



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**“Evaluación de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  inmovilizados  
en plásticos reciclados para la degradación de micro  
contaminantes orgánicos del agua.”**

Tesis que presenta  
**Ernesto Valadez Rentería**

Para obtener el grado de  
**Doctor en Nanociencias y Materiales**

**Directores de la Tesis:**  
**Dr. Jorge Oliva Uc y Dr. Vicente Rodríguez González**

San Luis Potosí, S.L.P., 20 de febrero de 2024



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Evaluación de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> inmovilizados en plásticos reciclados para la degradación de micro contaminantes orgánicos del agua**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Ernesto Valadez Rentería** y aprobada el **6 de febrero de 2024** 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. Jorge Oliva Uc y Dr. Vicente Rodríguez González**  
Codirectores de la tesis

**Dr. Christian Gómez Solís**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Haret Codratian Rosu**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios ELORO y LANOCAT de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los doctores Jorge Oliva UC y Vicente Rodríguez González.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU 711580) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Las caracterizaciones de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Raman de los materiales y composites desarrollados en esta tesis fueron realizadas en Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)

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

## Agradecimientos

Agradezco a mi padres (Tere y Raul), hermanos (Sergio, Ely y Laura) y a mi novia (Sonia) por su constante apoyo y palabras de motivación que fueron un impulso fundamental en momentos difíciles.

Mis agradecimientos especiales van dirigidos a los Doctores Jorge y Vicente, quienes no solo fueron asesores académicos excepcionales, sino también colegas y amigos. El Doctor Jorge demostró un compromiso y dedicación inigualables, ofreciendo valiosos consejos y apoyo durante todo el proceso. Al Doctor Vicente, además de facilitar la infraestructura de sus laboratorios, le agradezco su amistad, apoyo y la oportunidad de compartir experiencias fuera del ámbito académico.

Expreso mi gratitud a mis sinodales, tanto al Doctor Cristian y al Doctor Haret, por sus valiosos aportes y cuestionamientos que enriquecieron mi trabajo. Agradezco también a mis compañeros de laboratorio (Ricardo, Luis G. Luis O., Tony, Andrea, Pavel, Angelica, Domingo, Blanca, Nayeli, Vero y Gaby) por los buenos momentos.

Reconocer a los miembros de LINAN: M. en C. Ana Iris Peña, Dr. Ignacio Becerril, M. en C. Beatriz Adriana Rivera, Dr. Héctor Silva y Dra. Gladis Labrada por su colaboración técnica. Así mismo, agradezco al M. en C. Irwing Allen Diaz por el soporte y mantenimiento a los equipos UPS dentro de LANOCAT.

Quiero reconocer al Instituto Tecnológico Superior Zacatecas Occidente por brindarme las facilidades para mi formación académica.

A CONAHCYT por el apoyo económico a través del programa de becas nacionales, a los proyectos del Fondo Sectorial de Investigación, Ciencia de Frontera 2019 Proyecto 101703 del CONACYT y del apoyo de la fundación Marcos Moshinsky, sin los cuales la realización de la tesis no hubiera sido posible.

Por último, agradezco a Dios por dotarme de los dones necesarios, la fortaleza para perseverar y la oportunidad de concluir esta etapa enriquecedora de mi vida.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	vii
Lista de figuras	viii
Anexos	x
Abreviaturas	xi
Resumen	xiii
Abstract	xiv
<b>Capítulo 1: Introducción</b>	
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis y objetivos	8
1.3 Técnicas de caracterización	10
<b>Capítulo 2:</b>	
2.1 Introducción.	24
2.2. Metodología para la fabricación de los compositos fotocatalíticos hechos con bolsas y poliestireno reciclados y partículas CuS/TiO <sub>2</sub> .	25
2.3. Evaluación fotocatalítica del catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> y los compositos fotocatalíticos para la degradación de 4-CP.	27
2.4. Determinación de los agentes oxidantes del 4-CP.	29
2.5. Resultados y discusión.	30
<b>Capítulo 3:</b>	
3.1 Introducción.	44
3.2. Metodología para la fabricación de los compositos fotocatalíticos.	46
3.3. Evaluación fotocatalítica y determinación de los agentes oxidantes del colorante RhB.	48
3.4 Resultados y discusión.	49
<b>Conclusiones</b>	70
<b>Perspectivas</b>	72
<b>Referencias</b>	73
<b>Anexos</b>	80

## Lista de tablas

1. Uso de catalizadores basados en $\text{TiO}_2$ para degradar compuestos fenólicos y colorantes.	5
2. Uso de materiales reciclados para la elaboración de compositos fotocatalíticos usados en la degradación de microcontaminantes del agua.	6
3. Localización de los principales grupos funcionales mediante FTIR	21
4. Lista de Artículos elaborados y colaboraciones hechas durante el periodo doctoral.	82

## Lista de figuras

1. Esquema del proceso general de degradación de un contaminante orgánico mediante el proceso de fotocatalisis.	4
2. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.	12
3. Representación esquemática de la generación de: a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados. c) Ilustración de la zona en la que se originan los SE y BSE en función de la penetración del haz de electrones en la superficie de la muestra.	13
4. Representación esquemática de la Ley de Bragg.	15
5. Diagrama del efecto fotoeléctrico.	17
6. Modos vibracionales de las moléculas expuestas a radiación IR	20
7. Micrografías SEM de: a) catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> en polvo; b) composito RBag-CuST y c) composito RPS-CuST. d) espectro EDS de los polvos CuST/TiO <sub>2</sub>	31
8. Patrones de difracción de rayos X para: a) catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> , b) composito RPS-CuST y c) composito RBag-CuST.	32
9. Espectros FITR de: a) partículas CuS/TiO <sub>2</sub> , b) composito RPS-CuST y c) composito RBag-CuST. El recuadro muestra una fotografía de los polvos CuST.	33
10. a) Imágenes de los compositos fotocatalíticos antes y después de su uso en la degradación fotocatalítica del 4-CP: i y ii corresponden a RPS-CuST, iii y iv a RPS-CuST. b) degradación del 4-CP utilizando el catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> , y los compositos RPS, RBag, RPS-CuST y RBag-CuST. c) muestra la evolución del espectro de absorción del 4-CP en función del tiempo durante su degradación fotocatalítica mediante el uso de RBag-CuST y el catalizador CuST. d) Muestra los porcentajes de degradación del 4-CP luego de 3 ciclos continuos de reutilización del polvo CuST, y los compositos RBag-CuST y RPS-CuST. El recuadro en la Figura 10b muestra una imagen del composito RBag-CuST y sus propiedades flexibles	36
11. Degradación del contaminante 4-CP cuando se utiliza el composito RBag-CuST en soluciones contaminadas con diferentes valores de pH inicial de 3, 7 y 10.	37
12. Espectro FTIR de: a) 4-CP puro y el composito RPS-CuST antes y después de ser utilizado en la degradación fotocatalítica del 4-CP. b) 4-CP puro y el composito RBag-CuST antes y después de ser utilizado para fotodegradar al contaminante 4-CP.	38
13. a) Eficiencia de degradación del contaminante 4-CP utilizando diferentes agentes de sacrificio (TA, BZ y KI) empleando al composito RBag-CuST y el catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> . b) Diagrama de los niveles de energía de las partículas CuS/TiO <sub>2</sub> . En este esquema también se muestra los posibles mecanismos de generación de los agentes oxidantes luego de la interacción de la luz UV-VIS con las partículas CuST	40



14. Espectros de absorción para: a) sustratos RPS y RBag sin partículas CuST y b) catalizador CuS/TiO <sub>2</sub> , compositos RBag-CuST y RPS-CuST (antes y después de ser utilizado para la degradación fotocatalítica del 4-CP).	43
15. Representación esquemática de la elaboración de los compositos fotocatalíticos hechos con tapas de botellas de plástico (Bcap) y los catalizadores TW y TW+Chl.	47
16. Imágenes SEM para: a) tapas de botellas de plástico recicladas (Bcap), b) catalizador TiO <sub>2</sub> :W, c) catalizador TW+Chl y compositos fotocatalíticos d) TW/Bcap y e) TW+Chl/Bcap.	50
17. Espectros EDS para los catalizadores a) TW y b) TW+Chl. c) Espectro XPS del orbital 4f del W presente en el catalizador TW.	51
18. Patrones de difracción XRD para: a) sustrato Bcap, b) catalizador TW, c) composito TW/Bcap, d) catalizador TW+Chl y e) composito TW+Chl/Bcap.	53
19. Espectros FTIR para: a) Bcap, TW y TW/Bcap y b) Bcap, TW+Chl y TW/Chl+Bcap.	55
20. a) Degradación de RhB (%) en función del tiempo, b) evolución de la disminución del espectro de absorbancia de RhB a través del tiempo cuando se utilizaron los catalizadores TW+Chl, c) eficiencia de degradación de RhB durante pruebas de estabilidad y d) degradación de RhB (%) empleando TW+Chl y TW+Chl/Bcap con diferentes concentraciones iniciales de RhB (10 y 25 mg/L).	58
21. a) Degradación de RhB utilizando el composito TW+Chl/Bcap en condiciones iniciales con valores de pH distintos. b) Representación esquemática del comportamiento del valor de carga del RhB, TW y Chl a diferente valor de pH.	60
22. Comparación de los espectros FTIR antes y después de remover RhB: a) utilizando TW/Bcap y b) TW+Chl/Bcap.	62
23. Valores de remoción TOC obtenidos con las diferentes sistemas fotocatalíticos luego de la remoción del colorante RhB.	62
24. a) Curvas C/C <sub>0</sub> en función del tiempo para los fotocatalizadores TW y TW+Chl; b) y c) son representaciones esquemáticas de los mecanismos de generación de especies reactivas de oxígeno formadas durante el proceso de fotodegradación de RhB.	65
25. a) y b) Espectros de absorbancia de los fotocatalizadores y compositos fotocatalíticos Bcap estudiados en es este trabajo, c) Grafica Tauc los fotocatalizadores y compositos fotocatalíticos Bcap estudiados en es este trabajo y d) Curvas I-V de los catalizadores en condiciones de oscuridad y con exposición a luz UV-VIS.	69
26. Portada el artículo “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”.	80
27. Portada del artículo “A sustainable and green chlorophyll/TiO <sub>2</sub> :W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water”.	81

## Anexos

1. 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.	80
2. A sustainable and green chlorophyll/TiO <sub>2</sub> :W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water	81
3. Publicaciones hechas durante el doctorado	82

## Abreviaturas

<b>4-CP</b>	4 clorofenol
<b>AGY</b>	Acrila amarillo dorado
<b>ATR</b>	Reflectancia atenuada total
<b>Aq</b>	Agua
<b>Bcap</b>	Tapas de refresco recicladas
<b>BZ</b>	Benzoquinona
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial
<b>CB</b>	Banda de conducción
<b>Chl</b>	Clorofila
<b>CuST</b>	CuS/TiO <sub>2</sub>
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
<b>Ec.</b>	Ecuación
<b>FI</b>	Fuente de iluminación
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad
<b>KI</b>	Ioduro de potasio
<b>MB</b>	Azul de metileno
<b>min</b>	Minutos
<b>mag</b>	Magnificaciones
<b>MUS</b>	Material usado como soporte
<b>PET</b>	Tereftalato de polietileno
<b>pH</b>	Potencial de hidrogeno
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PS</b>	Poliestireno
<b>PVA</b>	Acetato de polivinilo
<b>RBag</b>	Bolsa biodegradable reciclada
<b>REF</b>	Referencias
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>RPS</b>	Poliestireno reciclado

<b>RTB</b>	Azul reactivo 21
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>TA</b>	Ácido tereftálico
<b>TC</b>	Tipo de contaminante
<b>TOC</b>	Carbono orgánico total
<b>TR</b>	Tiempo de reacción
<b>TW</b>	TiO <sub>2</sub> :W
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta visible
<b>UV</b>	Luz ultravioleta
<b>VB</b>	Banda de valencia
<b>VIS</b>	Luz visible
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X
<b>XRD</b>	Difracción de rayos X

## Resumen

*“Evaluación de fotocatalizadores de  $TiO_2$  inmovilizados en plásticos reciclados para la degradación de micro contaminantes orgánicos del agua”* es el título de este trabajo de tesis. Se diseñaron, fabricaron y evaluaron compositos fotocatalíticos utilizando diversos catalizadores basados en dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Estos catalizadores se inmovilizaron en residuos plásticos reciclados, como bolsas biodegradables, vajillas de poliestireno (PS) y tapas de botellas. Cada composito fabricado fue sometido a un análisis estructural, morfológico y superficial a través de las técnicas SEM, XRD y FTIR. Se evaluó la capacidad fotocatalítica para degradar al pesticida 4-clorofenol (4-CP) y al colorante rodamina B (RhB), utilizando a los catalizadores  $CuS/TiO_2$  y  $TiO_2:W$  con o sin clorofila, respectivamente bajo luz UV-VIS. Se obtuvieron eficiencias de remoción superiores al 90%, alcanzando la completa eliminación de los contaminantes cuando los catalizadores se inmovilizaron en los residuos plásticos. Asimismo, se estudió el efecto del pH en la degradación de los contaminantes bajo condiciones ácidas y alcalinas. Mediante el uso de agentes de sacrificio, se identificó que los radicales hidroxilo ( $\bullet OH$ ) son las principales especies oxidantes responsables de la degradación de los contaminantes y con menor contribución los huecos ( $h^+$ ) y radicales superóxido ( $\bullet O_2^-$ ). Finalmente, se propusieron los mecanismos para la degradación de los contaminantes RhB y 4-CP, además de proporcionar una explicación detallada del rendimiento obtenido con cada uno de los sistemas evaluados en este trabajo.

### PALABRAS CLAVE

Fotocatálisis,  $TiO_2$ , residuos plásticos reciclados, RhB, 4-CP.

## Abstract

The title of this thesis work is “Photocatalytic evaluation of TiO<sub>2</sub>-based composites attached to recycled plastic supports for the degradation of water micropollutants”. The study involves designing, elaborating, and assessing photocatalytic devices made with various TiO<sub>2</sub>-based catalysts attached to recycled plastics such as biodegradable bags, polystyrene cutlery (PS), and bottle caps. The morphology, surface, and structural composition of each device analyzed in this study was examined using SEM, XRD, and FTIR techniques. The photocatalytic performance of CuS/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>:W, with and without chlorophyll, was evaluated to degrade 4-chlorophenol pesticide and rhodamine B (RhB) dye under UV-VIS irradiation. On slurry conditions removal efficiencies over 90% were achieved, but complete elimination of pollutants was observed when the catalyst was attached to plastic waste. The study analyzed the pH effect during pollutant photodegradation under both acid and alkaline conditions. Scavenger tests indicated that hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ) were the main reactive oxidant species responsible for pollutant degradation, while superoxide ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) and holes ( $\text{h}^+$ ) radicals play a second role. The study proposed degradation pathways for RhB and 4-CP contaminants and provided a detailed explanation of the reported performance of the studied systems.

### KEY WORDS

Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, recycled plastic wastes, RhB, 4-CP

# CAPÍTULO 1

## 1.1. Introducción

El agua es un recurso indispensable para la vida y el desarrollo humano. Sin embargo, en la actualidad miles de personas en diferentes regiones del planeta enfrentan problemas por el desabasto y la escasez de este vital líquido. Especialmente países densamente poblados de Asia, Europa, África y América ya experimentan esta problemática [1]. En este contexto en México, aproximadamente 60% de la población se ve afectada por la falta de agua [2].

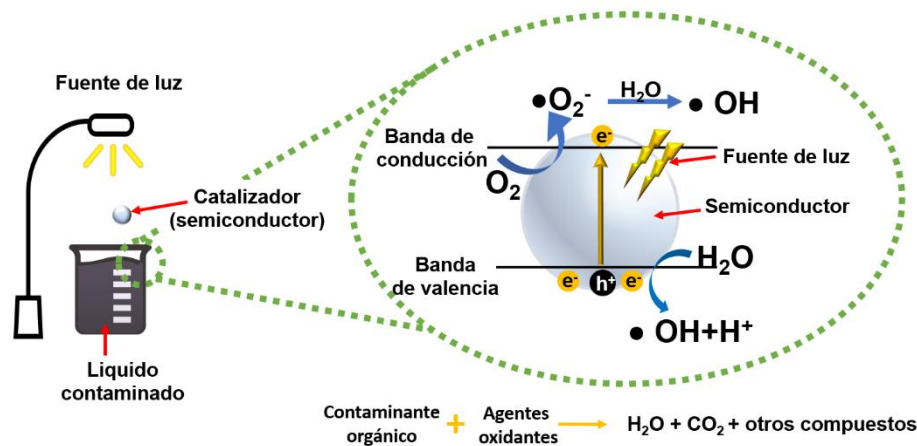
Estudios coinciden que una de las principales causas de este problema es el acelerado crecimiento demográfico de las últimas décadas [3], que ha generado grandes concentraciones de personas en superficies pequeñas con recursos limitados, ocasionando así estrés en los recursos disponibles. El aumento de la demanda de agua, exacerbado por el desarrollo de diversas actividades económicas, contribuye aún más a la disminución de la disponibilidad de este recurso esencial [4]. Adicionalmente la contaminación del agua provoca la disminución de fuentes de agua seguras para el consumo humano. Particularmente, la industria textil es considerada como una de las más contaminantes [5]. Diariamente entre 1000-3000 m<sup>3</sup> de estos afluentes contaminados son liberados hacia cuerpos de agua limpios [5]. Pero otras industrias como la alimenticia, cosmética, del papel, impresión, tenerías, de los plásticos y otras más también los usan y descargan sus afluentes [6]. Los productos farmacéuticos y de cuidado personal también son considerados como contaminantes del agua [7]. El impacto ecológico de estos contaminantes incluye el deterioro de las masas de agua y

alteraciones químicas y físicas del suelo, provocando daños a la flora y fauna del ecosistema [7, 8]. En el mismo sentido, los fenoles y clorofenoles (CP) son ampliamente reconocidos como contaminantes orgánicos persistentes en las aguas residuales y se consideran compuestos peligrosos para el medio ambiente [9, 10]. Estos compuestos son muy comunes pudiendo ser encontrados en solventes orgánicos, herbicidas, pesticidas, productos petroquímicos, colorantes y productos farmacéuticos [11]. Tanto los colorantes como los productos fenólicos pueden originar alteraciones el sistema nervioso central, enfermedades del hígado y riñones, así como provocar mutaciones y cáncer [5, 8, 12, 13]. Estos efectos se han visto tanto en humanos como en la fauna expuesta a este tipo de aguas contaminadas [5, 8, 12, 13]. Todos estos contaminantes son difíciles de remover por medios físicos, químicos y biológicos convencionales [14, 15]. Numerosos estudios en todo el mundo han encontrado microcontaminantes (medicamentos, cosméticos, hormonas, pesticidas, colorantes, etc.) en diferentes tipos de aguas, incluyendo agua potable, superficiales, subterráneas y aguas residuales [16, 17]. De hecho, las plantas tratadoras de agua solo están diseñadas para eliminar bacterias, contenido orgánico y algunas partículas inorgánicas, pero no son eficientes para eliminar moléculas de compuestos como las de los colorantes o fenoles [18, 19].

Por estos motivos recientemente se han estudiado alternativas que permitan remover completamente este tipo de contaminantes del agua. La fotocatalisis ha surgido como una opción prometedora y ampliamente usada, capaz de eliminar este tipo de contaminantes de las aguas residuales [15, 20]. El uso de semiconductores en la degradación fotocatalítica de contaminantes es una alternativa viable debido a su baja toxicidad, costo asequible, alta durabilidad, y a su gran estabilidad química



[20, 21]. El proceso fotocatalítico consiste en la degradación progresiva de las moléculas de los contaminantes en moléculas cada vez más simples y de forma ideal hasta formar moléculas inocuas como el agua ( $H_2O$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ), este proceso también es conocido como mineralización [22, 23]. La degradación fotocatalítica de un contaminante tiene lugar cuando un material semiconductor es expuesto a la irradiación de una fuente de luz. Como se ilustra en la **Figura 1**, durante este proceso, los electrones presentes en la banda de valencia absorben la energía proveniente de los haces de luz, resultando en su excitación hacia la banda de conducción. Este fenómeno da origen a huecos en la banda de valencia. Las cargas generadas, tanto electrones como huecos, interactúan con diversas especies de oxígeno presentes en el aire y en la solución acuosa. Esta interacción conduce a la formación de especies reactivas de oxígeno o agentes oxidantes, como los radicales superóxido ( $\bullet O_2^-$ ) e hidroxilo ( $\bullet OH$ ), entre otros. Dichas especies oxidantes inician reacciones químicas con las moléculas de los contaminantes presentes, llevándolas a su fragmentación y de forma ideal a una completa mineralización. Este proceso purifica el agua contaminada, convirtiendo los contaminantes en productos inofensivos.



