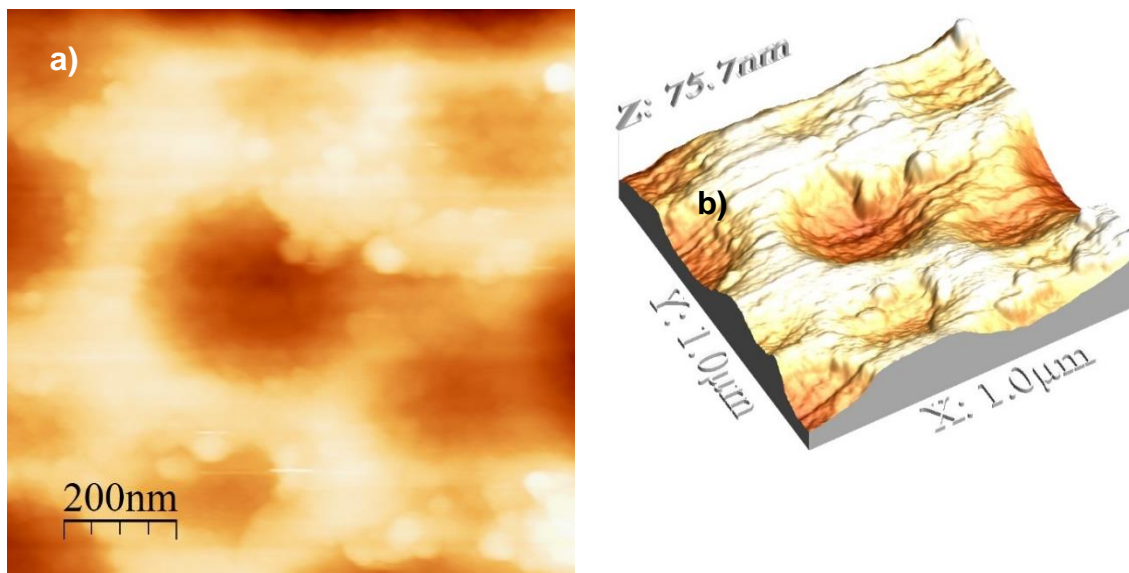


Figura 66. Imágenes de MFA de CuS, a) 200 nm, b) topografía

## 4.17 PRIMER ARTÍCULO DE CuS/TiO<sub>2</sub> SINTETIZADO EN MEDIO ACUOSO



Flexible CuS/TiO<sub>2</sub> based composites made with recycled bags and polystyrene for the efficient removal of the 4-CP pesticide from drinking water


E. Valadez-Renteria, E. Barrera-Rendon, J. Oliva<sup>\*</sup>, V. Rodriguez-Gonzalez<sup>\*</sup>

CONACYT-División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., Camino a la Presa 2055, 78216 San Luis Potosí, SLP, Mexico

## 4.18 SEGUNDO ARTÍCULO DE CuS/TiO<sub>2</sub> SINTETIZADO EN MEDIO ACUOSO

*J Mater Sci: Mater Electron*

Synergetic adsorption-photocatalytic reduction of Cr(VI) ions by Cu/CuS-doped TiO<sub>2</sub>

E. Barrera-Rendón<sup>1</sup>, S. Obregón<sup>2</sup>, and V. Rodríguez-González<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup>División de Materiales Avanzados, IPICYT (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica), Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a, sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad S/N, 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

## REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO). Página revisada el 07 de febrero de 2023. [https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261594\\_spa/PDF/261594spa.pdf.multi](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261594_spa/PDF/261594spa.pdf.multi)
  - <sup>2</sup> El agua en México: Cauces y encauces. Jiménez C.B., Torregrosa y A.M.L., Aboites A.L. Editorial CONAGUA. Primera edición (2010). ISBN 978-607-95166-1-1
  - <sup>3</sup> Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. Wise Jr. J.P., Young J.L., Cai J., Cai L. *Environ. Int.* **158** (106877) 1-18 (2022). DOI: [doi.org/10.1016/j.envint.2021.106877](https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106877)
  - <sup>4</sup> Environmental Biochemistry of Chromium. Losi M.E., Amrhein C., y Frankenberger W.T. Jr. *Rev Environ Contam Toxicol* **136** 91-121 (1994). DOI: [10.1007 / 978-1-4612-2656-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2656-7_3).
  - <sup>5</sup> Interactions of chromium with microorganisms and plants. Cervantes C., et al. *FEMS Microbiol Rev* **25** (3) 335-47 (2001). DOI: [10.1111 / j.1574-6976.2001.tb00581.x](https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x).
  - <sup>6</sup> Tecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización. Programa Consolider Tragua. 1-218 (2010). ISBN 978-84-695-3985-9
  - <sup>7</sup> Perspective and applications of nanotechnology in water treatment. Baruah S., Khan M.N., Dutta J. *Environ Chem Lett* **14** (1) 1-14 (2016). DOI: [10.1007/s10311-015-0542-2](https://doi.org/10.1007/s10311-015-0542-2)
  - <sup>8</sup> Química. Raymond Chang. McGraw Hill. 10ma Edición 543-544 (2010)
  - <sup>9</sup> Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>. Nevárez-Martínez M.C., Espinoza-Montero P.J., Quiroz-Chávez F.J., Ohtani B. *Avances en Química* **12** (2-3) 45-59 (2017). Página visitada el 07 de febrero de 2023. <https://www.redalyc.org/jatsRepo/933/93357608005/html/index.html>
  - <sup>10</sup> Materials Science and Engineering an Introduction. Callister W.D. Jr. Editorial John Wiley & Sons. Inc. 8va Edición 1-1000 (2010) ISBN 978-0-470-41997-7
  - <sup>11</sup> Semiconductors. Poplavko Y.M. Electronic Materials Principles and Applied Science Editorial Elsevier Chapter **8** 409-508 (2019). DOI: [doi.org/10.1016/B978-0-12-815780-0.00008-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815780-0.00008-6). ISBN-13: 978-0128157800
  - <sup>12</sup> Microstructural and Optical Properties of CuS Nanoparticles prepared by Sol Gel route. Riyaz S., Parveen A., Azam A. *Perspect Sci* **8** 632-635 (2016). DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.041](https://dx.doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.041)
  - <sup>13</sup> CuS nanoparticles as a mimic peroxidase for colorimetric estimation of human blood glucose level. Dutta A.K., et al. *Talanta* **107** 361–367 (2013). DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.032](https://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.032)



## REFERENCIAS

- 
- <sup>14</sup> Band gap engineering of Ce-doped anatase TiO<sub>2</sub> through solid solubility mechanisms and new defect equilibria formalism. Bahmanrokh G., *et al.* *Nanoscale* **12** 4916 (2020). DOI: 10.1039/c9nr08604h
- <sup>15</sup> Sol-Gel-Assisted Microwave-Derived Synthesis of Anatase Ag/TiO<sub>2</sub>/GO Nanohybrids toward Efficient Visible Light Phenol Degradation. Alsharaeh E.H., *et al.* *Catalysts* **7** 133 1-11 (2017). DOI: doi:10.3390/catal7050133
- <sup>16</sup> Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium. Koelsch M., *et al.*, *Thin Solid Films* **452** 86-92 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.150>
- <sup>17</sup> Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based adsorbent. Jing C., Meng X., Calvache E., Jiang G. *Environ. Pollut.* **157** (8–9) 2514-2519 (2009). DOI: doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.011
- <sup>18</sup> Morphological control of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient Photocatalysts? Dufour F., *et al.* *Appl Catal B* **174-175** 350-360 (2015). DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.013.
- <sup>19</sup> The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. Meng L., Wang B., Ma M., Lin K. *Mater Today Chem* **1-2** 63-83 (2016). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2016.11.003
- <sup>20</sup> Growth of CuS Nanostructures by Hydrothermal Route and Its Optical Properties. Saranya M., *et al.* *J. Nanotechnol* 1-8 (2014) DOI: dx.doi.org/10.1155/2014/321571
- <sup>21</sup> Rapid microwave assisted hydrothermal synthesis cerium vanadate nanoparticle and its photocatalytic and antibacterial studies. Mishra S., *et al.* *J Phys Chem Solids* **137** 109211 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109211
- <sup>22</sup> Fabricate Globular Flower-like CuS/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with High Visible Light Response via Microwave-assisted One-step Method and Its Multipathway Photoelectron Migration Properties for Hydrogen Evolution and Pollutant Degradation. Chen X., *et al.* *Acs Sustain Chem Eng* **4** 6680–6688 (2016). DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01543
- <sup>23</sup> Dynamic Hydrogen Production from Methanol/Water Photo-Splitting Using Core@Shell-Structured CuS@TiO<sub>2</sub> Catalyst Wrapped by High Concentrated TiO<sub>2</sub> Particles. Im Y., *et al.* *Int J Photoenergy* (2013). DOI: dx.doi.org/10.1155/2013/452542
- <sup>24</sup> Preparation of Visible-Light-Driven Silver Vanadates by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method for the Photodegradation of Volatile Organic Vapors. Pan G., *et al.* *Ind Eng Chem Res* **50** 2807–2814 (2011). DOI: dx.doi.org/10.1021/ie1012932
- <sup>25</sup> Microwave-and conventional – hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: Optical properties. Yan X., *et al.* *Ceram Int* **39** 4757–4763 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.062

## REFERENCIAS

- 
- <sup>26</sup> Towards the hydrothermal growth of hierarchical cauliflower-like TiO<sub>2</sub> anatase structures. Perales-Martínez I.A., y Vicente Rodríguez-González V. *J Sol-Gel Sci Technol* **81** 741–749 (2017). DOI: 10.1007/s10971-016-4241-7
- <sup>27</sup> Visible light photocatalytic activities of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded by Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction composites. Zhang L., *et al.* *J Alloy Compd* **549** 105–113 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.063
- <sup>28</sup> Copper Sulfide Based Heterojunctions as Photocatalysts for Dyes Photodegradation. Isac L., *et al.* *Front Chem* **7** (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00694
- <sup>29</sup> A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials. Afroz K., *et al.* *J Mater Chem A* **6** 21696–21718 (2018). DOI: 10.1039/c8ta04165b
- <sup>30</sup> Población Total. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI) (2020). Página visitada el 30 de enero de 2023. <https://www.inegi.org.mx/temas/estructura/>
- <sup>31</sup> Estadísticas del Agua en México 2018. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Edición 2018. Página visitada el 07 de febrero de 2023. [http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/eam\\_2018.pdf](http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/eam_2018.pdf)
- <sup>32</sup> Agua México y San Luis Potosí. Interapas. Página visitada el 07 de febrero de 2023. <http://interapas.mx/nosotros/aguaenelmundo/>
- <sup>33</sup> Agua para San Luis Potosí: una mirada desde el derecho humano al agua en dos sectores del ámbito urbano. Jacobo M.D. Tesis de Maestría. El Colegio de San Luis, A.C. (2013).
- <sup>34</sup> Calidad del agua en México. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, junio 2022). Página visitada el 30 de enero de 2023. <http://sina.conagua.gob.mx/sina/tema.php?tema=plantasTratamiento&ver=reporte>
- <sup>35</sup> Calidad del agua en México 2021. Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, octubre 2022). Página visitada el 07 de febrero de 2023. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- <sup>36</sup> Evaluación de Contaminantes Atmosféricos en San Luis Potosí, San Luis Potosí. Documento Ejecutivo. Dirección de Laboratorios del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). Página visitada el 07 de febrero de 2023. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/399489/Informe\\_Ejecutivo\\_SLP\\_Rev3\\_\\_1\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/399489/Informe_Ejecutivo_SLP_Rev3__1_.pdf)
- <sup>37</sup> Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Diario Oficial de la Federación (DOF). Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. Última reforma publicada DOF 04-06-2012.
- <sup>38</sup> Oxidative stress and chromium (VI) carcinogenesis. Yao H., Guo L., Jiang B.H., Luo J., Shi X. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* **27** 77–88 (2008). DOI: 10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.v27.i2.10