**Figura 1.** Esquema del proceso general de degradación de un contaminante orgánico mediante el proceso de fotocatalisis.

Los catalizadores más utilizados para la remediación ambiental de aguas contaminadas mediante fotocatalisis son  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ , debido a su destacada capacidad de oxidación y generación de especies reactivas de oxígeno [24]. Entre todos ellos sobre sale el óxido de titanio o dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) debido a su gran estabilidad química, bajo costo, compatibilidad ecológica (no es tóxico) y alta capacidad de generación de agentes oxidantes [24, 25]. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  presenta algunos problemas, como la fotoactivación solo con luz ultravioleta (UV) debido a su energía de banda prohibida de  $\sim 3,2$  eV, lo que implica el uso de fuentes de luz de un costo de operación más elevado respecto a otras fuentes de luz y la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas (electrones y huecos) [26, 27]. Con el propósito de resolver estos inconvenientes numerosas estrategias se han utilizado, entre las cuales se incluye la modificación de la superficie mediante el uso de materiales orgánicos [28, 29]. Este enfoque incluye la sensibilización utilizando colorantes o polímeros. Otras estrategias se enfocan en la modificación de su banda prohibida mediante la deposición de metales nobles,

dopaje elemental, modificación con ácidos inorgánicos, heterouniones con otros semiconductores e implantación de iones metálicos [28, 29]. Todas estas estrategias mejoran las propiedades ópticas y electrónicas del TiO<sub>2</sub> permitiendo su aplicación en la remediación de aguas contaminadas utilizando fuentes de iluminación de luz visible. Debido a la gran capacidad fotocatalítica de los catalizadores basados en dióxido de titanio se han reportado numerosos trabajos de degradación fotocatalítica de moléculas modelo de colorantes y fenoles, la información de algunos trabajos se resume en la **Tabla 1**. No obstante, la principal desventaja de estos sistemas reside en la necesidad de llevar a cabo procedimientos adicionales, como la centrifugación, para recuperar los materiales fotocatalíticos. Esto se debe a que dichos materiales permanecen en suspensión durante los procesos de degradación de los contaminantes disueltos en el agua.

**Tabla 1.** Uso de catalizadores basados en TiO<sub>2</sub> para degradar compuestos fenólicos y colorantes.

Catalizador	Contaminante	C <sub>0</sub> (mg/L)	Fuente de luz	% de degradación	Tiempo (min)	Referencia
TiO <sub>2</sub> -MoS <sub>2</sub>	Azul de metilo	5	UV	100	80	[30]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /Cu	Rojo Congo	10	sol	95.65	10	[31]
Nd-TiO <sub>2</sub>	Naranja de metilo	5	UV	94.1	140	[32]
Pd/TiO <sub>2</sub>	Amarillo ácido 23	1	UV	98.6	30	[33]
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /N-TiO <sub>2</sub>	Rodamina B	10	VIS	91	120	[34]
TiO <sub>2</sub> /Chl	Fenol	100	UV-VIS	85	420	[35]
CuS/TiO <sub>2</sub>	4 clorofenol	20	UV	87	150	[36]
W/TiO <sub>2</sub>	4 clorofenol	20	UV	95	100	[12]

Adicionalmente, no solo la contaminación del agua por afluentes industriales y domésticos es una preocupación ambiental. La contaminación por residuos sólidos como los plásticos es un gran problema que daña los ecosistemas. Se estima que

desde 1950 hasta el año 2015 se generaron 6,300 millones de toneladas de residuos plásticos (de primer uso y reciclados), de los cuales solo el 9% se recicló, el 12% se incineró y el 79% del plástico restante en el mejor de los casos fue depositado en vertederos [37], sin embargo la gran mayoría es desechado inadecuadamente promoviendo la contaminación del medio ambiente [38]. Para el año 2014 estimaciones sugerían que al menos 5.25 mil millones de partículas de desechos de microplásticos, equivalente a aproximadamente 268,940 toneladas, se encontraban flotando en el océano y en la actualidad esta cantidad ha aumentado drásticamente [39], evidenciando un preocupante crecimiento en la presencia de estos desechos en los ecosistemas marinos.

Dada esta problemática ambiental diferentes grupos de investigación han trabajado en desarrollar compositos fotocatalíticos que sean capaces de eliminar microcontaminantes del agua y que sean fáciles de recuperar para su posterior reutilización. En este sentido, una nueva estrategia está siendo explorada y consiste en la reutilización de residuos plásticos donde se anclan partículas de catalizadores y de esta forma se elaboran compositos fotocatalíticos de fácil recuperación. En la **Tabla 2** se enlistan algunos trabajos en los cuales se han reutilizado residuos plásticos con fines fotocatalíticos.

**Tabla 2.** Uso de materiales reciclados para la elaboración de compositos fotocatalíticos usados en la degradación de microcontaminantes del agua.

Catalizador	MUS	TC	C0	TR (min)	Eficiencia (%)	FI	REF
TiO <sub>2</sub>	Botellas PET	4-CP	3	90	100	UV	[40]
TiO <sub>2</sub> /rGO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	PS	RTB	10	90	60	Sol	[41]
TiO <sub>2</sub>	PS/PET/PP	MB/AGY	5	90	100	UV	[42]
TiO <sub>2</sub>	Telas de PET	MB	5	300	100	Sol	[43]
TiO <sub>2</sub>	Botellas PET	Paracetamol	2	75	90	UV	[44]
TiO <sub>2</sub>	PET	7 antibióticos*	1	60-360	88-100	VIS	[45]
TiO <sub>2</sub>	PS	Paracetamol	20	40	75	UV	[46]

\* Los 7 antibióticos son: lincomicina, norfloxacin, moxifloxacin, trimetoprim, sulfadiazina, isoniazida y metronidazol.

Dada la relevancia de los trabajos previos, este estudio se propone avanzar en la investigación centrada en la remediación medioambiental. En este contexto se explora el uso de residuos plásticos masivos como lo son bolsas de plástico, cubiertos desechables y tapas de botellas de plástico en la elaboración de compositos fotocatalíticos recubiertos con TiO<sub>2</sub>/CuS, TiO<sub>2</sub>:W y TiO<sub>2</sub>:W+Chl, respectivamente. Este enfoque se enmarca en una iniciativa orientada a reciclar y revalorizar desechos plásticos, con el objetivo de reducir su impacto ambiental. A su vez, se promueven alternativas sostenibles para la degradación de contaminantes recalcitrantes disueltos en agua. Esta estrategia se presenta como una solución medioambiental que aborda simultáneamente dos problemáticas significativas: la contaminación del agua por microcontaminantes de difícil tratamiento y la contaminación ambiental generada por residuos sólidos urbanos.

## **1.2. Hipótesis y objetivos**

### **1.2.1. Hipótesis**

Es posible elaborar compositos fotocatalíticos utilizando catalizadores basados en dióxido de titanio inmovilizados sobre residuos plásticos reciclados y con dichos compositos degradar y eliminar eficientemente microcontaminantes disueltos en agua tales como pesticidas y colorantes.

### **1.2.2. Objetivo general**

Remover microcontaminantes del agua utilizando compositos fotocatalíticos hechos con catalizadores basados en partículas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizados en sustratos plásticos provenientes de materiales reciclados.

### **1.2.3. Objetivos específicos**

- Caracterizar las propiedades morfológicas, superficiales y de absorción de luz de los catalizadores  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2:\text{W}$  y  $\text{TiO}_2:\text{W}+\text{Chl}$ .
- Elaborar compositos fotocatalíticos hechos con bolsas de plástico y  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$ .
- Elaborar compositos fotocatalizadores hechos con vajillas desechables (poliestireno o unicel) y  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$ .
- Elaborar compositos fotocatalíticos hechos con tapas plásticas de botellas desechables (polietileno) y  $\text{TiO}_2:\text{W}$ .
- Elaborar compositos fotocatalíticos hechos con tapas plásticas de botellas desechables (polietileno) y  $\text{TiO}_2:\text{W}$  decorada con clorofila.
- Caracterizar las propiedades morfológicas, superficiales y de absorción de luz de cada uno de los compositos.

- Evaluar la capacidad de los compositos hechos con el catalizador  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$  para degradar el pesticida 4-CP disuelto en matrices acuosas en condiciones iniciales de diferente pH (3, 7 y 10).
- Determinar estabilidad de los compositos fotocatalizadores hechos a partir de  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$  utilizando diferentes soportes plásticos (bolsas y cubiertos).
- Determinar el posible mecanismo de degradación del pesticida 4-CP mediante la identificación de especies oxidantes.
- Evaluar la capacidad de los compositos hechos con el catalizador  $\text{TiO}_2:\text{W}$  y  $\text{TiO}_2:\text{W}$  decorado con clorofila, para degradar al colorante Rodamina B disuelto en matrices acuosas en condiciones iniciales de diferente pH (3, 7 y 10).
- Evaluar la capacidad de los compositos hechos con el catalizador  $\text{TiO}_2:\text{W}$  y  $\text{TiO}_2:\text{W}+\text{Chl}$ , para degradar al colorante Rodamina B disuelto en matrices acuosas empleando diferente concentración inicial del contaminante (10 y 25 mg/L).
- Determinar estabilidad de los compositos fotocatalizadores hechos a partir  $\text{TiO}_2:\text{W}$  y  $\text{TiO}_2:\text{W}+\text{Chl}$ .
- Determinar el posible mecanismo de degradación del colorante RhB mediante la identificación de especies oxidantes.

### **1.3. Técnicas de caracterización**

En este apartado se aborda de manera integral cada una de las técnicas empleadas para llevar a cabo la caracterización de los materiales utilizados en la elaboración de los compositos fotocatalíticos fabricados a partir de residuos plásticos y diversos catalizadores. Se proporciona una descripción completa de la aplicación de cada técnica, así como del principio teórico que sustenta su funcionamiento.

#### **1.3.1. Microscopía electrónica de barrido**

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) se define como un método de caracterización no destructiva altamente eficaz que proporciona información detallada sobre la morfología y topografía superficial de una muestra mediante imágenes de alta resolución [47]. Esta técnica permite la observación de la microestructura de los materiales, como la porosidad y el relieve superficial. El SEM posibilita el análisis de muestras sólidas tanto orgánicas como inorgánicas en escalas que van desde los micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) hasta los nanómetros (nm), alcanzando magnificaciones de hasta 300,000x, dependiendo de la capacidad del equipo utilizado [48].

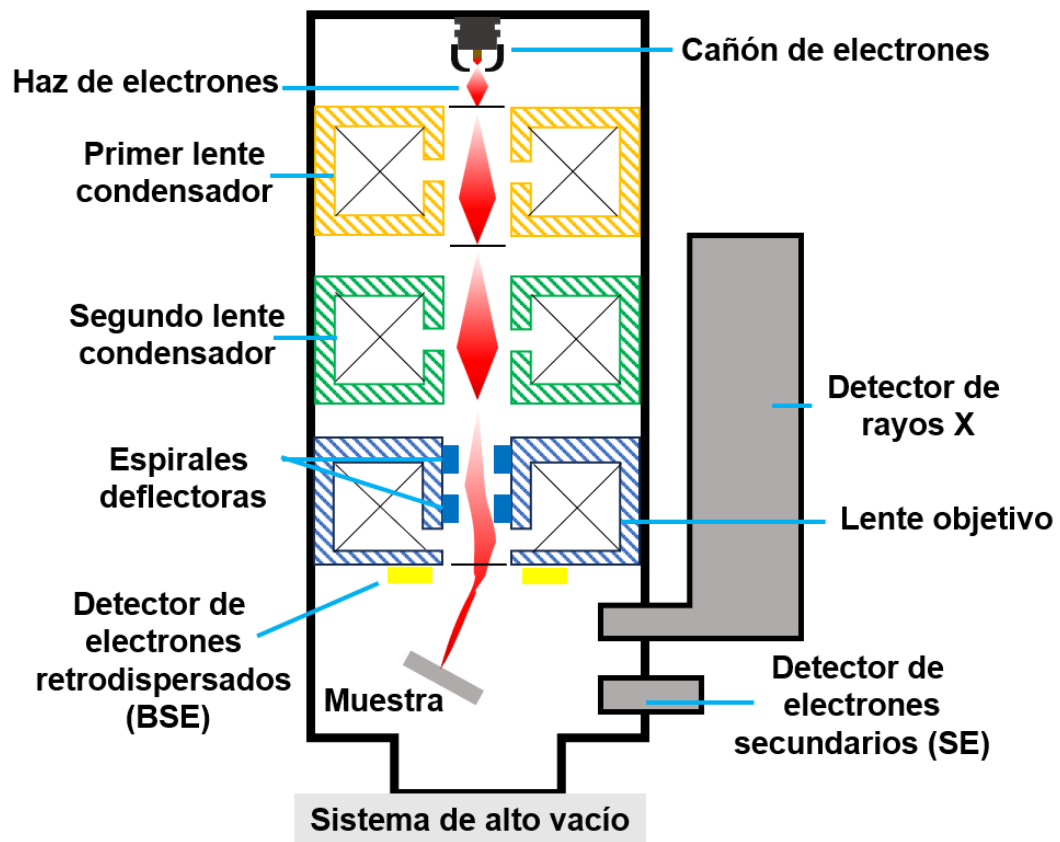
Un componente adicional valioso que se puede integrar con el SEM es el sistema EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, o espectroscopía de energía dispersada en rayos X), que permite conocer la composición química de la muestra de manera cualitativa y semicuantitativa [48]. La conjunción de estas dos técnicas amplía significativamente las capacidades de análisis, haciendo que el SEM sea



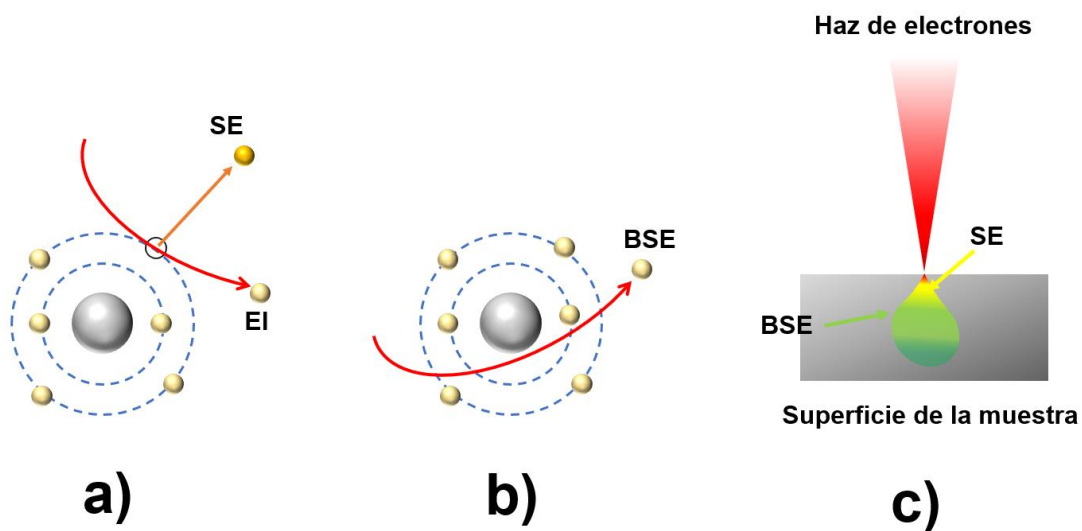
ampliamente utilizado en la caracterización de materiales utilizados en diversas disciplinas [47, 48].

Básicamente, un microscopio electrónico de barrido está compuesto por diferentes componentes elementales. Una fuente de electrones de alta intensidad o cañón de electrones, una columna por la cual se desplaza el haz de electrones de alta intensidad, un sistema de lentes utilizado para focalizar el haz de electrones de alta energía, un sistema de alto vacío y una serie de detectores que contabilizan las diferentes señales generadas. Posteriormente, mediante un software especializado, se procesa la información recopilada para así generar una imagen [47, 48]. El esquema general de un microscopio SEM se muestra en la **Figura 2**. Cuando el haz de electrones colisiona en la superficie de la muestra diferentes procesos físicos tienen lugar, siendo de particular interés las señales ocasionadas por los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE). Como se ilustra en la **Figura 3a**, los electrones secundarios se forman cuando el haz de electrones impacta con la nube superficial de electrones de la muestra. Los SE son electrones de baja energía (entre 10 y 50 eV ) [47], provenientes de las primeras capas de la estructura cristalina de la muestra cómo se ejemplifica en la **Figura 3c**. Este tipo de señales proporciona información de la topografía de la muestra es decir brindan información de la altura de la superficie. Cuando el detector de electrones secundarios (SE) recibe un alto conteo de electrones secundarios, esto se interpreta como una superficie de mayor elevación. En contraste, una señal baja en el detector indica una mayor profundidad en la muestra. Finalmente, los electrones retrodispersados (BSE) se generan cuando el haz de electrones colisiona con el

núcleo del átomo, suministrando información sobre las capas internas de la muestra, como se representa en las **Figuras 3b y 3c**. Si el núcleo del átomo impactado es grande, los BSE retornarán al detector con una energía más elevada. En contraste, si el núcleo del átomo impactado es pequeño, se producirán BSE de menor energía. Esta información resulta valiosa, ya que proporciona detalles sobre la composición química. Al procesar la información, la imagen revela un mayor contraste en las áreas donde impactan elementos con un mayor número atómico (más pesados), mientras que las zonas con elementos más ligeros presentan un contraste menor.



*Figura 2. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.*



**Figura 3.** Representación esquemática de la generación de: a) electrones secundarios y b) electrones retrodispersados. c) Ilustración de la zona en la que se originan los SE y BSE en función de la penetración del haz de electrones en la superficie de la muestra.

### 1.3.2. Difracción de rayos X

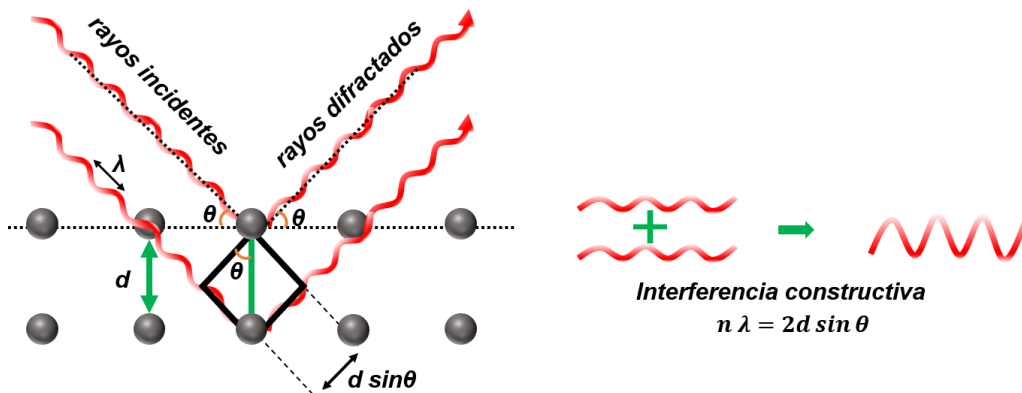
La técnica de difracción de rayos X (XRD) se utiliza para determinar el grado de cristalinidad de los materiales, suministrando datos sobre la estructura cristalina, las fases presentes y la orientación cristalográfica [49]. Además, ofrece información detallada acerca de parámetros estructurales, como el tamaño de grano, fases cristalinas, así como defectos y deformaciones en la estructura cristalina de los materiales. Esta técnica es ampliamente utilizada para identificar materiales empleados en estudios de diferentes campos como lo son la ciencia de los materiales, ciencias ambientales, geología, ingeniería y biología [49]. La difracción de rayos X se fundamenta en el principio de difracción de ondas electromagnéticas en este caso rayos X. Las ondas electromagnéticas por lo general viajan o se propagan en línea recta; sin embargo, cuando atraviesan un obstáculo, rejilla o

apertura muy estrecha, tienden a dispersarse con un ángulo preferencial. En el contexto de la difracción de rayos X, cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre una muestra se originan interferencias constructivas o destructivas. Este proceso tiene lugar cuando los haces se difractan al atravesar las diversas capas atómicas que componen la estructura de la muestra. Una interferencia es constructiva cuando dos o más ondas están en fase es decir sus crestas y valles coinciden, reforzándose mutuamente. Se dice que se produce una interferencia o difracción constructiva cuando los rayos X que impactan en la muestra y son reflejados cumplen con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

**Ec. 1**

De donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar de que genera la difracción y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Este proceso es ejemplificado en la **Figura 4**. Los rayos X difractados son entonces, detectados y procesados para obtener un patrón de difracción de rayos X que muestra picos definidos a diferentes ángulos. Este patrón, a su vez, puede considerarse como una tarjeta de identificación característica de cada elemento o compuesto, debido a que estos poseen una distancia interplanar ( $d$ ) única y específica. Los materiales que tienen una composición cristalina preferente mostrarán señales o picos muy intensos y agudos, por el contrario, si una muestra es amorfa es decir no tiene una orientación preferencial en sus átomos mostrará señales con forma de curva pronunciada.



**Figura 4.** Representación esquemática de la Ley de Bragg.

De manera general los rayos X son producidos en un tubo generador de rayos catódicos, el cual consta de un filamento por el que se hace pasar una corriente para generar electrones. Estos electrones son acelerados y enviados para impactar en un blanco donde se producirán los rayos X característicos. El blanco puede ser de Cu, Fe, Mo o Cr, aunque usualmente es de Cu y los rayos característicos que se producen tienen una longitud de onda conocida Cu  $K_{\alpha}$  de 1.5418 Å [49]. Luego un sistema óptico es utilizado para enfocar y dirigir los rayos X hacia la muestra. Tanto la muestra como el detector son girados a diferentes ángulos  $2\theta$ , típicamente el análisis se realiza en un rango comprendido entre los 5° y 70°, durante el proceso se registra la intensidad de los rayos X reflejados [49]. Como se mencionó anteriormente cuando los rayos reflejados satisfacen la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y un pico aparece.

Por último, es importante mencionar que esta es una técnica no destructiva que permite identificar materiales con gran precisión cuando estos son homogéneos y son monocristalinos. La identificación se complica con materiales que contienen diferentes fases cristalinas o con materiales formados por múltiples compuestos. En

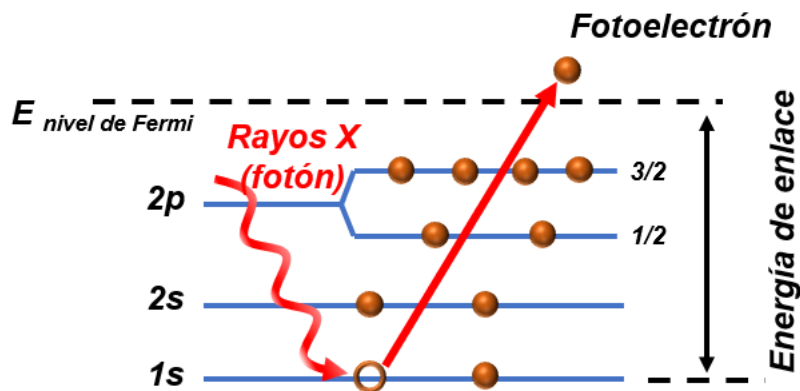
cualquiera de los casos es necesario consultar una base de datos que permita identificar los patrones de difracción.

### **1.3.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy) posee la capacidad de proporcionar información cuantitativa acerca de la composición elemental de una muestra. Además, ofrece detalles sobre los estados químicos y electrónicos, incluyendo los estados de oxidación, presentes en los primeros 10 nm de la superficie de la muestra [50]. También reconocida como espectroscopía electrónica para análisis químicos (ESCA), esta técnica de análisis de superficies es altamente versátil y se emplea extensamente en diversos materiales, desde aquellos con excelentes propiedades de conducción hasta aquellos que limitan el flujo libre de electrones. Su aplicación incluye distintos campos, como polímeros, películas delgadas, óxidos semiconductores, biomateriales, materiales catalíticos, materiales nanoestructurados, entre otros [50].

Esta técnica basa su funcionamiento en el principio fotoeléctrico de ahí es donde deriva su nombre. Este principio establece que un electrón del núcleo será fotoemitido si es impactado con suficiente energía cinética para romper la energía de enlace con su núcleo y llevarlo hacia el exterior superando el nivel de Fermi, como se ejemplifica en la **Figura 5**. En XPS, los electrones núcleo son fotoemitidos de la muestra cuando absorben fotones provenientes de una fuente de rayos X. En este sentido en esta técnica se detectan únicamente los electrones fotoemitidos de las capas superficiales de la muestra ya que son los únicos

electrones capaces de escapar sin perder energía; los demás electrones no logran escapar a la superficie ya que se dispersan dentro del material. Un espectro XPS, por ende, es un gráfico que cuantifica el número de electrones fotoemitidos en función de la energía de enlace, derivada de la energía cinética promedio de los fotoelectrones emitidos. Gráficamente este conteo se ve como un pico intenso y estos picos permiten identificar a cada elemento ya que estos cuentan con una energía de enlace característica. El número de fotoelectrones es proporcional a la concentración de los elementos, es por eso por lo que siempre que se realiza una medición primero se toma un blanco para posteriormente remover la contribución de ese blanco en la medición de dicha muestra. De esta manera, se logra obtener una medición precisa y ajustada. Los componentes clave de un espectrómetro XPS son un sistema de ultra alto vacío, un analizador de energía de electrones y una fuente de rayos X. Esta última comúnmente emplea fuentes de  $Al\ K\alpha$  y  $Al\ K\alpha$  monocromático (1486.6 eV) además de  $Mg\ K\alpha$  (1253.6 eV) [50].



**Figura 5.** Diagrama del efecto fotoeléctrico.

### **1.3.4. Espectroscopia UV-VIS**

Esta es una técnica de caracterización que permite la identificación de los materiales y proporciona información óptica de los mismos. En este tipo de espectroscopia la muestra es iluminada con un haz de luz de diferentes longitudes de onda que van desde el espectro ultravioleta (UV) que abarca las regiones desde los 10 hasta los 380 nm, hasta la región de luz visible (VIS) más allá de los 380 nm hasta los 780 nm. Dependiendo de la naturaleza de la materia de la muestra, los electrones de la muestra reaccionan de diferente forma con la luz incidente, pudiendo ser transmitida es decir que la luz pasa a través de la materia sin perder energía, reflejada o absorbida por el material es decir tomar la energía proveniente de la fuente de luz para pasar a un estado de mayor energía. De este modo, la muestra absorbe de manera selectiva ciertas longitudes de onda de la luz, el resto de la luz pasa (es transmitida) hacia un detector donde su intensidad es registrada en función de la longitud de onda, generando un espectro de absorción. Este espectro es una representación gráfica de cuanta luz es absorbida por el material en función de la longitud de onda y proporciona información de las transiciones electrónicas y, por lo tanto, sobre la composición y estructura de la muestra. Dado que cada sustancia absorbe luz de forma particular y única, el espectro de absorción puede utilizarse como una herramienta para identificar cada sustancia. Adicionalmente, basados en la Ley de Beer-Lambert es posible determinar la concentración de una sustancia. Esta ley establece que existe una relación directa entre la concentración y espesor de una sustancia en relación con la luz absorbida, es decir a mayor concentración



se absorberá más energía generando así un espectro de mayor intensidad. Esta expresión está dada por [51]:

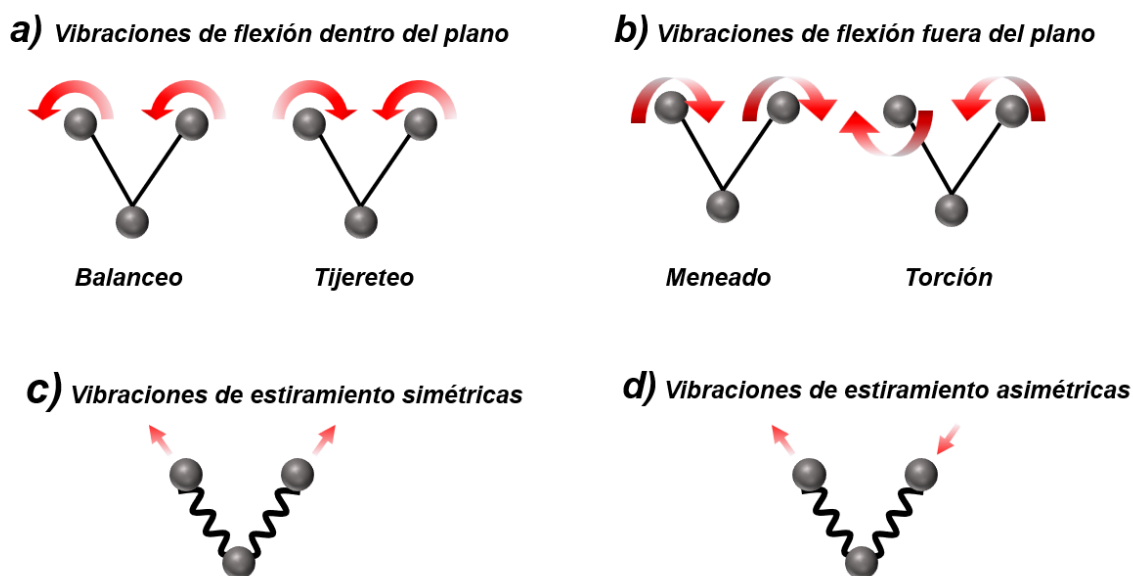
$$A = \varepsilon bc = -\log T \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  es la absorptividad molar,  $b$  representa el espesor de la muestra,  $c$  es la concentración y  $T$  indica la transmitancia. Los elementos principales de un espectrómetro UV-VIS son las fuentes de luz, portamuestras, detector de luz y un software que procesa la información. Es posible analizar muestras sólidas, películas delgadas, polvos y líquidos únicamente empleando diferentes portamuestras dada la naturaleza de la sustancia a analizar. Dada esta versatilidad de esta técnica se utiliza múltiples áreas como lo son la construcción, farmacéutica, de los alimentos, textil, electrónica, remediación ambiental y muchas más.

### **1.3.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica basada en la medición de la absorción de energía con longitudes de onda ubicadas en la región del infrarrojo medio, es decir de los 4000 a los 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los elementos principales de un espectrómetro son una fuente de irradiación infrarroja (IR), un portamuestras, un detector y un procesador de información. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, su momento dipolar es modificado vibrando de diferente forma [52]. Este tipo de vibraciones a frecuencias específicas son las que permiten identificar los grupos funcionales y la composición química de la muestra. Principalmente es posible identificar dos tipos diferentes de vibraciones en una molécula (ver **Figura 6**). En primer lugar, están las vibraciones de flexión que

implican cambios en los ángulos de los enlaces, ya sea en el plano molecular o fuera de este. Dentro del plano se encuentran las flexiones de balanceo y tijereteo, por otra parte, fuera del plano se identifican las flexiones de meneado y torción. En segundo lugar, se encuentran las vibraciones de estiramiento que ocurren a lo largo de los enlaces químicos, que implican cambios en la longitud de dichos enlaces y se clasifican en estiramientos simétricos y asimétricos.



**Figura 6.** Modos vibracionales de las moléculas expuestas a radiación IR.

La señal generada al exponer una muestra a radiación IR es procesada, y a través de operaciones matemáticas conocidas como transformada de Fourier, es de aquí donde deriva el nombre de la técnica, se logra construir un espectro que transforma la señal del dominio del tiempo al dominio de la frecuencia. Este espectro se representa gráficamente mediante picos o bandas. El análisis FTIR ofrece información acerca de las vibraciones de los enlaces moleculares y de los grupos funcionales presentes en la muestra. Se ha logrado identificar las vibraciones asociadas a cada grupo funcional y se conoce la región específica en la que vibra

cada uno de ellos (consultar **Tabla 3**). Esta capacidad de asignación de vibraciones permite la identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de una muestra. La información obtenida es de gran relevancia, ya que posibilita la identificación precisa de la composición química de las muestras e incluso permite distinguir entre diferentes sustancias. Mediante el uso de la técnica de reflectancia atenuada total (ATR) es posible analizar muestras sin preparación previa. La versatilidad de esta técnica permite analizar sustancias en estado líquido, sólido e, incluso, con un adaptador especial, es posible analizar gases.

**Tabla 3.** Localización de los principales grupos funcionales mediante FTIR [53]

<b>Modos vibracionales de los principales grupos funcionales</b>	<b>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</b>
Metilo (C-H) estiramientos asimétricos/simétricos	2970-2950/2880-2860
Metilo (C-H) flexiones asimétricas/simétricas	1470-1430/ 1380-1370
Alquilo (C=C) estiramientos	1680-1620
Aromáticos C-H estiramiento	3130-3070
Grupos hidroxilo (O-H), H-OH estiramiento	3570-320 (banda ancha)
C-O estiramiento, alcohol primario	~ 1050
Amina alifática primaria N-H, NH estiramiento	3400-3380, 3345-3325
Amina primaria N-H, NH flexión	1650-1590
C-N, amina primaria, CN estiramiento	1090-1020
Carboxilato	1610-1550/1420-1300
Fosfatos orgánicos (P=O) estiramiento	1350-1250
Fosfatos alifáticos (P-O-C) estiramiento	1050-990
Sulfonatos	1365-1340/1200-1100
Compuestos de cloro alifáticos (C-Cl estiramiento)	800-700
Metal-óxidos	~1000-400

### **1.3.6. Análisis de carbono orgánico total**

La determinación de carbono orgánico total (TOC, total organic carbon) es un análisis de particular interés para estudios ambientales e industriales. Por ejemplo, es ampliamente utilizado como indicador de contaminación del agua. Este estudio puede realizarse tanto en muestras sólidas como en muestras líquidas. De estas últimas, es posible analizar muestras de agua de mar, diferentes afluentes, aguas residuales, extractos e incluso lixiviados. El TOC se define como la diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico total (TIC). Para comprender mejor esta expresión, es pertinente definir cada componente. El carbono orgánico (OC) proviene de toda materia orgánica, incluyendo el carbón mineral y vegetal, así como el grafito que también son considerados como formas de carbono orgánico. Por otro lado, el carbono inorgánico (IC) está representado por todo tipo de minerales carbonatados como el carbonato, bicarbonato, entre otros; además, en los líquidos el CO<sub>2</sub> disuelto también se considera como carbono inorgánico. De esta manera, el carbono total es la suma de las especies de carbono en sus formas orgánicas como inorgánicas [54]. Para contabilizar el TOC presente en una muestra, esta es carbonizada u oxidada hasta convertirla en CO<sub>2</sub>, el dióxido de carbono que se libera se mide y de esta forma se estima la concentración TOC. La determinación de la concentración de TOC en una muestra líquida es esencial para evaluar la calidad del agua, ya que la presencia de materia orgánica puede tener diversas fuentes, como organismos en descomposición, aguas residuales y productos químicos orgánicos disueltos, incluyendo pesticidas, fármacos y colorantes, entre otros. La presencia de carbono orgánico puede ser usado como indicador de contaminación

y en estudios de remediación de aguas contaminadas la disminución de la fracción TOC puede señalar la eficiencia del proceso de purificación del agua.

### **1.3.7. Equipos utilizados para la caracterización de las muestras.**

La absorbancia de cada muestra se registró utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 en el rango de 200 a 800 nm. La morfología de las muestras se observó empleando un microscopio electrónico de barrido FEI-SEM Quanta 250 y mediante la utilización de un detector Thermo-Scientific acoplado al microscopio SEM se obtuvo su composición elemental semicuantitativa. Por otra parte, se utilizó un difractómetro de rayos X Bruker D8 equipado con una fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ .) en un rango de ángulos  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  para obtener los patrones de difracción de rayos X de las muestras estudiadas en este trabajo. Los grupos funcionales presentes en las superficies de las muestras fueron identificados utilizando un equipo Shimadzu empleando la técnica ATR y se registraron en el rango de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . La identificación de los elementos presentes en la superficie de los catalizadores fue determinada mediante espectroscopia XPS. Para este propósito se utilizó un equipo XPS Thermo-Scientific con radiación Al (K $\alpha$ ) de 1486.7 eV. La determinación de carbono orgánico total (TOC) de las aguas purificadas obtenidas con las muestras analizadas en este trabajo se obtuvieron con un equipo TOC-L Shimadzu. Finalmente, las mediciones de corriente-voltaje (I-V) se efectuaron utilizando un galvanostato/potenciostato Wavenow.

## **CAPÍTULO 2**

### **2.1. Introducción**

En esta sección se aborda la elaboración y evaluación de dos compositos fotocatalíticos hechos a partir de residuos sólidos urbanos abundantes y su utilización en la degradación fotocatalítica del contaminante orgánico 4-clorofenol (4-CP) disuelto en agua potable. Dichos compositos fueron elaborados con un compuesto de dióxido de titanio y sulfuro de cobre (CuST) el cual fue anclado en la superficie de bolsas plásticas recicladas comúnmente usadas en supermercados (RBag), así como también sobre poliestireno obtenido de cubiertos desechables reciclados (RPS). Estos compositos fotocatalíticos fueron elaborados con la intención de remediar dos problemáticas ambientales, la contaminación de aguas producida por fenoles y la contaminación generada por los plásticos. Con este objetivo se llevó a cabo un análisis detallado de la morfología, estructura y superficie de los materiales que constituyen estos compositos, y se realizaron pruebas para evaluar su desempeño en la fotodegradación del 4-CP. Además, se llevaron a cabo pruebas adicionales para identificar las especies oxidantes involucradas en el proceso de degradación de la molécula del 4-CP, proporcionando así información para proponer un mecanismo general de degradación.

## **2.2. Metodología para la fabricación de los composites fotocatalíticos hechos con bolsas y poliestireno reciclados y partículas CuS/TiO<sub>2</sub>**

Las partículas de CuST empleadas en este trabajo fueron sintetizadas por la compañera de laboratorio Eva Montserrat Barrera Rendón, dichas partículas se sintetizaron por el método hidrotérmal utilizando como precursores isopropóxido de titanio, nitrato de cobre y tioacetamida. Los composites fotocatalíticos RBag-CuST y RPS-CuST fueron elaborados de la siguiente manera. En primer lugar, el composite RBag-CuST fue hecho a partir de bolsas biodegradables de un supermercado local. Estas bolsas se cortaron en tiras de dimensiones 2.5 X 5 cm<sup>2</sup> y se limpiaron cuidadosamente con jabón líquido y una solución compuesta de agua, etanol y alcohol isopropílico. Posteriormente, las tiras limpias se dejaron secar a temperatura ambiente. A continuación, las tiras fueron colocadas sobre una plancha de calentamiento con una temperatura de 90°C. Sobre estas tiras se aplicó una pasta de CuS/TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de Dr. Blade. Esta pasta fue preparada mezclando CuS/TiO<sub>2</sub>, PVA y agua a una proporción ponderada en peso de 1:0.3:0.7. Finalmente, para garantizar que las partículas de CuST quedaran ancladas en las bolsas se aplicó presión y calor. Los composites RPS-CuT fueron hechos con PS reciclado proveniente de diferentes cubiertos desechables. Para elaborar este composite, se emplearon 300 mg de PS, los cuales fueron disueltos en tolueno. La pasta PS resultante se colocó sobre un portamuestras de vidrio y mediante una barra metálica se formó una película uniforme de PS. En seguida, el portamuestras se colocó sobre una plancha de calentamiento con una temperatura de 100 °C. Empleando la técnica de Dr. Blade, se aplicó una capa de CuST en la superficie de

la película de PS. Al igual que con el composito CuST-RBag, se utilizó presión y calor para asegurar la fijación de las partículas de CuST en la superficie de la película de PS. En ambos casos 100 mg de CuST fueron fijados en la superficie de los compositos fotocatalíticos.