- <sup>39</sup> Rapid photocatalytic reduction of Cr (VI) with high concentration in wastewater by In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterostructure hierarchical microtubes under visible light. Chen Q., *et al. J. Solid State Chem.* **306** 122721 2-10 (2022). DOI: doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122721
- <sup>40</sup> Toxicological Profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 28 de septiembre de 2016, página visitada el 07 de febrero de 2023.  
<https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=62&tid=17>
- <sup>41</sup> NOM-001-SEMARNAT-2021. Secretaría de Gobernación. Diario Oficial de la Nación (DOF). Página consultada el 07 de febrero de 2023.  
[https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#:~:text=NORMA%20Oficial%20Mexicana%20NOM%2D001,receptores%20propiedad%20de%20la%20naci%C3%B3n.](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5645374&fecha=11/03/2022#:~:text=NORMA%20Oficial%20Mexicana%20NOM%2D001,receptores%20propiedad%20de%20la%20naci%C3%B3n.)
- <sup>42</sup> Ficha de Datos de Seguridad de dicromato de potasio ≥99.5% cristalino. Carl Roth. Artículo 7953, versión 2.1 es (2020). Página consultada el 07 de febrero de 2023.  
<https://www.uv.mx/pozarica/cq/files/2021/01/296.-Potasio-dicromato.pdf>
- <sup>43</sup> Photocatalytic reduction of Cr (VI) over titania suspensions. ValariM., Antoniadis A., Mantzavinos D., Poullos I. *Catal Today* **252** 190–194 (2015). DOI: doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.014
- <sup>44</sup> Benefits of chromium(III) complexes in animal and human health. Swaroop A., *et al.* The Nutritional Biochemistry of Chromium (III). Elsevier. 2da Edición. Capítulo 8. 251-278 (2019). DOI: doi.org/10.1016/B978-0-444-64121-2.00008-8
- <sup>45</sup> Highly efficient adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes. Wang L., Liu W., Wang T., Ni J. *Chem Eng Sci* **225** 153–163 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.03.081
- <sup>46</sup> Efficient reduction of Cr(VI) under visible light irradiation using CuS nanostructures. Nezar S., *et al.* *Arab. J. Chem.* **12** (2) 215-224 (2019). DOI: doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.01.002
- <sup>47</sup> Removal of Arsenic from Strongly Acidic Wastewater Using Phosphorus Pentasulfide As Precipitant: UV-Light Promoted Sulfuration Reaction and Particle Aggregation. Peng X., Chen J., Kong L., Hu X. *Environ. Sci. Technol.* **52** (8) 4794–4801 (2018). DOI: doi.org/10.1021/acs.est.8b00206
- <sup>48</sup> An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. Shih M.C. *Desalination* **172** (1) 85-97 (2005). DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.031
- <sup>49</sup> Polyamide intercalated nanofiltration membrane modified with biofunctionalized core shell composite for efficient removal of Arsenic and Selenium from wastewater. Zeeshan M.H., Khan R.U., Shafiq M., Sabir A. *J. Water Process. Eng.* **34** (101175) 1-13 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101175
- <sup>50</sup> Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. Parga J.R. *J. Hazard. Mater.* **124** (1–3) 247-254 (2005). DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.017

- <sup>51</sup> Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. Mohan D., Pittman Jr. C.U. *J. Hazard. Mater.* **142** (1–2) 1-53 (2007). DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- <sup>52</sup> Partially carboxymethylated and partially cross-linked surface of chitosan versus the adsorptive removal of dyes and divalent metal ions. Doshi B. *et al. Carbohydrate Polymers* **197** 586-597 (2018). DOI: doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.032
- <sup>53</sup> Preparation of poly(aniline-1,8-diaminonaphthalene) and its application as adsorbent for selective removal of Cr (VI) ions. Li Q., Qian Y., Cui H., Zhang Q., Tang R., Zhai J.P. *Chem Eng J.* **173** 715–721 (2011). DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.035
- <sup>54</sup> Bioremoval and recovery of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solution by a novel biosorbent watermelon (*Citrullus lanatus*) seed hulls: Kinetic study, equilibrium isotherm, SEM and EITF analysis. Akkaya G., Güzel F. *Desalin. Water Treat* **51** 7311–7322 (2013). DOI: 10.1080/19443994.2013.815685
- <sup>55</sup> Application of *Citrullus lanatus* rind as biosorbent for removal of trivalent chromium from aqueous solution. Reddy N.A, Lakshmiathy R., Sarada N.C. *Alex Eng J* **53** 969-975 (2014). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.aej.2014.07.006
- <sup>56</sup> A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination: Growing Approach to Wastewater Treatment. Gupta A., *et al. Materials* **14** (4702) 1-45 (2021). DOI: doi.org/10.3390/ma14164702
- <sup>57</sup> Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. García-Rojas N., *et al. Quivera* **14** (1) 109-129 (2012). ISSN: 1405-8626
- <sup>58</sup> Adsorption of Basic Magenta II onto H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activated immature *Gossypium hirsutum* seeds: Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design. Sivarajasekar N., Baskar R. *Arab. J Chem* (2014). DOI: doi:10.1016/j.arabjc.2014.10.040.
- <sup>59</sup> Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nano sorbents for the removal of heavy-metal ions: A review. Vunain E., Mishra A., Mamba B. *Int J Biol Macromol.* **86** 570–586 (2016). DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005
- <sup>60</sup> A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D. *Wat Res* **33** (11) 2469-2479 (1999). DOI: 10.1016/s0043-1354(98)00475-8
- <sup>61</sup> Application of a new bifunctionalized chitosan derivative with zwitterionic characteristics for the adsorption of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and oxyanions of Cr<sup>6+</sup> from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. de Almeida F.T.R., *et al. J Colloid Interf Sci* **466** 297-309 (2016). DOI: doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.037
- <sup>62</sup> Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). Nethaji S., Sivasamy A., Mandal A.B. *Bioresour Technol* **134** 94–100 (2013). DOI: doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.012
- <sup>63</sup> Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. Yadava V.B., Gadi R., Kalra S. *J Environ Manage* **232** 803-817 (2019). DOI: doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.120