### 2.3. Evaluación fotocatalítica del catalizador CuS/TiO<sub>2</sub> y los compositos fotocatalizadores para la degradación de 4-CP

Los experimentos de degradación fotocatalítica del contaminante 4-CP empleando una fuente de iluminación UV-VIS se realizaron como a continuación se describe. Primero se preparó una solución de agua potable (1 L) contaminada con 20 mg de 4-CP. Posteriormente, 100 mg del catalizador CuST fueron dispersados en 100 mL de agua contaminada. Esta mezcla se mantuvo en agitación y en condiciones de oscuridad durante 60 min. En seguida, las partículas de CuST dispersas en agua contaminada con 4-CP fue expuesta a una lampara de xenón con una potencia de 75 W que emite luz en el rango UV-VIS, durante 4 horas. Durante este periodo mediante el uso de un filtro se tomaron alícuotas de 1.5 mL de manera periódica. La absorbancia de cada muestra se registró utilizando un espectrómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 en el rango de 200 a 800 nm. La eficiencia de degradación del contaminante 4-CP fue evaluada mediante la observación de la reducción de su banda principal de absorción, centrada en los 280 nm. Para este propósito, se emplearon los espectros de absorción del 4-CP y la siguiente ecuación [55]:

$$\text{Eficiencia de degradación } (C/C_0) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad \text{Ec. 3}$$

De donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones iniciales y a un tiempo determinado, mientras que  $A_0$  y  $A_t$  indican la intensidad de la banda de absorción del contaminante 4-CP al inicio de los experimentos de fotodegradación y a un tiempo dado, respectivamente. Este mismo procedimiento se utilizó para determinar el desempeño fotocatalítico de los compositos CuST-RBag y CuST-RPS. En ambos casos, los compositos no fueron sometidos al paso de homogenización en

condiciones de oscuridad. Además, durante la degradación del 4-CP, estos compositos estuvieron flotando en la solución contaminada. Para evaluar la influencia del pH en la degradación del contaminante 4-CP, se realizaron pruebas utilizando soluciones acuosas con diferentes valores iniciales de pH (3, 7 y 10). El pH fue ajustado mediante la adición de ácido hidroclicórico (HCl) e hidróxido de sodio (NaOH) para pruebas con un pH inicial de 3 y 7, respectivamente. Cada experimento se replicó tres veces, y los resultados presentados son el promedio de la información recopilada.

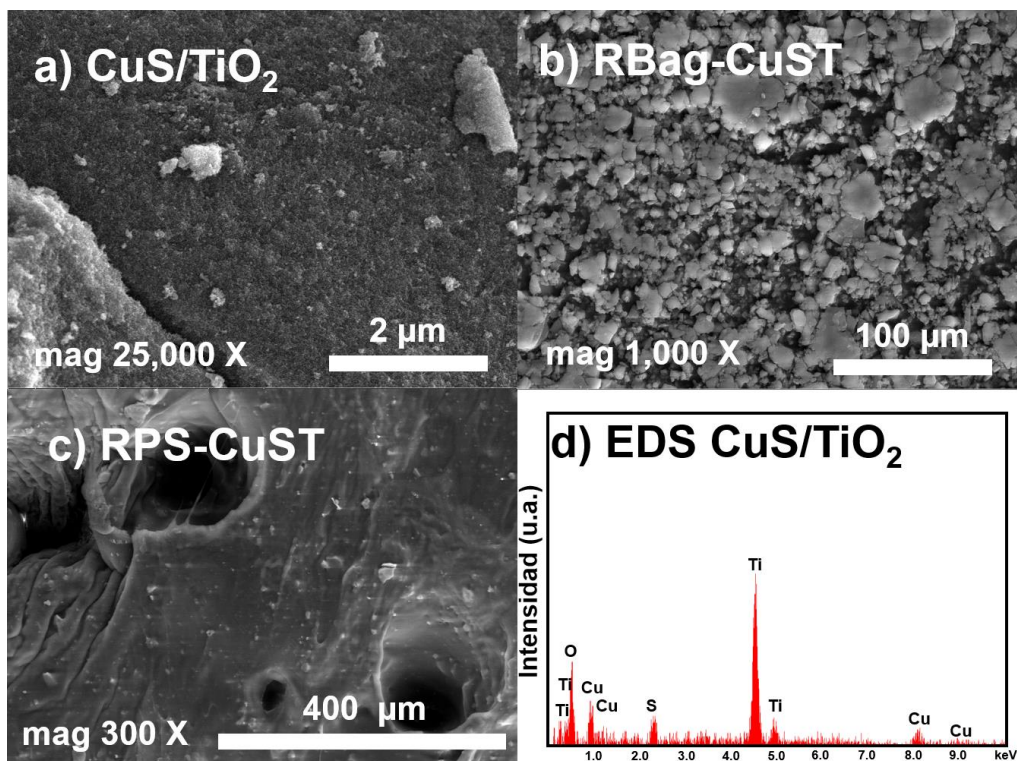
## 2.4. Determinación de los agentes oxidantes del 4-CP

Con el propósito de identificar las diversas especies reactivas de oxígeno o agentes oxidantes involucrados en la degradación fotocatalítica del contaminante 4-CP mediante partículas CuST, tanto cuando las partículas están dispersas en la solución como cuando están ancladas en los compositos CuST-RPS y CuST-RBag, se llevaron a cabo experimentos adicionales. Estos experimentos se diseñaron para identificar la contribución de los radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), super oxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), y los huecos ( $\text{h}^+$ ). Para este fin, se prepararon tres soluciones acuosas con una concentración de 3 mmol/L de ácido tereftálico (TA), benzoquinona (BZ) e ioduro de potasio (KI), respectivamente [56, 57]. Estos compuestos, al ser mezclados con la solución de 4-CP, capturan o interactúan selectivamente solo con un agente oxidante generado por el catalizador, inhibiendo su interacción con la molécula del contaminante. Por ejemplo, al añadir BZ, los radicales  $\bullet\text{O}_2^-$  generados durante el proceso de fotocatalisis de las partículas CuST reaccionan con la molécula de BZ en lugar de hacerlo con la molécula de 4-CP. La contribución de cada especie oxidante en la degradación del contaminante 4-CP se hizo empleando los pasos descritos en la sección 2.3, con la única diferencia de verter en la solución inicial 5 mL de una solución con TA, BZ o KI.

## 2.5. Resultados y discusión

### 2.5.1. Análisis morfológico y estructural del catalizador CuS/TiO<sub>2</sub> y de los compositos RBag-CuST y RPS-CuST.

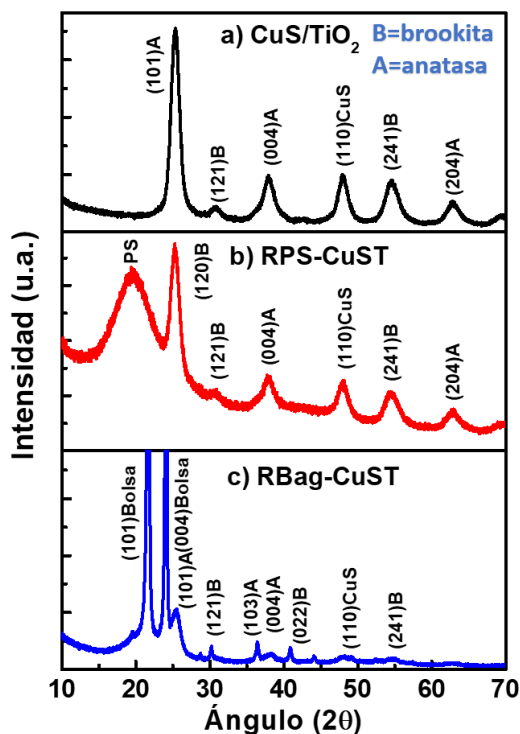
Empleando un microscopio electrónico de barrido FEI-SEM Quanta 250 fue posible observar la morfología de los elementos que componen a los compositos fotocatalíticos hechos con partículas CuST y plásticos reciclados. Como se observa en la **Figura 7a** las partículas CuST están conglomeradas y tienen una superficie porosa con múltiples texturas. Se estimó que los granos tienen un tamaño promedio de  $41 \pm 2$  nm. Las micrografías del composito RBag-CuST (**Figura 7b**), muestran que las partículas del catalizador están expuestas en la superficie de la bolsa. se estimó que alrededor del 77% de la superficie está cubierta por las partículas conglomeradas lo que es benéfico ya que al estar expuestas proporcionan sitios activos para la degradación fotocatalítica del contaminante. Por otra parte, en el composito RPS-CuST es posible observar que las partículas del catalizador se encuentran embebidas dentro del PS y se encuentran distribuidas de forma no homogénea en la superficie. También fue posible observar orificios con diámetros de entre 100 y 170 m (ver **Figura 7c**). Adicionalmente se obtuvo un espectro EDS de las partículas CuST. Como indica la **Figura 7d**, se confirmó la presencia elemental de Ti, O, Cu y S, resultados que sugieren la alta pureza de la síntesis de los catalizadores CuS/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 7.** Micrográficas SEM de: a) catalizador  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$  en polvo; b) compuesto RBag-CuST y c) compuesto RPS-CuST. d) espectro EDS de los polvos  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ .

Con el propósito de verificar la naturaleza del catalizador CuST y los plásticos reciclados utilizados como sustrato, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X (XRD). Como se observa en la **Figura 8a** el catalizador  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$  está formado por una combinación de las fases cúbicas de anatasa y brookita. Esto concuerda con las cartas cristalográficas JCPDS 01-071-5237 y 39-1360. Los principales picos de difracción coinciden con las orientaciones (101), (004) y (204) de la anatasa [58]. También se observó un pico intenso localizado a  $47.9^\circ$  correspondiente a la orientación (110) del CuS [59]. Conforme se muestra en la **Figura 8b**, en los patrones de difracción del compuesto RPS-CuST se identifica un pico ancho a los  $18.8^\circ$ , asociado con el PS cristalino [60]. Además, se evidencian los patrones de difracción correspondientes al  $\text{TiO}_2$  y CuS. En el caso del compuesto RBag-CuST (ver **Figura 8c**), se evidencia la presencia simultánea de picos

relacionados con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CuS}$ , así como de polipropileno y polietileno de alta densidad [61, 62].

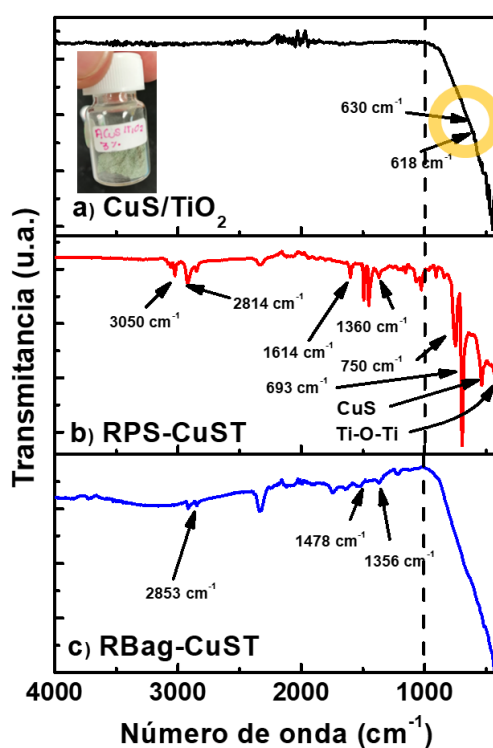


**Figura 8.** Patrones de difracción de rayos X para: a) catalizador  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ , b) compuesto RPS-CuST y c) compuesto RBag-CuST.

### 2.5.2. Análisis superficial del catalizador $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ y de los compositos RBag-CuST y RPS-CuST.

Las interacciones químicas y los enlaces presentes en la superficie de los polvos CuST y de los compositos fotocatalíticos hechos con materiales reciclados fue analizada mediante la técnica de FTIR. El espectro FTIR de las partículas CuST (ver **Figura 9a**), muestra una banda muy ancha entre los 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , la cual contiene las bandas correspondientes a los enlaces Cu-S y Ti-O-Ti localizados a 630 y 458  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [63, 64]. En espectro FTIR del compuesto RPS-CuST (ver **Figura 9b**), se muestran bandas asociadas principalmente con el PS [60] y con menor intensidad bandas asociadas a los modos vibracionales Cu-S y Ti-O-

Ti. Esto sugiere que sobre la superficie una cantidad pequeña de partículas de CuST está expuesta y la mayoría se encuentran embebidas dentro del PS como se observó en las micrografías SEM (ver **Figura 7c**). Por otra parte, en los espectros FTIR del composito RBag-CuST (ver, **Figura 9c**) se aprecia una banda bastante pronunciada desde los 500  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde con las partículas CuST. Esto sugiere que una parte significativa de este material está expuesta en la superficie del composito, lo que resulta beneficioso para la fotodegradación de contaminantes. Además, con menor intensidad, se observan bandas relacionadas a los modos vibracionales del HDPE y PP, ubicadas a los 2853, 1478 y 1356  $\text{cm}^{-1}$  [65].



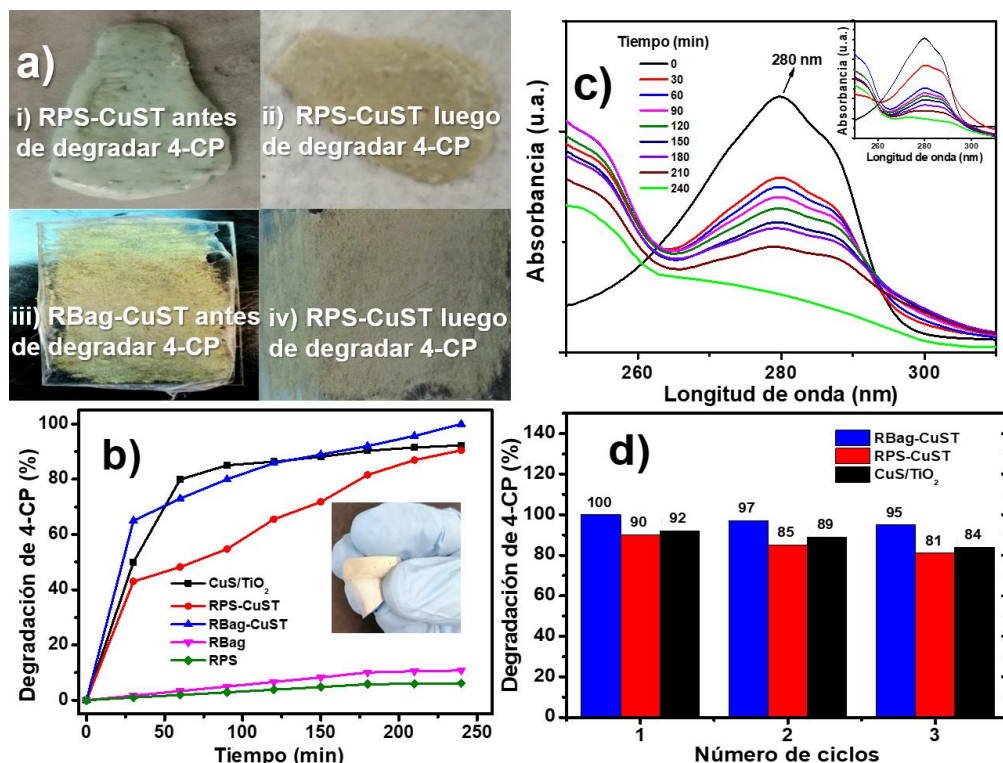
**Figura 9.** Espectros FTIR de: a) partículas CuS/TiO<sub>2</sub>, b) composito RPS-CuST y c) composito RBag-CuST. El recuadro muestra una fotografía de los polvos CuST.

### 2.5.3. Evaluación fotocatalítica para degradar 4-CP

El desempeño fotocatalítico del catalizador CuS/TiO<sub>2</sub> en polvo o anclado en los compositos RBag-CuST y RPS-CuST fue evaluado para degradar al contaminante 4-CP bajo irradiación UV-VIS. Con este fin, se dispersó al catalizador CuST en la solución acuosa contaminada con 4-CP o bien se pusieron a flote y en agitación constante a los compositos fotocatalíticos hechos con materiales reciclados durante la degradación fotocatalítica del 4-CP. La apariencia de los compositos RBag-CuST y RPS-CuST antes y después de ser usados en la degradación fotocatalítica del 4-CP se muestran en la **Figura 10a**. Las partículas CuST exhiben una coloración verde y debido a esto, ambos compositos exhiben este color, pero luego de su utilización en la degradación del compuesto fenólico su coloración cambia a un tono oscuro, lo que pudiera sugerir cambios en los estados de oxidación de las partículas y la formación de defectos cristalinos como vacancias de oxígeno. La eficacia fotocatalítica en la degradación de 4-CP utilizando el catalizador CuST, así como los compositos RBag-CuST y RPS-CuST, junto con los plásticos puros utilizados como sustrato, se ilustra en la **Figura 4b**. Por si solos tanto las bolsas de plástico como el PS reciclado luego de 4 horas de irradiación alcanzaron porcentajes de degradación máximos de 6.2% y 10.8%, respectivamente. Valores que son bajos e indican que no contribuyen de manera significativa en la degradación del contaminante 4-CP. Por otra parte, las tasas máximas de degradación observadas para el catalizador disperso y los compositos RPS-CuST y RBag-CuST fueron de 92%, 90% y 100%, respectivamente. Estos resultados indican que el composito fabricado con bolsas recicladas y polvo CuST es el más efectivo entre todos los



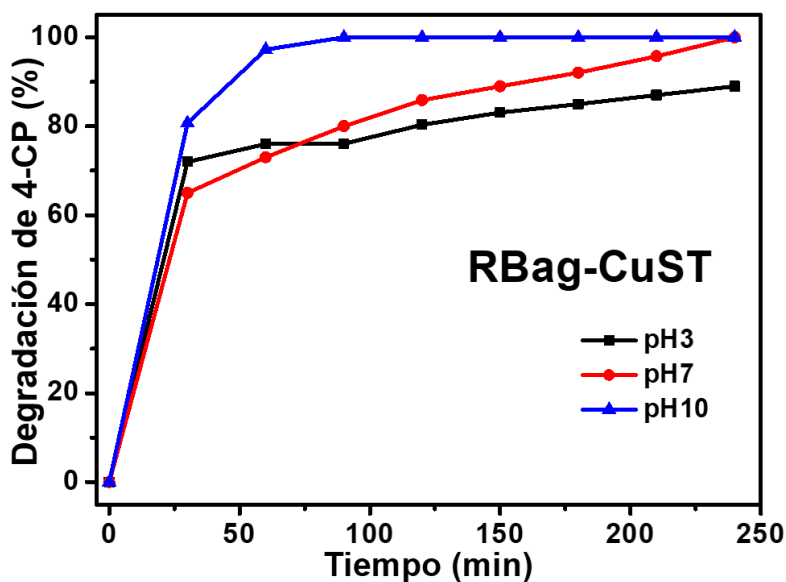
sistemas evaluados para degradar el contaminante 4-CP. La **Figura 10c** ilustra la disminución progresiva de la banda característica del 4-CP (centrada a 280 nm) a lo largo del tiempo al emplear el composito RBag-CuST. En el mismo contexto, el recuadro en la **Figura 10c** muestra la reducción de la banda del 4-CP cuando se utiliza el catalizador en polvo. Al comparar ambas gráficas, se evidencia que el composito fabricado con bolsas logra una degradación más rápida. Después de 240 minutos, la banda característica del contaminante 4-CP desaparece por completo, mientras que, con el polvo CuST disperso durante el mismo período, aún se aprecia una banda pequeña, indicando la persistencia del contaminante. Con el fin de evaluar la estabilidad y durabilidad del catalizador CuST y de los compositos fotocatalíticos en la degradación del 4-CP, se llevaron a cabo experimentos de reutilización. En estos experimentos, cada muestra se reutilizó de manera cíclica tres veces sin realizar limpieza ni alterar su composición. La **Figura 10d** muestra que el composito RBag-CuST fue el más estable, experimentando solo una disminución del 5% en su eficiencia. En contraste, el composito RPS-CuST disminuyó del 90% al 81%, y los polvos CuST vieron reducido su desempeño en un 9%.



**Figura 10.** a) Imágenes de los composites fotocatalíticos antes y después de su uso en la degradación fotocatalítica del 4-CP: i y ii corresponden a RPS-CuST, iii y iv a RPS-CuST. b) degradación del 4-CP utilizando el catalizador CuS/TiO<sub>2</sub>, y los composites RPS, RBag, RPS-CuST y RBag-CuST. c) muestra la evolución del espectro de absorción del 4-CP en función del tiempo durante su degradación fotocatalítica mediante el uso de RBag-CuST y el catalizador CuST. d) Muestra los porcentajes de degradación del 4-CP luego de 3 ciclos continuos de reutilización del polvo CuST, y los composites RBag-CuST y RPS-CuST. El recuadro en la Figura 10b muestra una imagen del composite RBag-CuST y sus propiedades flexibles.

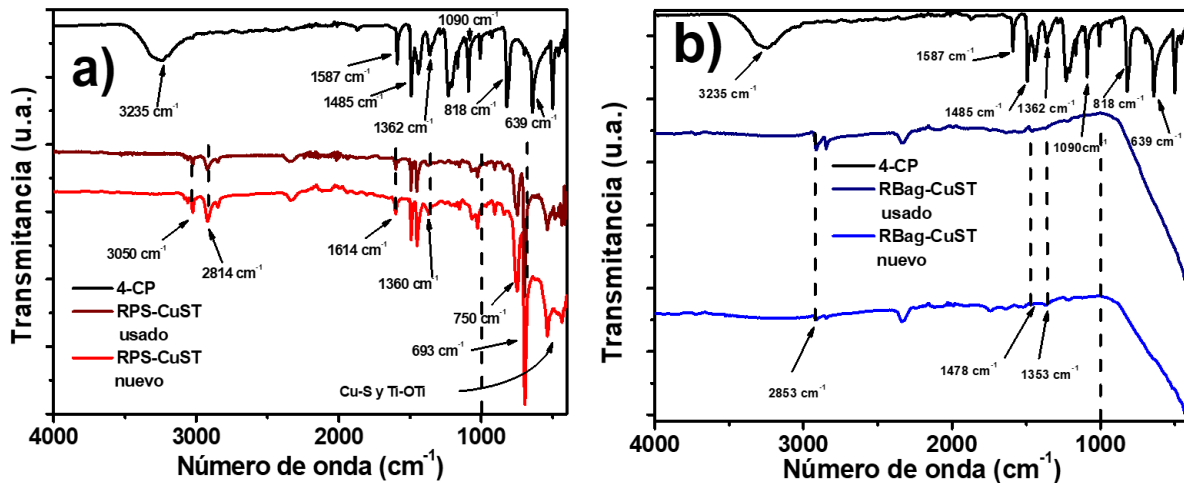
Así mismo, se estudió el efecto del pH en el proceso de degradación del contaminante 4-CP. Para esto, se utilizó el composite con mejor desempeño, en este caso fue el composite RBag-CuS. Se estudio el desempeño de este composite cuando el pH inicial de las soluciones contaminadas es de 3, 7 y 10, los resultados se muestran en la **Figura 11**. Cuando el pH inicial fue de 3 la degradación máxima del 4-CP fue de 88%. A un pH es de 7, se logró la completa degradación del contaminante luego de 4 horas, mientras que, a un pH de 10, el contaminante fue eliminado en tan solo 90 minutos. Este resultado muestra una aceleración en la degradación del 4-CP en soluciones básicas. De acuerdo con la literatura, cuando

un fotocatalizador es dispersado en soluciones básicas ( $\text{pH} > 8$ ), se observa una mayor generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  el cual es un potente agente oxidante [66]. Esta mejora de la degradación del 4-CP a valores de pH básicos (9-11) también se ha observado en estudios previos donde se utilizaron ferrato de potasio y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como fotocatalizadores [67, 68].



**Figura 11.** Degradación del contaminante 4-CP cuando se utiliza el compuesto RBag-CuST en soluciones contaminadas con diferentes valores de pH inicial de 3, 7 y 10.

Con el propósito de determinar si parte del 4-CP fue adsorbido en los compositos RPS-CuST y RBag-CuST tras su uso en la degradación fotocatalítica de este contaminante fenólico, se llevó a cabo un análisis de la superficie de los compositos mediante la técnica de FTIR. Como se aprecia en las **Figuras 12a y 12b**, al comparar los espectros FTIR de ambos compositos fotocatalíticos, no es posible identificar las bandas asociadas al 4-CP (curva negra) localizadas a 3235, 1587, 1485, 1362, 818 y 639  $\text{cm}^{-1}$  [69]. Estos resultados sugieren que el contaminante 4-CP fue eliminado mediante degradación fotocatalítica y no por adsorción física.

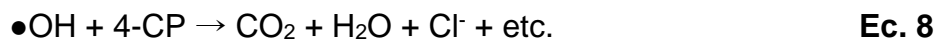


**Figura 12.** Espectro FTIR de: a) 4-CP puro y el compuesto RPS-CuST antes y después de ser utilizado en la degradación fotocatalítica del 4-CP. b) 4-CP puro y el compuesto RBag-CuST antes y después de ser utilizado para fotodegradar al contaminante 4-CP.

#### 2.5.4. Determinación de agentes oxidantes y mecanismos de degradación del 4-CP

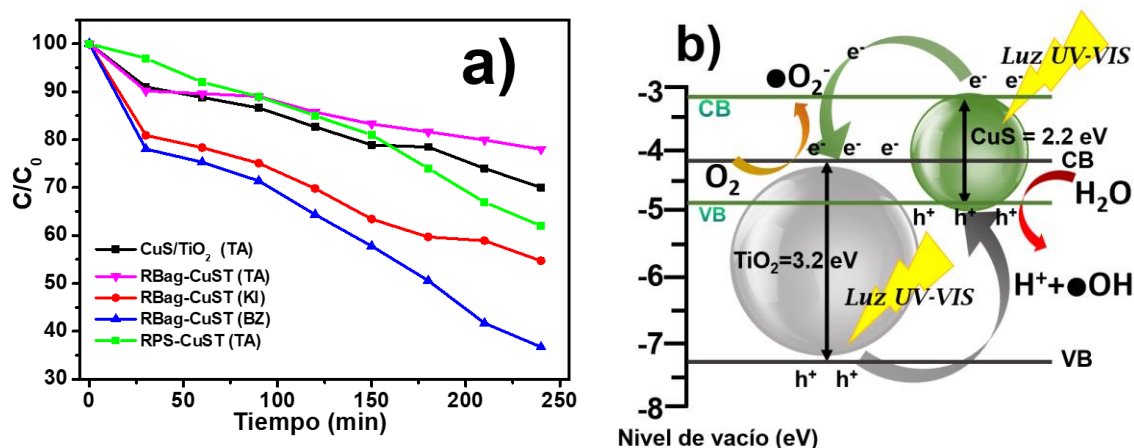
Se realizaron experimentos para determinar a las principales especies reactivas de oxígeno que se generan durante el proceso de fotodegradación del 4-CP al utilizar el catalizador CuST y los composites fotocatalíticos RPS-CuST y RBag-CuST. Con este fin se utilizaron TA, BZ y KI como agentes de sacrificio para identificar los radicales hidroxilo, aniones super oxido y los huecos, respectivamente [56, 57]. La **Figura 13a** muestran las gráficas  $C/C_0$  contra tiempo obtenidas cuando se añadieron los agentes de sacrificio TA, BZ y KI a la solución contaminada con 4-CP. Estas curvas muestran el desempeño del composite con mejor eficiencia de degradación de 4-CP (RBag-CuST), así como el desempeño cuando se utilizó el agente de sacrificio TA con los polvos CuST y el composite RPS-CuST. Como indica la **Figura 13a** el valor de  $C/C_0$  luego de 4 horas disminuye en el siguiente orden: TA>KI>BZ. Dado que estas sustancias actúan como agentes de sacrificio, es decir,

capturan selectivamente un agente oxidante específico generado durante un proceso fotocatalítico, un alto valor de  $C/C_0$  sugiere que los agentes oxidantes atacaron al agente de sacrificio y no a la molécula del 4-CP, evitando así su degradación. Por lo tanto, se puede inferir que el agente oxidante dominante en este proceso de degradación fotocatalítica del 4-CP son los radicales hidroxilo, con una contribución menor de los huecos y los aniones superóxido. A partir de esta información, se proponen las siguientes reacciones para explicar la formación de los agentes oxidantes luego de exponer al fotocatalizador CuST a iluminación UV-VIS:



La ecuación 4 señala que tanto en el  $\text{TiO}_2$  como en el  $\text{CuS}$  se pueden fotogenerar pares de electrón-hueco cuando estas partículas son excitadas con luz UV-VIS, como se esquematiza en la **Figura 13b**. Luego de la generación del par electrón-hueco, la formación de los agentes oxidantes puede ocurrir a partir de diferentes caminos. Como indica la ecuación 5, los electrones fotogenerados en la banda de conducción (CB) del  $\text{TiO}_2$  pueden reaccionar directamente con el oxígeno del ambiente disuelto en la solución acuosa para formar aniones super oxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), como lo señala la flecha naranja en la **Figura 13b**. Posteriormente estos radicales superoxido pueden reaccionar con las moléculas del agua para formar radicales

hidroxilo (ver, ecuación 6). Además, los huecos fotogenerados en la banda de valencia (VB) del dióxido de titanio se puede mover hacia la VB del CuS, dado que la VB y CB del CuS están localizados a niveles de energía superiores que los del TiO<sub>2</sub> [70]. Entonces, los huecos pueden reaccionar con las moléculas de agua para formar  $\bullet\text{OH}$ , ver ecuación 7. Entonces, estos radicales pueden interactuar con la molécula del 4-CP para degradarla hasta formar moléculas inertes como CO<sub>2</sub> y agua, como lo indica la ecuación 8. Por último, los electrones fotogenerados en el CuS pueden migrar hacia la CB del TiO<sub>2</sub> (ver flecha verde en la **Figura 13b**) y reaccionar con el oxígeno del agua para formar  $\bullet\text{O}_2^-$ . Esto indica que el dióxido de titanio actúa como centro retardador de los electrones fotogenerados por el CuS, lo que retrasa la recombinación del par electrón hueco en el CuS y mejora la degradación fotocatalítica del 4-CP. Es importante mencionar que el diagrama de la **Figura 13b**, se elaboró considerando los valores teóricos de las bandas prohibidas del TiO<sub>2</sub> (3.2 eV) y CuS (2.2) y las posiciones de sus bandas de conducción y valencia [71, 72].



**Figura 13.** a) Eficiencia de degradación del contaminante 4-CP utilizando diferentes agentes de sacrificio (TA, BZ y KI) empleando al compuesto RBag-CuST y el catalizador CuS/TiO<sub>2</sub>. b) Diagrama de los niveles de energía de las partículas CuS/TiO<sub>2</sub>. En este esquema también se muestra los

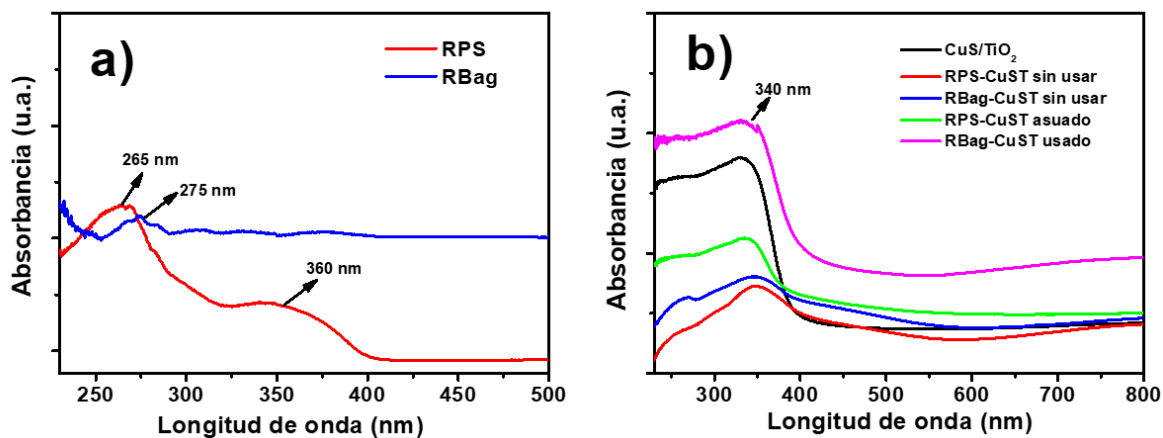
*posibles mecanismos de generación de los agentes oxidantes luego de la interacción de la luz UV-VIS con las partículas CuST.*

A partir de la evidencia mostrada en los diferentes experimentos de evaluación fotocatalítica para degradar 4-CP, el composito RBag-CuST tuvo una eficiencia mayor que el composito RPS-CuST debido a tres principales razones: I) Las partículas CuST depositadas sobre la bolsa reciclada (RBag) tienen una mayor exposición e interacción con la solución contaminada que las partículas ancladas en el PS reciclado (RPS). Esto fue confirmado mediante micrografías SEM (**Figura 7**) y los análisis FTIR (**Figura 9**); II) Como lo muestran los experimentos con agentes de sacrificio el composito RBag-CuST genera una cantidad superior de radicales hidroxilo que el composito RPS-CuST e incluso que el catalizador CuST; y III) El composito hecho con bolsas de plástico recicladas presenta una mayor absorbancia de luz que el composito RPS-CuST. Como se ilustra en la **Figura 14a**, por si solo el sustrato RBag tienen una mayor absorbancia que el sustrato RPS que absorbe luz principalmente en la región UV con su pico de absorción principal centrado a 265 nm. Por otra parte, las partículas CuS/TiO<sub>2</sub> absorben luz principalmente en la región UV (200-400 nm), como lo muestra la curva negra en la **Figura 14b** ya que el borde de su principal banda de absorción está localizado a 340 nm, lo que concuerda con valores previamente reportados para el CuS/TiO<sub>2</sub> [73]. Como se observa en la **Figura 14b**, los compositos RPS-CuST y RBag-CuST también presentan absorción de luz principalmente en la región UV, pero luego de su utilización en los procesos fotocatalíticos para degradar el 4-CP se observa un incremento en la absorción en la región visible (400-800 nm). Particularmente, el composito RBag-CuST mostro un incremento mayor de absorción en la región visible luego de utilizarse para

photodegradar al 4-CP, exhibiendo un hombro que va de los 600 nm hasta los 800 nm. Este aumento en la absorción se vinculó con la presencia de vacancias de oxígeno en la bolsa reciclada y, en menor medida, en el PS reciclado. Según la literatura, las vacancias de oxígeno tienen la capacidad de extender la absorción de luz en la región visible [74, 75]. Este fenómeno también se observó en partículas de fotocatalizadores como el  $\text{SnO}_2$  y  $\text{WO}_3$  con una alta concentración de estos defectos estructurales [74, 75]. Además de los cambios en los espectros de absorción, el cambio de color en los compositos después de haber sido utilizados en los experimentos de fotodegradación del 4-CP (ver **Figura 10**), sugiere la presencia de vacancias de oxígeno. Por lo tanto, en nuestro caso, la presencia de estos defectos resulta favorable, ya que actúan como centros captadores de electrones, retardando la recombinación del par electrón-hueco, lo que a su vez mejora la degradación fotocatalítica del 4-CP. Dado que luego de la degradación del 4-CP la curva de absorción del RBag-CuST es mayor que la del RPS-CuST, es posible decir que el composito hecho con bolsas recicladas tiene una mayor concentración de vacancias de oxígeno y por lo tanto es más eficiente para degradar al contaminante 4-CP. Finalmente, es preciso mencionar que cada componente dentro de los compositos fotocatalíticos contribuye de manera sinérgica en el desempeño fotocatalítico general. 1) Los sustratos de materiales reciclados (bolsas y poliestireno reciclados) no solo ayudan a soportar a las partículas del catalizador  $\text{CuS}/\text{TiO}_2$ , sino que también mejoran la absorción de luz y funcionan como centros atrapadores de cargas. Además, facilitan la remoción del catalizador luego de limpiar el agua contaminada; 2) El  $\text{TiO}_2$  fotogenera pares electrón-hueco, y estos a su vez reaccionan con el agua formando agentes oxidantes; y 3) las nanopartículas de  $\text{CuS}$



que decoran la superficie del dióxido de titanio no solo fotogeneran pares electrón-hueco, sino que también fungen como centros que capturan los huecos generados en el  $\text{TiO}_2$ , lo que finalmente contribuye a la mejora de la degradación fotocatalítica del 4-CP.



**Figura 14.** Espectros de absorción para: a) sustratos RPS y RBag sin partículas CuST y b) catalizador  $\text{CuS/TiO}_2$ , composites RBag-CuST y RPS-CuST (antes y después de ser utilizado para la degradación fotocatalítica del 4-CP).

## CAPÍTULO 3

### 3.1. Introducción

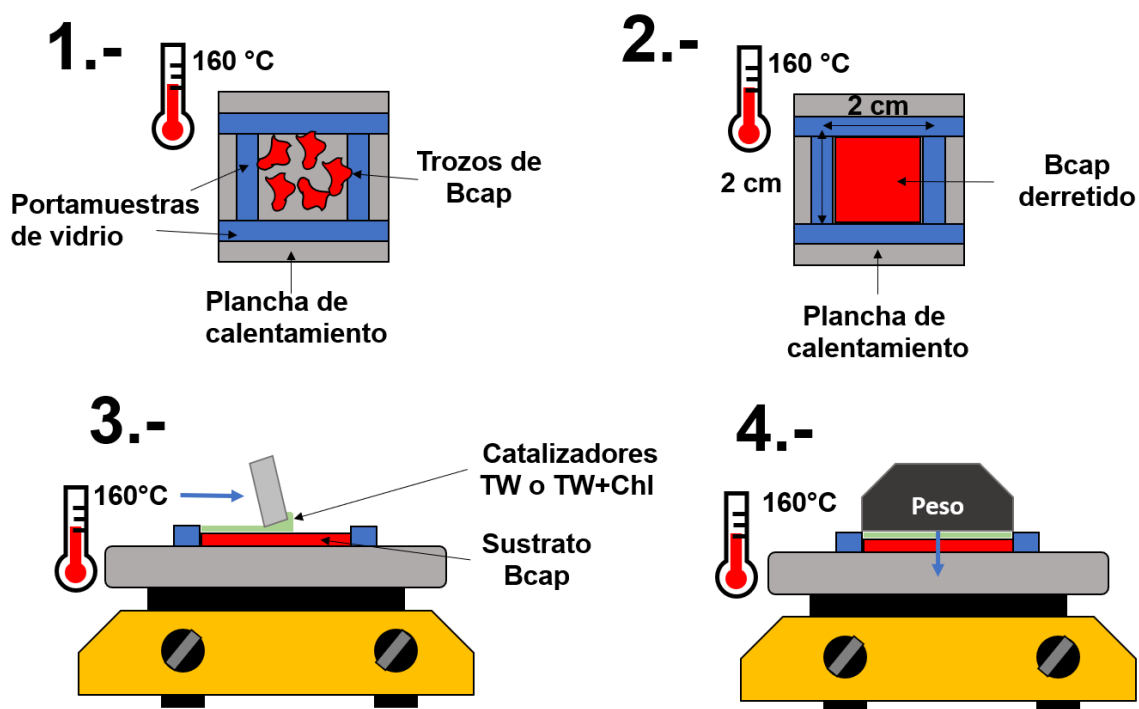
En este apartado se aborda la elaboración de un composito fotocatalítico hecho con dos diferentes catalizadores, dióxido de titanio dopado con tungsteno ( $\text{TiO}_2\text{:W}$  o TW) y este mismo material fotosensibilizado con clorofila (Chl). Estos catalizadores fueron inmovilizados en un sustrato plástico, específicamente sobre tapas de botellas recicladas (Bcap), con el propósito de facilitar la manipulación y recolección del composito fotocatalítico para su reutilización en múltiples procesos de descontaminación de agua. Este composito fue evaluado en la degradación fotocatalítica del colorante Rodamina B (RhB), ampliamente utilizado en la industria textil y es considerado un residuo peligroso para el medio ambiente debido a su alta persistencia en condiciones naturales. Dentro de este trabajo se estudia el efecto de agregar clorofila al catalizador TW, y se evalúa la efectividad de fotodegradar al colorante RhB empleando diferentes concentraciones iniciales y con condiciones de pH neutras, ácidas y básicas. Tanto los catalizadores en forma de polvo como aquellos anclados en el sustrato de tapas de botellas recicladas (Bcap) fueron sometidos a una caracterización morfológica y estructural detallada. Se llevaron a cabo análisis para identificar los enlaces presentes en la superficie de estos materiales, así como para evaluar su capacidad de absorción de luz, aspecto crucial en el contexto de su aplicación como fotocatalizadores. Este estudio representa un esfuerzo dirigido a la creación de soluciones de bajo costo para abordar problemas ambientales, centrándose específicamente en la contaminación del agua causada por vertidos de colorantes y la generada por residuos plásticos. La estrategia busca

además proporcionar una revalorización de los plásticos, otorgándoles una utilidad adicional después de haber cumplido con su función inicial.