- 
- <sup>64</sup> Enhanced removal of Cr (VI) and Mo (VI) from polluted water using L-cysteine doped polypyrrole/bentonite composite. Wang L., *et al. Applied Clay Science* **217** 106387 1-11 (2022). DOI: doi.org/10.1016/j.clay.2021.106387
- <sup>65</sup> The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., *Ozone Sci Eng* **9** 335-352 (1987). DOI: doi.org/10.1080/01919518708552148
- <sup>66</sup> Heterogeneous Photocatalysis I. The Influence of Oxidizing and Reducing Gases on the Electrical Conductivity of Dark and Illuminated Zinc Oxide Surfaces. Doerffler W., Hauffe K. *J. Catal.* **3** 156-170 (1964). DOI: 10.1016/0021-9517(64)90123-x
- <sup>67</sup> Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Fujishima, A., Honda, K. *Nature* **238** 37–38 (1972). DOI: doi.org/10.1038/238037a0
- <sup>68</sup> Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. Augugliaro V., Palmisano G., Palmisano L., Soria J. *Elsevier Chapter* **1** (2019). ISBN 978-0-444-64015-4. DOI: doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8
- <sup>69</sup> Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). Braslavsky S.E., *et al. Pure Appl Chem* **83** 4 931-1014 (2011). DOI: doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36
- <sup>70</sup> Glossary Of Terms Used in Photochemistry 3rd Edition. (IUPAC Recommendations 2006). Braslavsky S.E., *et al. Pure Appl Chem* **79** (3) 293-465 (2007). DOI: 10.1351/pac200779030293
- <sup>71</sup> Synthesis and Characterization of ZnO-Ag Nanoparticles Supported on MCM-41 as Photocatalyst. Barrera-Rendón E.M., Jiménez-Becerril J., García-Rosales G. *Orient J Chem* **33** (2) 647-653 (2017). DOI: dx.doi.org/10.13005/ojc/330212
- <sup>72</sup> Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. Augugliaro V., *et al. Heterogeneous Photocatalysis. Capítulo 1.* 1-24 (2019). DOI: doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8
- <sup>73</sup> Homogeneous metal-catalysis in organic photochemistry. Salomon R.G. *Tetrahedron* **39** (4) 485-575 (1983). DOI: doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91830-7
- <sup>74</sup> Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. Palmisano G., Augugliaro V., Pagliaro M., Palmisano L. *Chem Comm* **33** 3425-3437 (2007). DOI: 10.1039/B700395C
- <sup>75</sup> Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Photocatalysis. Ameta R., *et al., Elsevier Chapter* **6** (2018). ISBN 978-0-12-810499-6. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1
- <sup>76</sup> Glossary Of Terms Used in Photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). Verhoeven J.W. *Pure & Appl. Chem.*, **68** (12) 2223-2286 (1996). DOI: doi.org/10.1351/pac199668122223
- <sup>77</sup> Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Chong M. N., Jin B., Chow C. W. K., Saint C. *Water Res* **44** 2997-3027 (2010). DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039

- <sup>78</sup> Highly efficient photocatalytic bismuth oxide coatings and their antimicrobial properties under visible light irradiation. Ratova M., Redfern J., Verran J., Kelly P.J. *Appl Catal B: Environ* **239** 223-232 (2018). DOI: doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.020
- <sup>79</sup> Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeVO<sub>4</sub> Nanocomposites: Investigation of Photocatalytic Effects on Organic Pollutants, Bacterial Environments, and New Potential Therapeutic Candidate Against Cancer Cells. Marsooli M. A., et al. *Front Pharmacol* **11** (192) 1-15 (2020). DOI: 10.3389/fphar.2020.00192
- <sup>80</sup> A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. Ahmed S., Ahmad M., Swami B.L., Ikram S. *J Adv Res* **7** (1) 17-28 (2016). DOI: doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007
- <sup>81</sup> Legal and practical challenges in classifying nanomaterials according to regulatory definitions. Miernicki M., et al., *Nat Nanotechnol* **14** 208-216 (2018). DOI: doi.org/10.1038/s41565-019-0396-z
- <sup>82</sup> Microwave assisted hydrothermal synthesis of Ag/AgCl/WO<sub>3</sub> photocatalyst and its photocatalytic activity under simulated solar light. Adhikari R., Gyawali G., Sekino T., Lee S.W. *J Solid State Chem* **197** 560–565 (2013). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.012
- <sup>83</sup> In-situ Growth of Copper Sulfide Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Application as Novel Solar Cell and Amperometric Glucose Sensor Materials. Lee H., et al. *Nano Lett* **7** 778-784 (2007). DOI: 10.1021/nl0630539
- <sup>84</sup> One-pot Synthesis and Self-Assembly of Colloidal copper(I) Sulfide Nanocrystals. Tang A., et al. *Nanotechnology* **21** 285602 (2010). DOI: 10.1088/0957-4484/21/28/285602
- <sup>85</sup> Covellite CuS nanocrystals: realizing rapid microwave-assisted synthesis in air and unravelling the disappearance of their plasmon resonance after coupling with carbon nanotubes. Kim M.R., et al. *Nanoscale* **8** 12946-12957 (2016). DOI: doi.org/10.1039/C6NR03426H
- <sup>86</sup> Aqueous synthesis of PEGylated copper sulfide nanoparticles for photoacoustic imaging of tumors. Ding K., et al. *Nanoscale* **7** 11075-11081 (2015). DOI: doi.org/10.1039/C5NR02180D
- <sup>87</sup> A Chelator-Free Multifunctional [64Cu] CuS Nanoparticle Platform for Simultaneous micro-PET/CT Imaging and Photothermal Ablation Therapy. Zhou M., et al. *Chem Soc* **132** 15351-15358 (2010). DOI: 10.1021/ja106855m
- <sup>88</sup> Characterization of copper sulfide nanostructured spheres and nanotubes synthesized by microwave-assisted solvothermal method. Thongtem T., Phuruangrat A. y Thongtem S., *Materials Letters* **64**, 136-139 (2010). DOI: 10.1016/j.matlet.2009.10.021
- <sup>89</sup> Copper Sulfide Nanoparticles as a New Class of Photoacoustic Contrast Agent for Deep Tissue Imaging at 1064 Nm. Ku G., et al. *ACS Nano* **6** 7489-6496 (2012). DOI: 10.1021 / nn302782y
- <sup>90</sup> Copper sulfide nanoparticles for photothermal ablation of tumor cells. Li Y., et al. *Nanomedicine* **5** 1161-1181 (2010). DOI: 10.2217/nnm.10.85

- 
- <sup>91</sup> Self-assembly of CuS nanoparticles to solid, hollow, spherical and tubular structures in a simple aqueous-phase reaction. Ni Y., *et al. Appl Phys A* **79** 2007-2011 (2004). DOI: 10.1007/s00339-003-2336-9
- <sup>92</sup> Microwave-assisted Synthesis of CuS/Graphene Composite for Enhanced Lithium Storage Properties. Li H., *et al. Electrochim Acta* **225** 443-451 (2017). DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.117
- <sup>93</sup> Microwave-Assisted Synthesis of High-Energy Faceted TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Derived from Exfoliated Porous Metatitanic Acid Nanosheets with Improved Photocatalytic and Photovoltaic Performance. Du Y., *et al. Materials* **12** 3614 (2019). DOI:10.3390/ma12213614
- <sup>94</sup> Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures. Li F., *et al. Powder Technol* **198** 267–274 (2010). DOI: doi.org/10.1016/j.powtec.2009.11.018
- <sup>95</sup> Synthesis of CuS nanoparticles by a wet chemical route and their photocatalytic activity. Pal M., *et al. J Nanopart Res* **17** (301) 1-12 (2015). DOI 10.1007/s11051-015-3103-5
- <sup>96</sup> Stability and Electronic Structures of Cu<sub>x</sub>S Solar Cell Absorbers. Wei S., *et al. National Renewable Energy Laboratory. Contract No. DE-AC36-08GO28308* (2012). Página visitada el 07 de febrero de 2023. <https://www.nrel.gov/docs/fy12osti/54143.pdf>
- <sup>97</sup> TiO<sub>2</sub>/CuS core-shell nanorod arrays with aging-induced photoelectric conversion enhancement effect. Zhao X., *et al. Electrochem Commun* **111** (106648) 1-4 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106648
- <sup>98</sup> Unprecedented selectivity and rapid uptake of CuS nanostructures toward Hg(II) ions. Hu M., Tian H., He J. *ACS Appl Mater Interfaces* **11** 19200 – 19206 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b04641
- <sup>99</sup> Integration of CuS nanoparticles and cellulose fibers towards fast, selective and efficient capture and separation of mercury ions. Guo J., Tian H., He J. *Chem Eng J* **408** (127336) 1-10 (2021). DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2020.127336
- <sup>100</sup> Hydrothermal growth of CuS nanostructures and its photocatalytic properties. Saranya M., *et al. Powder Technol* **252** 25-32 (2014). DOI: doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.031
- <sup>101</sup> Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst. Saranya M., *et al. Powder Technol* **279** 209-220 (2015). DOI: doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.041
- <sup>102</sup> Fabrication of CuS/BiVO<sub>4</sub> (040) binary heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for Ciprofloxacin degradation and mechanism insight. Lai C., *et al. Chem Eng Technol* **358** 891-902 (2019). DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.072
- <sup>103</sup> Construction of immobilized CuS/TiO<sub>2</sub> nanobelts heterojunction photocatalyst for photocatalytic degradation of enrofloxacin: synthesis, characterization, influencing factors and mechanism insight. Jiang Y., *et al. J Chem Technol Biotechnol* **94** 2219–2228 (2019). DOI: 10.1002/jctb.6006

- 
- <sup>104</sup> Chen X, Mao S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews* **107** (7) 2891-2959 (2007). DOI: 10.1021/cr0500535
- <sup>105</sup> Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. Granqvist C.G. *Sol Energy Mater Sol Cells* **91** (17) 1529-1598 (2007). DOI: doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031
- <sup>106</sup> High visible-light active Ir-doped-TiO<sub>2</sub> brookite photocatalyst synthesized by hydrothermal microwave-assisted process. Menéndez-Flores V.M., Ohno T. *Catal Today* **230** 214–220 (2014). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.032
- <sup>107</sup> The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. *J Phys: Condens Matter* **24** (195503) 1-6 (2012). DOI:10.1088/0953-8984/24/19/195503
- <sup>108</sup> Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol–gel method. Koelsch M., *et al.* *Thin Solid Films* **452** 86-92 (2004). DOI: doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01509-7
- <sup>109</sup> Evaluating Intrinsic Photocatalytic Activities of Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> for Organic Degradation in Water. Sun Q., Xu Y. *J. Phys. Chem. C* **114** (44) 18911–18918 (2010). DOI: doi.org/10.1021/jp104762h
- <sup>110</sup> The Physics of semiconductors. An Introduction including nanophysics and applications. Marius Grundmann. 3<sup>rd</sup> Edition. Springer. E.U.A. 88-89
- <sup>111</sup> Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. Moniz S.J.A., *et al.* *Energy Environ Sci* **8** 731-759 (2015). DOI: 10.1039/c4ee03271c
- <sup>112</sup> TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels. Wei L., *et al.* *J Mater Chem A* **6** 22411–22436 (2018). DOI: 10.1039/c8ta08879a
- <sup>113</sup> Interdigitated CuS/TiO<sub>2</sub> Nanotube Bulk Heterojunctions Achieved via Ion Exchange. Zhao X., *et al.* *Electrochim Acta* **199** 180-186 (2016). DOI: doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.099
- <sup>114</sup> Electron microscopy. Principles and techniques for biologist. Bozzola J. J., Rusell L. D. Editorial Jones and Bartlett Publishers. Estados Unidos de América. 2-36 (1999).
- <sup>115</sup> Silver nanoparticles loaded on Cu-doped TiO<sub>2</sub> for the effective reduction of nitro-aromatic contaminants. Hernández-Gordillo A., Rodríguez-González V. *Chem. Eng. J.* **261** 53-59 (2015). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.148
- <sup>116</sup> Fabrication of core–shell TiO<sub>2</sub>@CuS nanocomposite via a bifunctional linker-assisted synthesis and its photocatalytic performance. Ma J., Du Q., Ge H., Zhang Q. *J Mater Sci.* **54** 2928-2939 (2019). DOI: doi.org/10.1007/s10853-018-3054-1
- <sup>117</sup> Brookite versus anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. Kandiel T.A., Robben L., Alkaim A., Bahnemann D. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **12** 602-609 (2013). DOI: 10.1039/c2pp25217