### 3.2. Metodología para la fabricación de los composites fotocatalíticos

Los catalizadores utilizados en este trabajo fueron sintetizados por mi compañera de laboratorio Brianda Gabriela Robledo Trujillo en el Laboratorio de Nuevos Materiales Nanoestructurados y Catálisis Heterogénea (LANOCAT). Estos fueron sintetizados por el método hidrotérmico utilizando como precursores parawolfrato de amonio y  $\text{TiO}_2$  (Degussa-P25). El recubrimiento de los catalizadores TW con clorofila se realizó mediante un procedimiento de absorción, en el que los polvos se vertieron dentro de una solución con clorofila. La elaboración de los composites fotocatalíticos hechos con tapas de botellas recicladas se realizó de la siguiente manera. Primero, las tapas se lavaron con jabón líquido hasta remover todas las impurezas y suciedad que pudieran tener. Luego se enjuagaron con una solución hecha a base de agua y etanol y se dejaron secar a temperatura ambiente. Posteriormente, utilizando una navaja, se cortaron las Bcap en fragmentos pequeños que se dispusieron dentro de un molde fabricado con portamuestras de vidrio, tal como se ilustra en la **Figura 15**. La siguiente etapa implicó la fusión de los fragmentos de Bcap hasta obtener una película plástica cuadrada de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , lo cual se logró tras fijar una temperatura de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  en la plancha de calentamiento durante 15 minutos (paso 2 en la **Figura 15**). Enseguida empleando la técnica de recubrimiento con barra se depositaron 20 mg de catalizador (TW o TW+Chl) sobre la película plástica (paso 3 en la **Figura 15**). Para asegurar el anclaje del catalizador en la superficie de la película plástica se colocó peso (paso 4 en la **Figura 15**). Finalmente, los composites fotocatalíticos (TW/Bcap y TW+Chl/Bcap) se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se cortaron en dos

piezas con dimensiones de 1 x 2 cm<sup>2</sup> y así fueron utilizados en los experimentos de degradación fotocatalítica.



**Figura 15.** Representación esquemática de la elaboración de los compositos fotocatalíticos hechos con tapas de botellas de plástico (Bcap) y los catalizadores TW y TW+Chl.

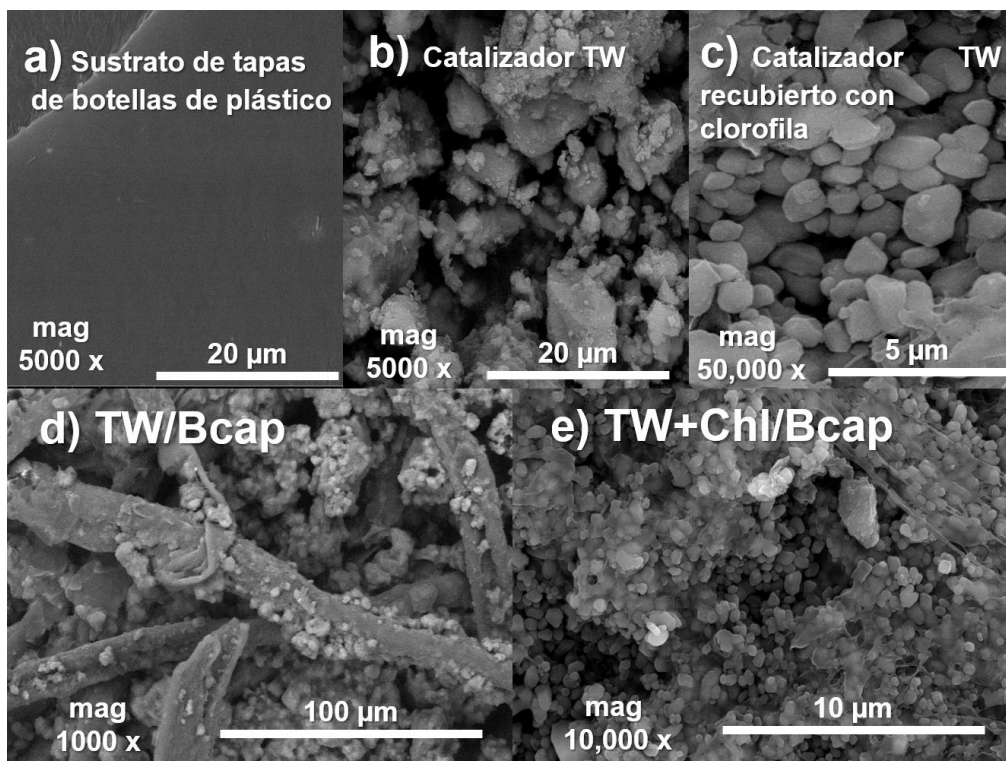
### **3.3. Evaluación fotocatalítica y determinación de los agentes oxidantes del colorante RhB**

La evaluación de la eficiencia de degradación fotocatalítica de los catalizadores TW y TW+Chl, ya sea que estos estén suspendidos en la solución acuosa contaminada con RhB o fijados en un soporte plástico (Bcap), se hizo de manera similar al procedimiento descrito en el apartado 2.3. Estos estudios se condujeron empleando una solución acuosa con una concentración inicial de RhB de 10 mg/L y 20 mg de fotocatalizador. Adicionalmente, también se realizaron estudios de fotodegradación de RhB con una concentración inicial diferente de 25 mg/L. La eficiencia de degradación de cada muestra en este estudio se determinó empleando la ecuación 3. Básicamente, se monitoreó la disminución de la banda de absorción principal del RhB, la cual se encuentra centrada en los 525 nm, durante un periodo de 120 minutos. Finalmente, la determinación de los agentes oxidantes que se generan durante el proceso de degradación fotocatalítica del colorante RhB se llevó a cabo utilizando como agentes de sacrificio a los reactivos TA, BZ y KI, los cuales permiten identificar a los radicales  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\text{h}^+$ , respectivamente. Esta información fue obtenida siguiendo de manera análoga el procedimiento descrito en la sección 2.4.

### **3.4. Resultados y discusión**

#### **3.4.1. Caracterización estructural y morfológica**

La morfología de los catalizadores en polvo y fijados en el sustrato Bcap se analizó empleando un microscopio SEM FEI-ESEM Quanta 250. Como se observa en la **Figura 16a** la superficie del sustrato Bcap es prácticamente plana y lisa sin ninguna topografía. Esto indica que el plástico se fundió de manera homogénea durante la elaboración de la película plástica. En la imagen SEM de las partículas  $\text{TiO}_2\text{:W}$  (ver **Figura 16b**) se observan granos conglomerados con formas irregulares y tamaños de grano entre 0.8 y 12  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, los granos de las partículas TW al ser recubiertas con clorofila tienden a tener formas más definidas y homogéneas con tamaños en el rango de los 0.6-1.8  $\mu\text{m}$  como se observa en la **Figura 16c**. Con respecto al composito TW/Bcap, en la **Figura 16d**, se observa que su superficie está formada por una especie de hilos o fibras recubiertas por partículas de TW. Dado que la superficie del sustrato Bcap es plana como se vio en la **Figura 16a**, estas fibras se debieron formar durante el proceso de anclaje de las partículas TW en su superficie, ya que se utilizó calor y presión. Interesantemente, en la superficie del composito TW+Chl/Bcap no se observan fibras plásticas como en el TW/Bcap y las partículas del catalizador recubre casi de manera homogénea su superficie. Sin embargo, se observó la formación de una película delgada que encapsula parcialmente algunas partículas TW+Chl, como se puede apreciar en la **Figura 16e**. Otros trabajos donde se fijaron partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos de PET empleando la misma técnica de calor y presión también muestran la formación de hilos o fibras plásticas [42, 43], similar a lo observado en los compositos TW/Bcap y TW+Chl/Bcap.

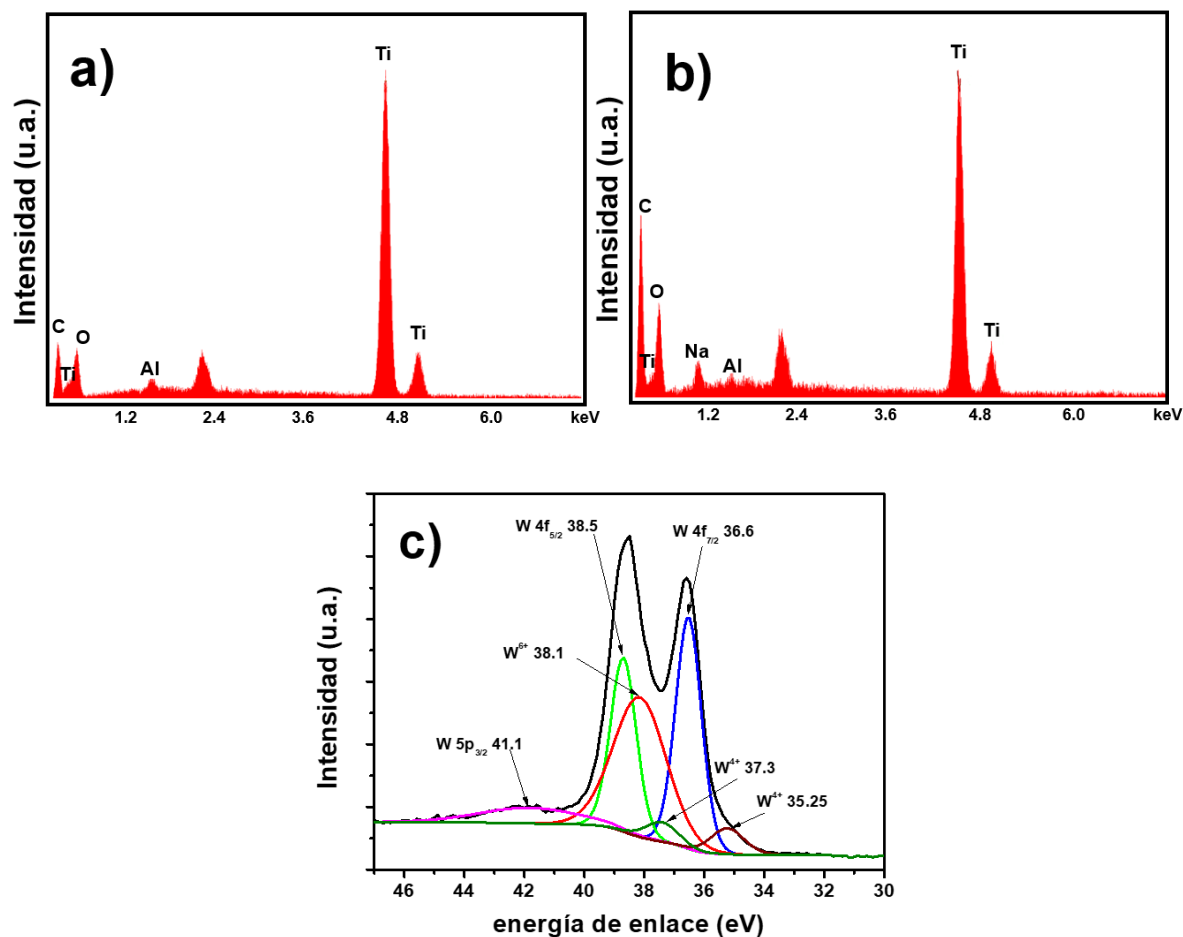


**Figura 16.** Imágenes SEM para: a) tapas de botellas de plástico recicladas (Bcap), b) catalizador  $TiO_2:W$ , c) catalizador TW+Chl y compositos fotocatalíticos d) TW/Bcap y e) TW+Chl/Bcap

La composición química de los catalizadores TW y TW+Chl se obtuvo mediante la utilización de un análisis EDS realizado a diferentes zonas de la superficie de las muestras. Como se observa en los espectros EDS (ver **Figuras 17a** y **17b**) únicamente se registró la presencia de los elementos Ti, O y C, lo que confirma la existencia del dióxido de titanio. Por otra parte, la presencia de carbono fue casi tres veces mayor en el catalizador TW+Chl, lo cual se atribuye al recubrimiento de clorofila que tiene este material. Mediante el análisis EDS no se detectó la presencia del tungsteno usado como dopante debido a su baja concentración (0.1 % mol). Sin embargo, al realizar un análisis XPS del catalizador TW fue posible detectar la presencia del W (ver **Figura 17c**). El espectro XPS del orbital W4f fue deconvolucionado y se identificaron bandas que corresponden a los niveles de



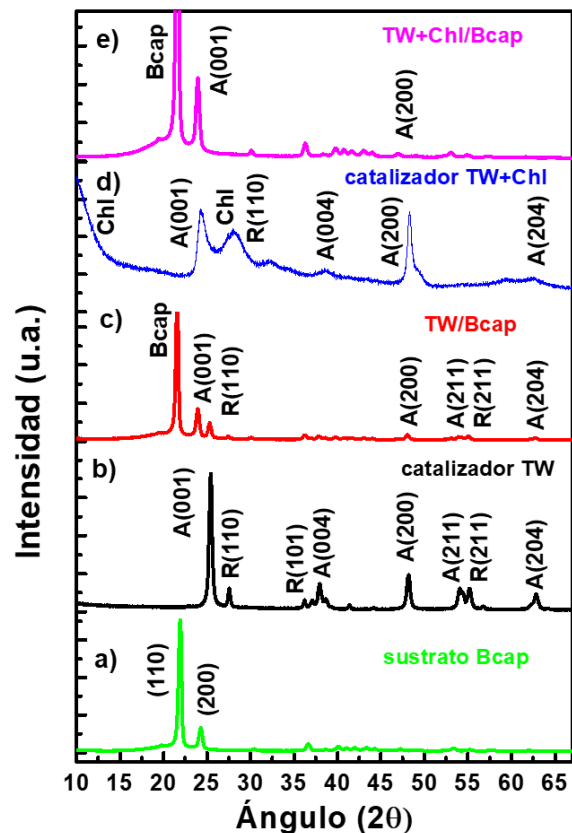
energía centrales de  $W4f_{7/2}$ ,  $W4f_{5/2}$  y  $W5p_{3/2}$  centrados a 36.6, 38.5 y 41.1 eV, respectivamente. Estos niveles energéticos están asociados con el W metálico. Las bandas a 35.25 y 38.1 eV se asocian con  $W^{4+}$  y  $W^{6+}$ , respectivamente [76, 77].



**Figura 17.** Espectros EDS para los catalizadores a) TW y b) TW+Chl. c) Espectro XPS del orbital 4f del W presente en el catalizador TW.

La estructura cristalina de cada uno de los elementos que conforman a los composites fotocatalíticos se estudió mediante la técnica de difracción de rayos X. De acuerdo con el difractograma de las tapas plásticas (ver **Figura 18a**), los dos picos intensos localizados a 21.9° y 24.2° corresponden a los planos cristalinos (110) y (200) del polietileno (PE) [78]. Este análisis resulta útil para determinar qué tipo de polímero es el que forma al sustrato Bcap. El análisis XRD del catalizador  $TiO_2:W$

(ver **Figura 18b**) exhibe picos de difracción en los ángulos  $2\theta$  de  $25.4^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $48.1^\circ$ ,  $54.0^\circ$  y  $63.0^\circ$  que corresponden a las orientaciones cristalinas de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , además de mostrar tres picos correspondientes a las orientaciones (110), (101) y (211) de la fase rutilo de acuerdo con las cartas JCPDS 21-1272 y JCPDS 21-1276 [79], respectivamente. Por otra parte, en los patrones XRD del composito TW/Bcap (ver **Figura 18c**) se observan dos picos muy intensos que concuerdan con el PE del sustrato y con menor intensidad todos los picos de difracción del  $\text{TiO}_2$ . En el caso del catalizador TW recubierto con clorofila (**Figura 18d**), los patrones de difracción muestran picos amplios en las posiciones de las fases anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ , este ensanchamiento en los picos está relacionado con la presencia de clorofila amorfa sobre las partículas TW [80] y el pico intenso localizado en  $23.3^\circ$  puede ser atribuido a la clorofila cristalina [81, 82]. Por último, la **Figura 18e** muestra los patrones XRD del composito TW+Chl/Bcap donde al igual que con el composito TW/Bcap se observan dos picos muy intensos de PE cristalino asociados al sustrato plástico y con menor intensidad los picos de difracción del  $\text{TiO}_2$ . Este fenómeno se debe a la alta cristalinidad del PE y como se observó en las micrografías SEM de ambos compositos (ver **Figura 16**) el PE recubre la superficie de las partículas de los catalizadores.

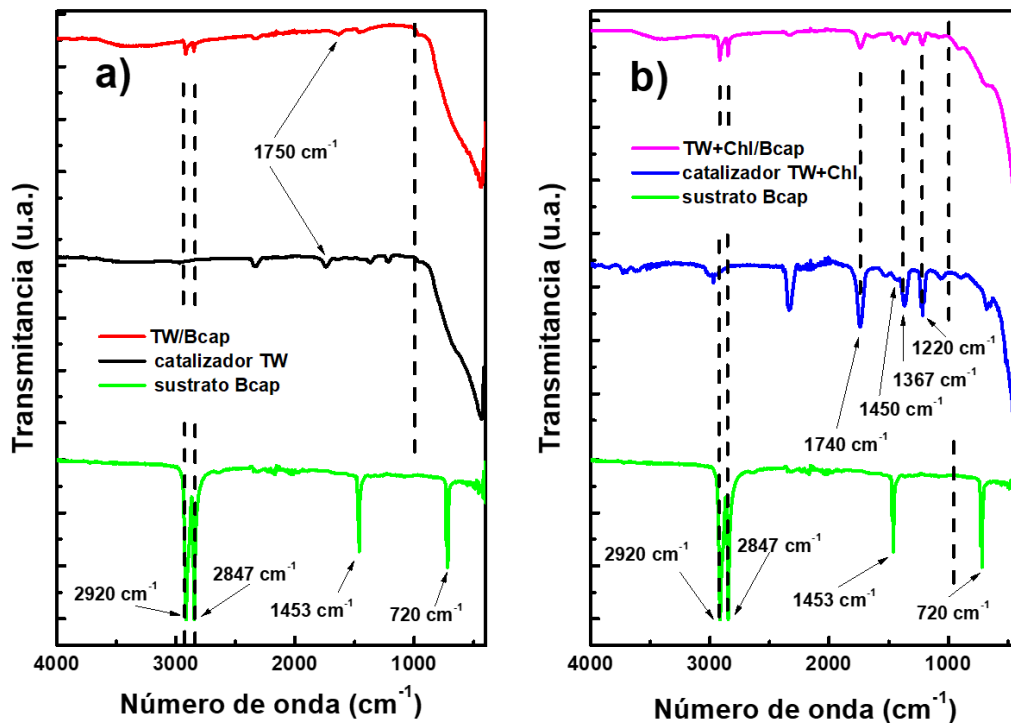


**Figura 18.** Patrones de difracción XRD para: a) sustrato Bcap, b) catalizador TW, c) compuesto TW/Bcap, d) catalizador TW+Chl y e) compuesto TW+Chl/Bcap.