- 
- <sup>118</sup> Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. Zhang H., Banfield J.F. *J. Phys. Chem. B* **104** 3481-3487 (2000). DOI: 10.1021/jp000499j
- <sup>119</sup> Tailoring the TiO<sub>2</sub> phases through microwave-assisted hydrothermal synthesis: Comparative assessment of bactericidal activity. L.P. Delgado, *et al. Mater. Sci. Eng C* **117** 111290 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.msec.2020.111290
- <sup>120</sup> Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. Choi J., Park H., Hoffmann M.R. *J Phys Chem C* **114** 783–792 (2010). DOI: doi.org/10.1021/jp908088x
- <sup>121</sup> Investigation of transition metal ion doping behaviors on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Chen J., Yao M., Wang X. *J Nanopart Res* **10** 163–171 (2008). DOI:10.1007/s11051-007-9237-3
- <sup>122</sup> Effect of Cu and Mn amounts doped to TiO<sub>2</sub> on the performance of DSSCs. Ünlü B., Özacar M. *Solar Energy* **196** 448-456 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.043
- <sup>123</sup> The photocatalytic activity of 2.5 wt% Cu-doped TiO<sub>2</sub> nano powders synthesized by mechanical alloying. Park H.S., Kima D.H., Kimb S.J., Lee K.S. *J. Alloys Compd* **415** 51–55 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.07.055
- <sup>124</sup> Photocatalytic activity of Fe and Cu co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light. Thambiliyagodage C., Mirihana S. *J Sol-Gel Sci Technol* **99** 109–121 (2021). DOI: doi.org/10.1007/s10971-021-05556-4
- <sup>125</sup> B and Y co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced photodegradation efficiency. Wu Y., *et al. J. Alloys Compd.* **695** 1462-1469 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.284
- <sup>126</sup> First principle study of Cu-N, Cu and N-doped anatase TiO<sub>2</sub>. Liu Y., *et al. Solid State Commun.* **164** 27-31 (2013). DOI: doi.org/10.1016/j.ssc.2013.04.005
- <sup>127</sup> Identification and analytical methods. Hajizadeh Z., Taheri-Ledari R., Asl F.R. *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reaction*. Ed. Elsevier Capítulo 3 33-51 (2022). DOI: doi.org/10.1016/B978-0-12-824527-9.00001-0
- <sup>128</sup> *Principios de Análisis Instrumental*. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. 5ta Edición. Editorial McGraw-Hill. España. 1-1024 (2001).
- <sup>129</sup> IR Spectrum Table & Chart. Merck. Página visitada el 07 de febrero de 2023. [https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html?fbclid=IwAR2enD4LcXfDotodF3J8kW5iPA2wJtbjxVNVCFQjn\\_\\_XnXv6SvJ4mUsNsg](https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html?fbclid=IwAR2enD4LcXfDotodF3J8kW5iPA2wJtbjxVNVCFQjn__XnXv6SvJ4mUsNsg)
- <sup>130</sup> Facile and Novel Chemical Synthesis, Characterization, and Formation Mechanism of Copper Sulfides (Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>S/CuS, CuS) Nanostructures for Increasing the Efficiency of Solar Cells. Mousavi-Kamazani M., Zarghami Z., Salavati-Niasari M. *J Phys Chem C* **120** 4 2096–2108 (2016). DOI: doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11566
- <sup>131</sup> Sono-dispersion of CuS-CdS over TiO<sub>2</sub> in one-pot hydrothermal reactor as visible-light-driven nanostructured photocatalyst. Malekia M., y Haghghia M. *J Mol Catal A-Chem* **424** 283–296 (2016). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.08.036

- <sup>132</sup> Structure based optical properties and catalytic activities of hydrothermally prepared CuS nanostructures. Mezgebe M.M., *et al.* *Nanotechnology* **30** 10 105704 (2019). DOI: doi.org/10.1088/1361-6528/aaf758
- <sup>133</sup> Amorphous and crystalline thioacetamide ice: Infrared spectra as a probe for temperature and structure. S. Góbi, I. Reva, G. Tarczay, R. Fausto. *J. Mol. Struct.* **1220** 128719 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128719
- <sup>134</sup> Análisis Instrumental. Rubinson K.A., Rubinson J.F. Editorial Prentice Hall. 1ra Edición. Bilbao Madrid. 1-872 (2001).
- <sup>135</sup> Effect of metal ions doping on structural, optical properties and photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films. K. Durgam, R. Eppa, Ramana Reddy M.V., Sivakumar J., Sayanna R. *Surf. Interface Anal.* **53** 194-205 (2020). DOI: doi.org/10.1002/sia.6901
- <sup>136</sup> Combination of surface- and interference-enhanced Raman scattering by CuS nanocrystals on nanopatterned Au structures. Milekhin A.G., *et al.* *Beilstein J. Nanotechnol.* **6** 749–754 (2015). DOI: doi.org/10.3762/bjnano.6.77
- <sup>137</sup> Photocatalytic activity of N, Fe and Cu co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under sunlight. C. Thambiliyagodage, L. Usgodaarachchi. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **4** 100186 (2021). DOI: doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100186
- <sup>138</sup> Influence of phonon confinement, surface stress, and zirconium doping on the Raman vibrational properties of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Lejon C., Österlund L. *J. Raman Spectrosc* **42** 2026-2035 (2011). DOI: doi.org/10.1002/jrs.2956
- <sup>139</sup> Comparative study of TiO<sub>2</sub>/CuS core/shell and composite nanostructures for efficient visible light photocatalysis. Khanchandani S., Kumar S., Ganguli A.K. *ACS Sustain Chem Eng* **4** 1487–1499 (2016). DOI: doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01460
- <sup>140</sup> Evolution of H<sub>2</sub> photoproduction with Cu content on CuO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a microemulsion method. A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón. *Appl. Catal. B Environ.* **163** 214-222 (2015). DOI: doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.005
- <sup>141</sup> Synthesis of CuS flowers exhibiting versatile photo-catalyst response. Tanveer M., *et al.* *New J Chem.* **39** 1459 (2015). DOI: 10.1039/c4nj01834f
- <sup>142</sup> Role of Cu/S ratio of Mg doping on modification of structural and optical characteristics of nano CuS. Mohamed M.B., Abdel-Kader M.H., Almarashi J.Q.M. *Int J Appl Ceram Technol* **17** 831-839 (2020). DOI: doi.org/10.1111/ijac.13337
- <sup>143</sup> Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. M. Khairy, W. Zakaria. *Egypt. J. Pet.* **23** 419-426 (2014). DOI: doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.010
- <sup>144</sup> Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Renau-Piqueras J. y Faura M. Centro de Investigación. Hospital "La Fe". España. 73-92 (2013).

- 
- <sup>145</sup> Adsorción en sólidos mesoporosos. Universidad Nacional de San Luis. 19-51 (2016). Página consultada el 07 de febrero de 2023. <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>
- <sup>146</sup> IUPAC Technical Report. Thommes M., *et al.* *Pure Appl. Chem.* **87** (9-10) 1051–1069 (2015). DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- <sup>147</sup> Novel sol–gel synthesis of Al/N co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their structural, optical and photocatalytic properties. Dhonde M., Dhonde K.S., Murty V.V.S. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **29** 18465–18475 (2018). DOI: doi.org/10.1007/s10854-018-9962-7
- <sup>148</sup> Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. García A., Kikut-Cruz K. *Revista Infraestructura Vial. Lanamme UCR.* **22** (40) 20-27 (2020). DOI: 10.15517/iv.v22i40.42057
- <sup>149</sup> Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV-visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. A. Sanchez-Hachair, A. Hofmann. *C.R. Chimie* **21** 890-896 (2018). DOI: doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002
- <sup>150</sup> Construct interesting CuS/TiO<sub>2</sub> architectures for effective removal of Cr (VI) in simulated wastewater via the strong synergistic adsorption and photocatalytic process. Wu Z., *et al.* *Sci. Total Environ.* **796** (148941) 1-13 (2021). DOI: doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148941
- <sup>151</sup> Controllable synthesis of CuS decorated TiO<sub>2</sub> nanofibers for enhanced photocatalysis. Hou G., *et al.* *Cryst Eng Comm* **17** 5496-5501 (2015). DOI: doi.org/10.1039/C5CE00948K
- <sup>152</sup> Sorption and detoxification of chromium (VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine. Sun X.F., *et al.* *Water Res* **44** 2517–2524 (2010). DOI: 10.1016/j.watres.2010.01.027
- <sup>153</sup> Enhanced photocatalytic reduction of chromium (VI) by Cu-doped TiO<sub>2</sub> under UV-A irradiation. Yin R., *et al.* *Sep. Purif. Technol.* **190** 53-59 (2018). DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.042
- <sup>154</sup> Photocatalytic reduction of Cr (VI) with TiO<sub>2</sub> film under visible light. Q. Wu, J. Zhao, G. Qin, C. Wang, X. Tong, S. Xue. *Appl. Catal. B Environ.* **142-143** 142-148 (2013). DOI: doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.056
- <sup>155</sup> Adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal Aartichoke Tournafortii Straw From Agricultural Waste. S.A. Obaid. Langmuir, Freundlich and Tamkin *J. Phys.: Conf. Ser.* **1664** 012011 (2020). DOI: doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012011
- <sup>156</sup> Brown algae based new sorption material for fractional recovery of molybdenum and rhenium from wastewater. Lou, Z., *et al.* *Chem. Eng. J.* **273** 231–239 (2015). DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.054.
- <sup>157</sup> Facile Synthesis of Ultrafine Akaganeite Nanoparticles for the Removal of Hexavalent Chromium: Adsorption Properties, Isotherm and Kinetics. Obregón S., Mendoza-Reséndez R., Luna C. *J. Nanosci. Nanotechnol* **17** (7) 4471-4479 (2017). DOI: 10.1166/jnn.2017.14198
- <sup>158</sup> Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution onto *Hydrilla verticillate*. L. Huang, *et al.* *Environ. Earth Sci.* **60** 1683-1691 (2010). DOI: doi.org/10.1007/s12665-009-0302-3

- 
- <sup>159</sup> High temperature synthesis of interfacial functionalized carboxylate mesoporous TiO<sub>2</sub> for effective adsorption of cationic dyes. Nguyen-Le M., Lee B. *Chem. Eng. J.* **281** 20-33 (2015). DOI: doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.075
- <sup>160</sup> Enhanced adsorption of Congo red using chitin suspension after sonoenzymolysis. F. Hou, D. Wang, X. Ma, L. Fan, T. Ding, X. Ye, D. Liu. *Ultrason. Sonochem.* **70** 105327 (2021). DOI: doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105327
- <sup>161</sup> Au-O-MWCNTs and TiO<sub>2</sub>-O-MWCNTs as Efficient Nanocarriers for Dexamethasone: Adsorption Isotherms and Kinetic Studies. Haghghi M., Khoshfetrat A. *Int. J. Chem. Eng.* 2040363 1-19 (2021). DOI: doi.org/10.1155/2021/2040363
- <sup>162</sup> Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. K.K. Krishnani, X. Meng, C. Christodoulatos, V.M. Boddu. *J. Hazard. Mater.* **153** 1222-1234 (2008). DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113
- <sup>163</sup> Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. Figueroa D., Moreno A., Hormaza A. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **14** (26) 105-120 (2015). ISSN 1692-3324.  
[http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1692-33242015000100008&script=sci\\_abstract&lng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1692-33242015000100008&script=sci_abstract&lng=es)
- <sup>164</sup> Equilibrium two-parameter isotherms of acid dyes sorption by activated carbons: Study of residual errors. Hadi M., Samarghandi M.R., McKay G. *J. Chem. Eng* **160** 408–416 (2010). DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.016
- <sup>165</sup> Ultra-efficient 4-Nitrophenol reduction, dye degradation and Cr (VI) adsorption in the presence of phytochemical synthesized Ag/ZnO nanocomposite: A view towards sustainable chemistry. M. Farooq, et al. *Inorg. Chem. Commun.* **136** 109189 (2022). DOI: doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109189
- <sup>166</sup> Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi. *Clean. Eng. Tech.* **1** 100032 (2020). DOI: doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032
- <sup>167</sup> Investigación y Desarrollo de Óxido de Calcio como Material Sorbente de CO<sub>2</sub>, proveniente de la Cáscara de Huevo, de tamaño nanométrico, Dopado con TiO<sub>2</sub>, PET y Carbón Activado. Cabello Mendoza L.P. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Mecatrónica. Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI). (2019) Querétaro.
- <sup>168</sup> Adsorptive removal of Cr(VI) from aqueous solutions by cross-linked chitosan/bentonite composite. Liu Q., Yang B., Zhang L., Huang R. *Korean J. Chem. Eng.* **32** (7) 1314-1322 (2015). DOI: 10.1007/s11814-014-0339-1
- <sup>169</sup> Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E. *Desalination* **222** (1–3) 474-481 (2008). DOI: doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.014

- <sup>170</sup> Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. Kumar A.S.K., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** (1) 58–69 (2012). DOI: doi.org/10.1021/ie201349h
- <sup>171</sup> Effective Chromium Adsorption From Aqueous Solutions and Tannery Wastewater Using Bimetallic Fe/Cu Nanoparticles: Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Mahmoud A.S., Mohamed N.Y., Mostafa M.K., Mahmoud M.S. *Air, Soil Water Res.* **14** 1–14 (2021). DOI: 10.1177/1178622121102816
- <sup>172</sup> Effective adsorption of chromium (VI)/Cr (III) from aqueous solution using ionic liquid functionalized multiwalled carbon nanotubes as a super sorbent. A.S.K. Kumar, S.J. Jiang and W.L. Tseng J. *Mater. Chem. A*, **3** (13) 7044-7057 (2015). DOI: doi.org/10.1039/C4TA06948J
- <sup>173</sup> Removal of Cr(VI) by 3D TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. Li Y., et al. *Appl. Catal. B Environ.* **199** 412–423 (2016). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.05
- <sup>174</sup> Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. Ihsanullah, et al. *Desalination Water Treat* **57** (16) 7232-7244 (2016). DOI: 10.1080/19443994.2015.1021847
- <sup>175</sup> Evaluation of the Adsorption of Hexavalent Chromium on Kaolinite and Illite. Ajouyed O., Hurel C., Marmier N. *J. Environ. Prot. Sci.* **2** 1347-1352 (2011). DOI: 10.4236/jep.2011.210155
- <sup>176</sup> Potential-pH diagrams of Cr-H<sub>2</sub>O system at elevated temperatures. YOU H., et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20** (1) s26-s31 (2010). DOI: doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60006-4
- <sup>177</sup> The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. Azeez F., et al. *Scientific Reports* **8** (7104) 1-9 (2018) DOI:10.1038/s41598-018-25673-5
- <sup>178</sup> Electrokinetic characteristics of some metal sulfide-water interfaces. Liu J.C., Huang C.P. *Langmuir* **8** (7) 1851–1856 (1992). DOI: doi.org/10.1021/la00043a027
- <sup>179</sup> A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Moon I.S. *Korean J. Chem. Eng.*, **25** (1) 64-72 (2008). DOI: doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8
- <sup>180</sup> The photocatalytic activity of 2.5 wt.% Cu-doped TiO<sub>2</sub> nano powders synthesized by mechanical alloying. Park H.S., Kima D.H., Kimb S.J., Lee K.S. *J. Alloys Compd* **415** 51–55 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.07.055
- <sup>181</sup> Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Gaya Ul., Abdullah AH., *J Photochem Photobiol* **C 9** 1–12 (2008). DOI: doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- <sup>182</sup> Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. Guillard C., et al., *CR Chim* **11** 107–113 (2008). DOI: 10.1016 / j.crci.2007.06.007