### 3.4.2. Análisis superficial mediante la técnica de FTIR

La técnica de FTIR fue empleada para determinar la naturaleza de las uniones químicas entre las partículas de los fotocatalizadores TW y TW+Chl y el sustrato Bcap. Los espectros FTIR de los catalizadores TW y TW+Chl, así como los de los composites fotocatalíticos TW/Bcap y TW+Chl/Bcap, se presentan en la **Figura 19**. En la superficie del sustrato Bcap se registraron dos bandas muy pronunciadas a 2920 y 2847  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los modos vibracionales simétricos y asimétricos de estiramiento del  $\text{CH}_2$  [83], respectivamente. Mientras que las dos bandas intensas en 1453 y 720  $\text{cm}^{-1}$  se asocian a los modos vibracionales de flexión

del CH<sub>3</sub> y de oscilación del CH<sub>2</sub> [83], respectivamente. Estas 4 bandas son típicamente observadas en superficies de polietileno [83, 84], información que concuerda con los resultados obtenidos de los análisis XRD. El espectro FTIR del TW (ver curva negra en **Figura 19a**) muestra una banda muy pronunciada que se extiende desde los 400 cm<sup>-1</sup> hasta los 1000 cm<sup>-1</sup>, la cual contiene los modos vibracionales Ti-O-Ti, Ti-O del TiO<sub>2</sub> [35, 85, 86], así como los modos vibracionales O-W/W-O-W del W [87]. Adicionalmente, las bandas localizadas a 1750 y 2345 cm<sup>-1</sup>, fueron asociadas con los enlaces C=O y CO<sub>2</sub>, respectivamente. El espectro FTIR del composito TW/Bcap muestra bandas observadas en los espectros FTIR del TW y como de PE corroborando que ambos materiales interactúan y están presentes en la superficie de este composito. Con respecto al espectro FTIR del catalizador TW+Chl (ver curva azul en **Figura 19b**), es posible ver una banda pronunciada entre los 400 y 1000 cm<sup>-1</sup> correspondiente al TW. Sin embargo, también se identificaron bandas características de modos vibracionales de los grupos funcionales, tales como C=O en 1740 cm<sup>-1</sup>, O-CH<sub>3</sub> en el rango de 1480-1320 cm<sup>-1</sup> y C-O a 1220 cm<sup>-1</sup>, todos estos asociados a la presencia de clorofila [88-90]. Adicionalmente, se registró una banda pronunciada a 2336 cm<sup>-1</sup> asociada a la absorción de CO<sub>2</sub> en la clorofila. En el caso del composito TW+Chl/Bcap su espectro FTIR muestra la presencia simultanea de las bandas asociadas a TW, PE y la clorofila. Por lo tanto, los espectros FTIR de los compositos fotocatalíticos demostraron que los catalizadores TW con y sin clorofila están expuestos sobre la superficie de las tapas de botellas de plástico recicladas. Este hecho, indica que los compositos tienen el potencial para promover la adsorción de contaminantes en su superficie, además de facilitar reacciones para la degradación fotocatalítica de dichos contaminantes.



**Figura 19.** Espectros FTIR para: a) Bcap, TW y TW/Bcap y b) Bcap, TW+Chl y TW/Chl+Bcap.

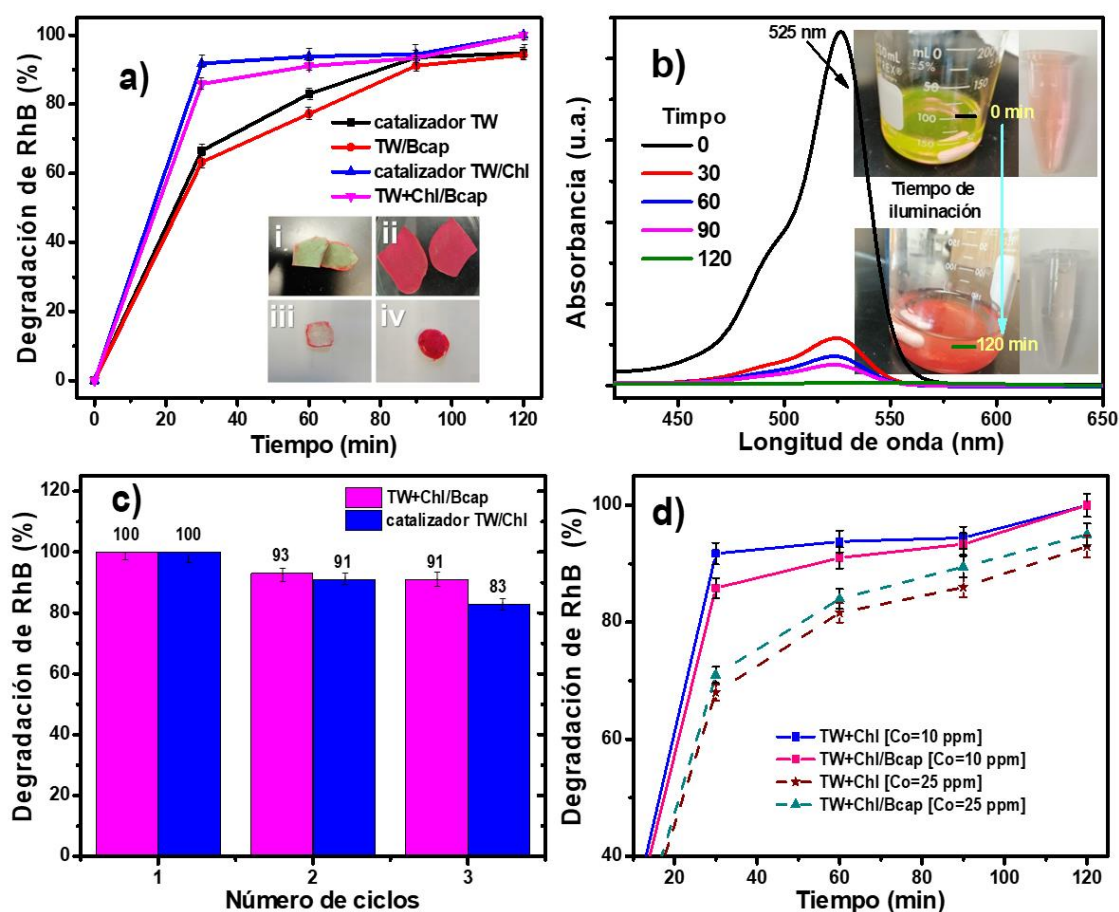
### 3.4.3. Degradación fotocatalítica de la RhB mediante el uso de los fotocatalizadores TW y TW+Chl y los composites fotocatalizadores Bcap.

El desempeño fotocatalítico de los catalizadores TW y TW+Chl, así como el de los composites fotocatalíticos hechos con tapas de botellas de plástico recicladas, se evaluó mediante una serie de experimentos en los que se fotodegradó el colorante RhB disuelto en una solución acuosa a una concentración inicial de 10 mg/L, expuesto a iluminación UV-VIS durante 2 horas. Los resultados de dichos experimentos se muestran en la **Figura 20a**. Luego de 120 minutos de exponer a cada muestra a irradiación UV-VIS y agitación constante los porcentajes de degradación de la RhB fueron del 100% para los sistemas donde se utilizó el catalizador TW+Chl fuese en suspensión dentro de la solución contaminada o

anclada en el sustrato Bcap. El desempeño del catalizador TW fue de 95% y del composito TW/Bcap fue de 94%. Por lo tanto, el catalizador TW recubierto con clorofila demostró un rendimiento superior al del catalizador TW, evidenciando una mejora de entre el 5% y el 6% en la degradación del colorante RhB. Adicionalmente se realizaron experimentos de degradación de la RhB utilizando únicamente el sustrato Bcap, y después de 120 min de reacción fotocatalítica, este contaminante solo experimentó una degradación del 2.3%. Este resultado demuestra que el soporte plástico no contribuye significativamente en el desempeño mostrado en los compositos fotocatalíticos Bcap. Es importante mencionar, que los fotocatalizadores que contienen clorofila removieron entre un 85% y 92% de la RhB en tan solo 30 minutos de reacción fotocatalítica, como se ve en las curvas azul y rojas de la **Figura 20a**. Este comportamiento fue constante en cada uno de los tres análisis realizados. Las curvas de degradación presentadas en la **Figura 20a** representan un promedio de los resultados obtenidos, y las barras de error indican una desviación estándar del 1.5%. La evolución de la disminución de la banda principal de absorción de la RhB cuando se utilizó el fotocatalizador TW+Chl se muestra en la **Figura 20b**. En el cual se evidencia el comportamiento antes descrito. Los recuadros en esta figura muestran la apariencia de la solución al inicio y luego de 120 min de reacción fotocatalítica. Como se observa en la imagen inferior de la derecha dentro de la **Figura 20b**, algunas partículas con coloración rojiza están precipitadas en el fondo del vaso y el resto de la solución se ve limpia. Esto sugiere que la remoción del colorante RhB no solo se debe a procesos fotocatalíticos de degradación, sino también a procesos de adsorción del contaminante. En el caso de la degradación empleando al catalizador TW luego del proceso de remoción del RhB no se observó

la formación de precipitados en el fondo del vaso. Esto sugiere que, en este caso el contaminante únicamente se fotodegrada y no se absorbe, como en el caso del catalizador TW+Chl. Respecto a los compositos TW/Bcap y TW+Chl/Bcap, en ambos caso luego del tratamiento de remoción, se observó un cambio en su coloración como lo demuestran las imágenes i-iv insertadas dentro de la **Figura 20a**. Esto sugiere que, en estos sistemas parte del colorante fue adsorbido. Sin embargo, para comprobar la estabilidad de los sistemas donde el fotocatalizador TW+Chl fue empleado se hicieron pruebas de estabilidad. Los resultados de estos experimentos se muestran en la **Figura 20c**, luego de tres ciclos continuos de reutilización sin ningún tratamiento físico o químico de limpieza la eficiencia de degradación del composito TW+Chl/Bcap solo se redujo en 9%. Mientras que luego de tres reutilizaciones, el fotocatalizador TW+Chl experimento un reducción en su eficiencia de degradación de RhB del 17%. Resultados que indican que el catalizador con clorofila es más estable cuando está anclado en el soporte Bcap que suspendido, luego de 3 ciclos continuos de reutilización. Adicionalmente los sistemas con mejor desempeño fotocatalítico se probaron para degradar RhB (ver **Figura 20d**), pero ahora con una concentración inicial mayor de 25 mg/L. Los resultados experimentales mostraron que la eficiencia disminuyo en 5% para el caso del composito TW+Chl/Bcap y 7% cuando el catalizador TW+Chl estuvo en suspensión. Por lo tanto, la degradación del RhB es 2% mayor cuando el Bcap está presente en la degradación de este contaminante. La disminución en la eficiencia de degradación de la rodamina B fue causada por la saturación de los sitios activos disponibles en la superficie del fotocatalizador, originada por la absorción de moléculas de RhB debido a la mayor concentración del contaminante, como lo

sugieren investigaciones previas [91]. También es posible que esta disminución en la eficiencia de remoción haya sido ocasionada por una generación más alta de subproductos formados después de la degradación del RhB, los cuales también son atacados preferentemente por los agentes oxidantes [92], resultando en un decremento en el desempeño general.

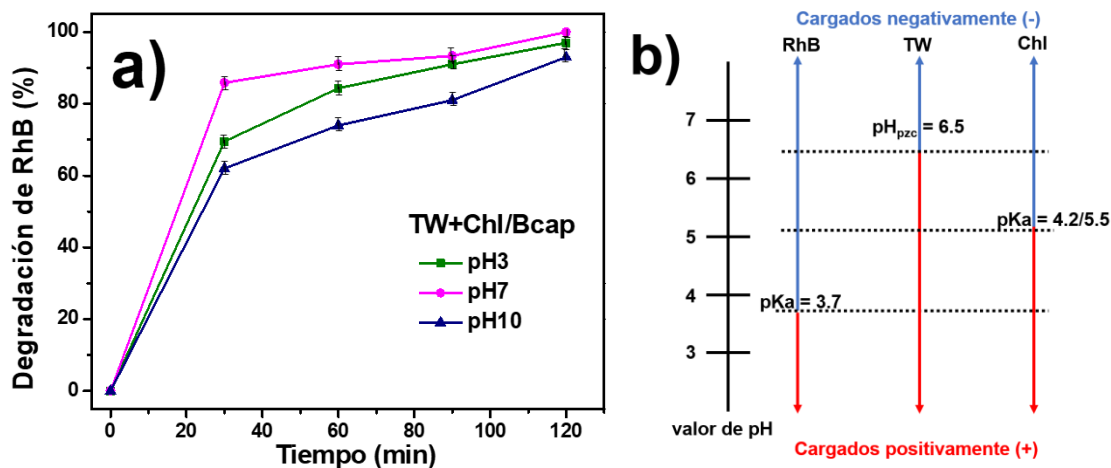


**Figura 20.** a) Degradación de RhB (%) en función del tiempo, b) evolución de la disminución del espectro principal de absorción de RhB a través del tiempo cuando se utilizaron los catalizadores TW+Chl, c) eficiencia de degradación (%) de RhB durante pruebas de estabilidad y d) degradación de RhB (%) empleando TW+Chl y TW+Chl/Bcap con diferentes concentraciones iniciales de RhB (10 y 25 mg/L).

El efecto del pH inicial en la remoción del colorante RhB fue analizado empleando el compuesto TW+Chl/Bcap. Estos experimentos se realizaron con una solución contaminada con 10 mg/L de RhB y los resultados se muestran en la **Figura 21a**.



Como se observa cuando la solución inicial tiene un pH de 7 se logra la completa remoción de RhB, mientras que con soluciones con un pH inicial de 3 y 10 la eficiencia de degradación fue 97% y 93%, respectivamente. El colorante RhB tiene un valor pKa de 3.7 [93], esto indica que cuando está disuelto en soluciones con un pH superior su molécula se encuentra cargada negativamente, pero a valores de pH inferiores pasa a existir en su forma catiónica es decir tiene una carga positiva. Por otra parte, el TiO<sub>2</sub> presenta un valor de carga cero (pH<sub>pzc</sub>) cuando está en soluciones con un valor de pH de alrededor de 6.5 [94], como se muestra en la **Figura 21b**. Por lo tanto, en soluciones alcalinas, la carga del TiO<sub>2</sub> es negativa y tanto las moléculas de la RhB cargadas negativamente como las partículas del TiO<sub>2</sub> experimentan fuerzas de repulsión electrostáticas, lo que resulta en el decremento de la degradación del colorante. Cuando la reacción ocurre con un pH inicial ácido tanto el TiO<sub>2</sub> como las moléculas de RhB presentan una carga positiva. Sin embargo, como el valor pKa del colorante es de 3.7, es posible que no todas las moléculas estén en su estado protónico. Además, considerando que el valor pKa de la clorofila está en el rango de 4.2-5.5 [95], es posible que no todas las moléculas Chl estén ionizadas positivamente, lo que favorece la atracción electrostática entre la clorofila y la RhB [96]. Este fenómeno da como resultado un desempeño menor en comparación con el obtenido bajo un pH de 7.

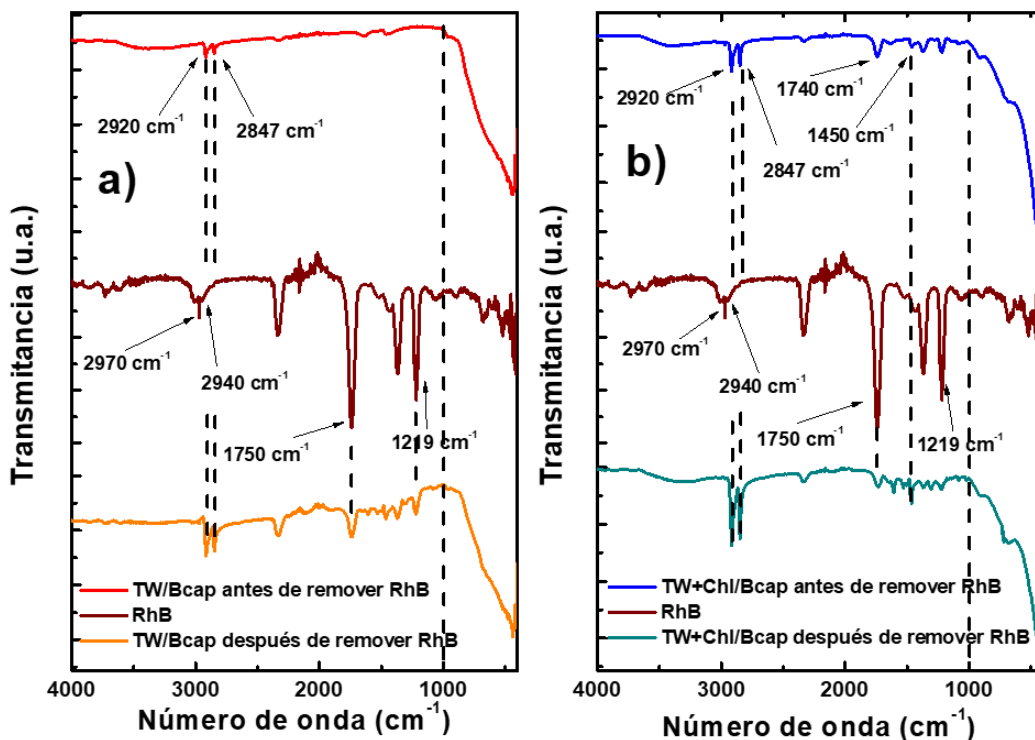


**Figura 21.** a) Degradación del colorante RhB utilizando el compuesto TW+Chl/Bcap en condiciones iniciales con valores de pH distintos. b) Representación esquemática del comportamiento del valor de carga del RhB, TW y Chl a diferente valor de pH [93-95].

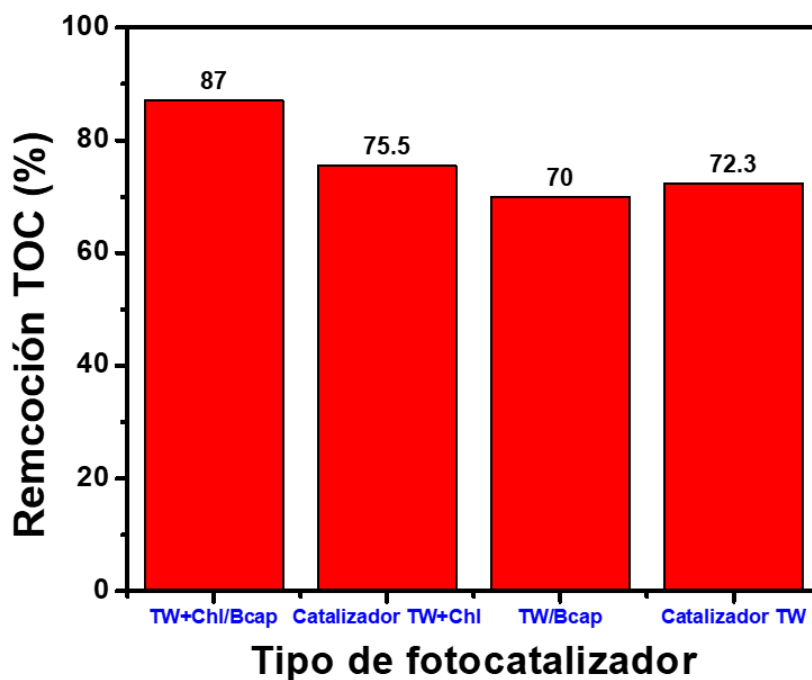
El cambio en la coloración de los composites TW/Bcap y TW+Chl/Bcap luego de los experimentos de remoción del colorante RhB sugieren que el colorante es adsorbido en la superficie de estos composites. Para confirmar la adsorción del colorante, se obtuvieron los espectros FTIR de las muestras luego de ser usadas para remover al colorante RhB y se compararon con su espectro FTIR antes de ser utilizados. El espectro del colorante RhB (ver curva guinda en la **Figura 22**) muestra bandas correspondientes a los grupos funcionales  $CH_3$  y  $CO_2$  localizados a  $2970\text{ cm}^{-1}$  y  $2328\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [97, 98]. También presenta bandas a  $1750$  y  $1219\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a modos vibraciones de estiramiento de los grupos funcionales  $C=O$  y  $C-O$  [97], respectivamente. Todas estas son bandas características de RhB. Al comparar los espectros de los composites Bcap, en ambos casos es posible observar las bandas asociadas a los grupos funcionales del colorante RhB confirmando así la adsorción del colorante en la superficie de estos composites.

Estos resultados confirman que el colorante no solo fue removido por acción fotocatalítica, sino que también por adsorción física.