- 
- <sup>183</sup> Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. Karunakaran C., et al. *J Colloid Interf Sci* **352** (1) 68-74 (2010). DOI: doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.012
- <sup>184</sup> TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process. Pessoa RS., et al. *Appl Surf Sci* **422** 73-84 (2017). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.254
- <sup>185</sup> Fungicidal activity of copper-sputtered flexible surfaces under dark and actinic light against azole-resistant *Candida albicans* and *Candida glabrata*. Ballo MKS., et al. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* **174** 229-234 (2017). DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.07.030
- <sup>186</sup> Ni-based photocatalytic H<sub>2</sub>-production cocatalysts, Review. Shen R., et al. *Chinese J. Catal.* **40** 240–288 (2019). DOI: doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63294-8
- <sup>187</sup> Enhanced hydrogen production over incorporated Cu and Ni into titania photocatalyst in glycerol-based photoelectrochemical cell: Effect of total metal loading and calcination temperature. Bashiri R., Mohamed N.M., Kait C.F., Sufian S., Khatani M. *Int. J. Hydrog. Energy* **42** (15) 9553-9566 (2017). DOI: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.225
- <sup>188</sup> Nickel Boride Co-catalyst Boosting Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. Zhu Q., Qiu B., Du M., Xing M., Zhang J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57** (24) 8125–8130 (2018). DOI: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01376
- <sup>189</sup> Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold e Metal (palladium, nickel, and cobalt) catalysts. Barrios C.E., et al. *Int. J. Hydrog. Energy* **41** (48) (2016). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.206
- <sup>190</sup> Pt–Ni<sub>x</sub> alloy nanoparticles: a new strategy for cocatalyst design on a CdS surface for photocatalytic hydrogen generation. Mao L., et al. *RSC Adv.* **8** 31529-31537 (2018). DOI: 10.1039/c8ra06581k
- <sup>191</sup> Enhanced Visible light photocatalytic nonoxygen coupling of amines to imines integrated with hydrogen production over Ni/CdS Nanoparticles. Yu W., Zhang D., Guo X., Song C., Zhao Z. *Catal. Sci. Technol.* **8** 5148-5154 (2018). DOI: doi.org/10.1039/C8CY01326H
- <sup>192</sup> Tunability of Band Gap and Photoluminescence in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Films by Anodized Aluminum Oxide Templates. Zhang Z., et al. *Sci Rep* **7** 1918 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-02144-x
- <sup>193</sup> The Origin of the Absorption Band of Bromophenol Blue in Acidic and Basic pH: Insight from a Combined Molecular Dynamics and TD-DFT/MM Study. Chattopadhyaya M., Natarajan A.M., Rinkevicius Z. *J Phys Chem A* **120** (36) 7175–7182 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07660
- <sup>194</sup> Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO<sub>2</sub> as photocatalysts. Bouanimba N., et al. *Desalination* **275** 224-230 (2011). DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.005
- <sup>195</sup> Efficient TiO<sub>2</sub>/SubPc photocatalyst for degradation of organic dyes under visible light. Wang Y., et al. *New J Chem* **44** 21192-21200 (2020). DOI: 10.1039/d0nj04383d

- 
- <sup>196</sup> Determination of acid dissociation constants of Alizarin Red S, Methyl Orange, Bromothymol Blue, and Bromophenol Blue using a digital camera. Shalaby A.A., Mohamed A.A. *RSC Adv* **10** 11311-11316 (2020). DOI: 10.1039/c9ra10
- <sup>197</sup> Efectos del pH sobre las propiedades óhmicas de la película de polipirrol dopado con azul de bromofenol. Ferreira J., Girotto E.M. *J Braz Chem Soc* **21** (2) 312-318 (2010). DOI: doi.org/10.1590/S0103-50532010000200017
- <sup>198</sup> Photocatalytic reduction of Cr (VI) over titania suspensions. Valari M., Antoniadis A., Mantzavinos D., Poullos I. *Catalysis Today* **252** 190-194 (2015). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.014
- <sup>199</sup> Pseudo-second order model for sorption processes. Ho YS., McKay G. *Process Biochem* **34** 451–465 (1999). DOI: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5
- <sup>200</sup> Synthesis and characterization of a CuS–WO<sub>3</sub> composite photocatalyst for enhanced visible light photocatalytic activity. Theerthagiri J., *et al.* *RSC Adv.* **5** 52718 (2015). DOI: 10.1039/c5ra06512g
- <sup>201</sup> Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol–gel route. Riyaz S., Parveen A., Azam A. *Perspect Sci* **8** 632-635 (2016). DOI: dx.doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.041
- <sup>202</sup> Assignment of the infrared spectrum of thioacetamide single crystals from low-temperature polarization measurements combined with <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N isotopic shifts. Anthoni U., Nielsen P.H., Christensen D.H. *Spectrochim Acta A* **41A** 11 1327-1334 (1985).
- <sup>203</sup> Growth of CuS Nanostructures by Hydrothermal Route and Its Optical Properties. Saranya M., *et al.* *J. Nanotechnol* 1-8 (2014) DOI: dx.doi.org/10.1155/2014/321571
- <sup>204</sup> The design and growth of peanut-like CuS/BiVO<sub>4</sub> composites for photoelectrochemical sensing. Yang Y., *et al.* *RSC Adv* **10** 14670 (2020). DOI: 10.1039/d0ra01307b