Finalmente, para corroborar si las moléculas del colorante RhB fueron completamente mineralizadas luego del proceso fotocatalítico, se obtuvieron los valores de carbono orgánico total (TOC). Estas mediciones fueron llevadas a cabo mediante un equipo TOC-L Shimadzu, y los porcentajes de remoción de TOC se calcularon comparando el valor TOC obtenido de una solución contaminada con 10 mg/L de RhB con los valores TOC resultantes de los distintos procesos fotocatalíticos investigados en este trabajo. Como se ve en la **Figura 23**, de manera general se registraron valores TOC (75.5-85%) superiores con las muestras que contienen clorofila a los valores TOC (70-72.3%) obtenidos a con las muestras sin clorofila. Por lo tanto, al agregar clorofila se mejora el rendimiento fotocatalítico del catalizador TW, degradando de forma más eficiente la molécula del colorante RhB y logrando una mineralización más alta. Esto posiblemente se deba a que la clorofila proporciona electrones extra durante el proceso fotocatalítico los cuales son generados luego de absorber luz UV-VIS [90].



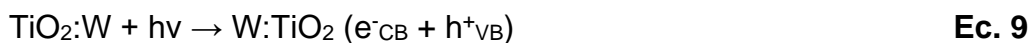
**Figura 22.** Comparación de los espectros FTIR antes y después de remover RhB: a) utilizando TW/Bcap y b) TW+Chl/Bcap.

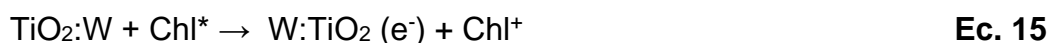
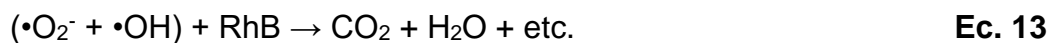


**Figura 23.** Valores de remoción TOC obtenidos con los diferentes sistemas fotocatalíticos luego de la remoción del colorante RhB.

### 3.4.4. Mecanismos de degradación de RhB y determinación de especies oxidantes mediante el uso de agentes de sacrificio

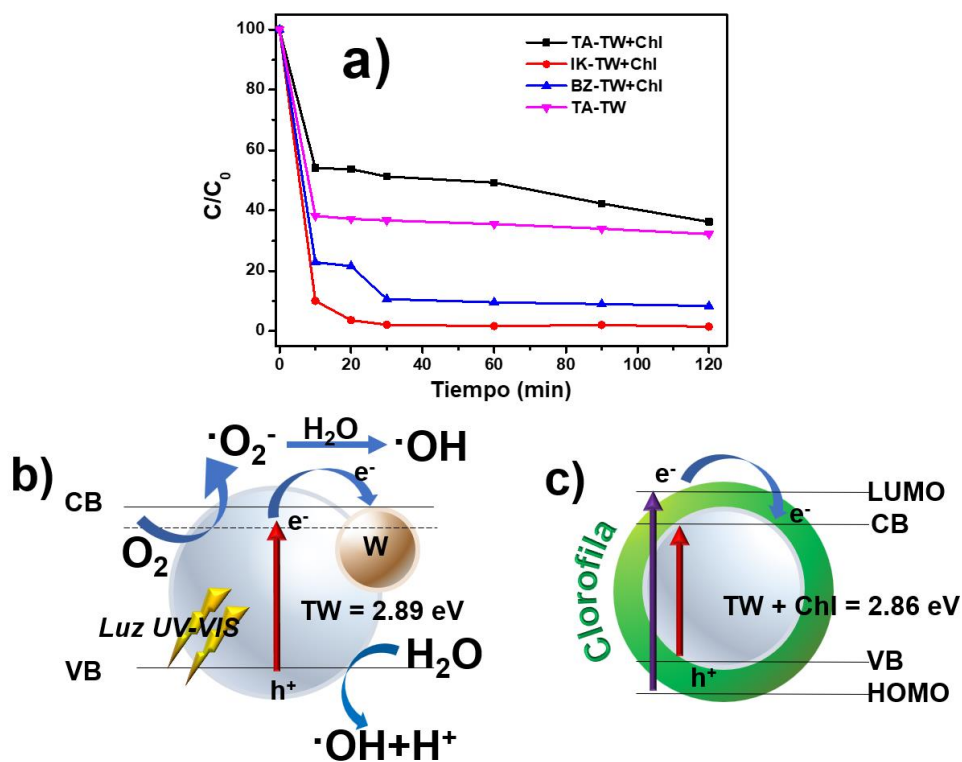
Las especies reactivas de oxígeno involucradas en la fotodegradación del colorante RhB durante el proceso fotocatalítico utilizando los catalizadores TW y TW+Chl fueron identificadas mediante una serie de experimentos. Se emplearon ácido tereftálico (TA), benzoquinona (BZ) y yoduro de potasio (KI) como agentes de sacrificio para los radicales hidroxilo, superóxido y huecos, respectivamente. Los resultados obtenidos (ver **Figura 24a**) se muestran como curvas C/C<sub>0</sub> contra tiempo y señalan que la degradación de RhB luego de 120 minutos de irradiación UV-VIS incremento cuando se añadieron los agentes de sacrificio en el siguiente orden TA>BZ>KI. Por lo tanto, los radicales hidroxilo (•OH) fueron las principales especies oxidantes producidas durante la degradación fotocatalítica del colorante RhB cuando los polvos TW+Chl fue el catalizador, mientras que los radicales •O<sub>2</sub><sup>-</sup> y los huecos h<sup>+</sup> se generaron en menor cantidad. Cuando se hizo el experimento con TA y TW como catalizador se produjo una mayor degradación de RhB en comparación con el catalizador TW+Chl. Este resultado indica que la producción de radicales •OH por el catalizador TW+Chl es mayor debido a la presencia de la clorofila, lo que en consecuencia genera una mayor degradación del contaminante. Tomando en consideración los resultados obtenidos, se propusieron las siguientes reacciones para explicar el proceso fotocatalítico de degradación del colorante RhB.





Las **Figuras 24b** y **24c** esquematizan los posibles mecanismos para la generación de las agentes reactivos de oxígeno al utilizar los fotocatalizadores TW y TW+Chl. En primera instancia, cuando el catalizador TW es expuesto a luz UV-VIS, se fotogeneran pares electrón-hueco( $e^-$  y  $h^+$ ) en la banda de conducción (CB) y en la banda de valencia (VB) del  $\text{TiO}_2$ , como lo señala la Ecuación 9 y se esquematiza en la **Figura 24b**. A partir de este momento, las cargas fotogeneradas ( $e^-$  y  $h^+$ ) pueden interactuar con los elementos presentes en el agua contaminada en especial el oxígeno disuelto ( $\text{O}_{2\text{Aq}}$ ) y las moléculas del agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para formar diferentes especies oxidantes ( $\bullet\text{OH}$  y  $\bullet\text{O}_2^-$ ), ver Ecuaciones 10-12 y estos agentes oxidantes reaccionaran con la molécula del colorante RhB, generando así su degradación y posible mineralización, como se señala en la Ecuación 13. Además, es importante mencionar que el tungsteno dopante en el catalizador  $\text{TiO}_2:\text{W}$  actúa como centro capturador de los electrones fotogenerados por el  $\text{TiO}_2$ , retardando la recombinación de las cargas y conduciendo a la formación de más radicales hidroxilo [99]. El mecanismo de fotodegradación del colorante RhB es un poco diferente cuando se utiliza al catalizador TW+Chl. En este caso al ser iluminado con luz UV-VIS la clorofila absorbe la luz y los electrones ubicados en el nivel HOMO son excitados logrando pasar al nivel LUMO [85, 90], como se esquematiza con la flecha morada en la **Figura 24c**. En este momento las moléculas de Chl se encuentran en un estado de excitación ( $\text{Chl}^*$ ) como se indica, en la Ecuación 14,

luego estos electrones migran del nivel LUMO de la clorofila hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , dejando moléculas  $\text{Chl}^+$  (ver la Ecuación 15). Estas moléculas positivamente cargadas pueden atraer electrostáticamente a las moléculas de RhB que se encuentran cargadas negativamente cuando están en un pH neutro, favoreciendo así la adsorción de RhB en la clorofila [96]. Entonces, los electrones extras proporcionados por las moléculas de clorofila rápidamente viajan hacia el  $\text{TiO}_2$  para reaccionar con las moléculas de agua y generar agentes oxidantes. Finalmente, al igual que con el catalizador TW en este punto ocurren las reacciones descritas en las Ecuaciones 10-13, logrando la degradación y mineralización del contaminante.



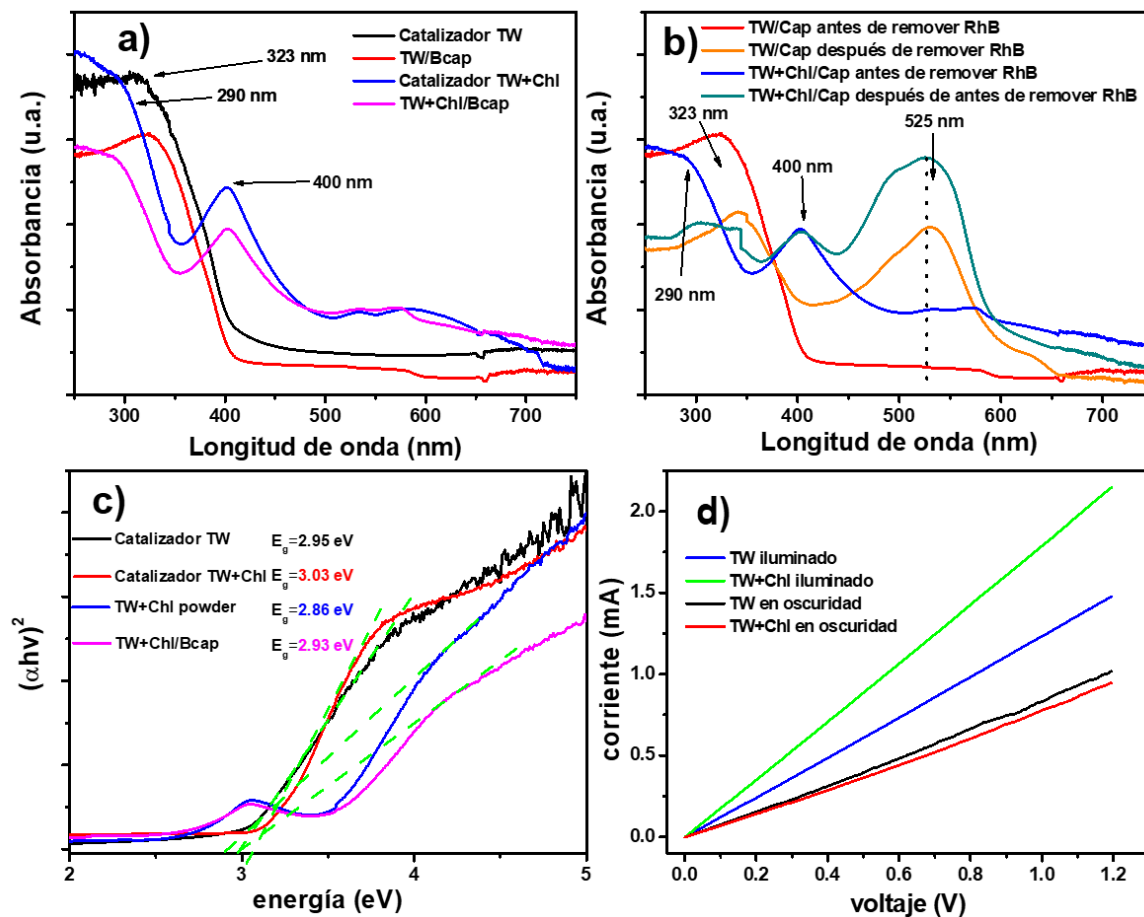
**Figura 24.** a) Curvas  $C/C_0$  en función del tiempo para los fotocatalizadores TW y TW+Chl; b) y c) son representaciones esquemáticas de los mecanismos de generación de especies reactivas de oxígeno formadas durante el proceso de fotodegradación de RhB.

Finalmente, para entender porque el catalizador TW+Chl y el composito TW+Chl/Bcap tuvieron mejor desempeño para degradar RhB que las muestras con catalizador sin clorofila, se analizó su absorbancia empleando un equipo UV-VIS-NIR Cary 5000. Las muestras con clorofila mostraron una absorción de luz desde la región UV que se extiende hasta la región visible, **Figura 25a**. El catalizador TW absorbe luz preferentemente en la región UV, y el borde de absorción se localiza a 323 nm, valor que concuerda con lo reportado en la literatura [100]. Al comparar la absorción el composito TW/Bcap este exhibió un absorbancia similar a la del polvo TW, pero su espectro tiene una menor intensidad en comparación con el espectro TW. Por otra parte los espectros UV-VIS de las muestras con clorofila muestran dos bandas principales de absorción, la primera se localiza a los 290 nm y está asociada con la absorbancia del TiO<sub>2</sub>, y la segunda banda está localizada a los 400 nm y se extiende hasta los 700 nm, la cual corresponde a la clorofila [101]. Si comparamos el espectro del catalizador TW solo y con clorofila, es posible observar un incremento en la absorbancia en toda la región visible desde los 400 nm hasta los 800 nm en el catalizador TW+Chl. Este incremento en la absorción de luz corresponde a la fotosensibilización generada por la clorofila [102]. Por lo tanto, la presencia de clorofila mejora la absorción de luz en la región visible, lo que a su vez promueve la fotogeneración de más pares electrón-hueco en comparación del catalizador sin clorofila. Por esta razón, el catalizador TW con clorofila produce una mayor degradación de RhB. Adicionalmente, el análisis UV-VIS fue utilizado para corroborar la presencia de RhB en los compositos Bcap luego de ser utilizados para degradar RhB. Como se observa en la **Figura 25b** los espectros de los compositos utilizados para remover RhB, presentan una nueva banda muy pronunciada



centrada a 525 nm la cual corresponde con la banda de absorción de RhB particularmente a la de sus anillos cromóforos [103]. Al comparar la intensidad de los espectros de los compositos TW/Bcap y TW+Chl/Bcap, la intensidad de la banda asociada a RhB en el composito con clorofila es mayor. Este hecho, indica que en la clorofila se absorben más moléculas del contaminante, confirmando que la clorofila mejora la remoción de RhB por adsorción física en comparación con el composito TW/Bcap. Igualmente, los espectros UV-VIS de las muestras fueron utilizados para calcular sus brechas energéticas o banda prohibida. Esta información fue procesada para elaborar las gráficas de Tauc empleando el método reportado por Gupta, Ghaffari, Bae and Kim [104] . Como se muestra en la **Figura 25c**, los valores de las bandas prohibidas del catalizador TW, del composito TW/Bcap, catalizador TW+Chl y composito TW+Chl/Bcap fueron de 2.86, 2.91, 2.95 y 3.03 eV, respectivamente. Las muestras con Chl presentaron una reducción de la banda prohibida en comparación a las muestras sin clorofila. Esta reducción en la banda prohibida es el efecto de añadir el recubrimiento de clorofila, que a su vez permite una mayor conductividad de electrones y mejora la remoción de contaminantes. Por último, para comprobar la mayor capacidad del catalizador TW+Chl para fotogenerar electrones se hizo un análisis de corriente contra voltaje. Para llevar a cabo este proceso, se preparó una pasta con los catalizadores TW y TW+Chl, la cual fue depositada sobre un sustrato de vidrio recubierto con un óxido conductor, en este caso, se utilizó ITO. A través de la técnica de recubrimiento Dr. Blade, se aplicó la pasta de catalizadores sobre el vidrio, creando así dos electrodos. Estos electrodos se utilizaron para obtener las curvas de corriente versus voltaje (I-V) en condiciones de oscuridad y bajo iluminación UV-VIS. Las curvas I-V obtenidas,

se muestran en la **Figura 25d**. Bajo condiciones de oscuridad, las partículas TW exhibieron una corriente máxima de 1 mA a 1.2 V. Sin embargo, al exponerlas a la luz UV-VIS, la corriente experimentó un aumento, alcanzando los 1.46 mA al aplicar el mismo voltaje. Esto significa que la corriente aumento 0.46 mA (comparando las curvas negra y azul). En el caso de las partículas TW+Chl, la corriente incrementa 1.2 mA luego de ser iluminada con luz UV-VIS (ver curvas roja y verde en **Figura 25d**). De esta forma se observa, que la clorofila mejora en casi 2.6 veces la generación de cargas en el catalizador TW y esto se deba probablemente a que la clorofila mejora la absorción de luz visible como se demostró con el análisis UV-VIS (ver **Figura 25a**). Por lo tanto, una mayor generación de fotocorriente favorece a una mayor generación de agentes oxidantes, por lo que el catalizador con clorofila es mejor para fotodegrada al contaminante RhB.



**Figura 25.** a) y b) Espectros de absorción de los fotocatalizadores y composites fotocatalíticos Bcap estudiados en es este trabajo, c) Grafica Tauc los fotocatalizadores y composites fotocatalíticos Bcap estudiados en es este trabajo y d) Curvas I-V de los catalizadores en condiciones de oscuridad y con exposición a luz UV-VIS.

## Conclusiones

En términos generales, se ha evidenciado que la fijación de fotocatalizadores en sustratos plásticos reciclados, tales como bolsas de plástico, cubiertos de poliestireno (PS) y tapas de botellas, constituye una estrategia eficaz para la eliminación de microcontaminantes del agua mediante la técnica de fotocatálisis. Los compositos fotocatalíticos desarrollados en este estudio ofrecen ventajas significativas en comparación con los métodos convencionales de purificación por fotocatálisis, entre las cuales se destacan: 1) facilidad en el manejo y la recuperación de los catalizadores después de la limpieza y 2) capacidad de degradar contaminantes utilizando fuentes de luz en el rango UV-VIS. Además, se ha presentado una metodología de elaboración sencilla que posibilita la reproducibilidad y el escalamiento de estos compositos.

De forma específica los compositos RPS-CuST y RBag-CuST mostraron altos porcentajes de degradación del contaminante 4-clorofenol del 89% y 100%, respectivamente. Estos compositos demostraron su capacidad para de eliminar dicho contaminante en ambientes con diferentes pH, tanto ácido como alcalino, emulando las condiciones de algunos afluentes. Se evidenció que la degradación principal del contaminante 4-CP se llevó a cabo principalmente por la acción de los radicales hidroxilo y con menor contribución por la de los radicales  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\text{h}^+$ . Los sustratos plásticos empleados en estos compositos fotocatalíticos desempeñaron un papel sinérgico en la degradación del contaminante, cumpliendo no solo funciones de soporte, sino también mejorando la absorción de luz y actuando como

centros atrapadores de carga para retardar la recombinación del par electrón-hueco, lo que, a su vez, potenció la eficiencia en la degradación del contaminante 4-CP.

Los composites hechos con tapas de botellas de plástico (Bcap) lograron una eficiente remoción de hasta un 95% del colorante rodamina B al emplear fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{:W}$ . Al embeber a este catalizador con clorofila, se observó una completa eliminación de este colorante luego de 2 horas de procesos fotocatalíticos de limpieza bajo luz UV-VIS. Los agentes oxidantes responsables de la degradación de RhB fueron los huecos, radicales super oxido y, principalmente los radicales hidroxilo. Ambientes con pH ácidos y alcalinos redujeron la eficiencia de remoción de RhB en un 3% y 7%, respectivamente. Este fenómeno probablemente ocurrió a procesos de repulsión electrostática entre las moléculas RhB y de las partículas fotocatalíticas ocasionados por los diferentes ambientes con pH diferente a 7. Se demostró que embeber a las partículas de TW con clorofila es una excelente estrategia que mejora la absorción de luz en la región visible (400-800 nm), aumenta la generación de electrones, lo que, a su vez, permite la formación de más agentes oxidantes y una fotodegradación más eficiente del colorante. La clorofila también favoreció la remoción del colorante RhB por adsorción física y mejoró el contacto de las moléculas RhB con los agentes oxidantes, mejorando finalmente su degradación. Finalmente, este trabajo ofrece una novedosa solución de dos problemáticas ambientales significativas: la contaminación del agua causada por microcontaminantes orgánicos, como pesticidas y colorantes, y una alternativa para el manejo de residuos plásticos que impactan negativamente en el medio ambiente.

## **Perspectivas**

Las perspectivas para trabajos futuros de manera general incluyen la utilización de diferentes técnicas que permitan identificar con mayor precisión los mecanismos de degradación de los contaminantes orgánicos, entre las cuales se incluye la utilización de cromatografía líquida o de gases con la cual es posible identificar la formación de subproductos durante el proceso de degradación fotocatalítica y de esta forma proponer con más exactitud la degradación de los contaminantes. Además, para conocer con exactitud la carga de los catalizadores bajo diferentes condiciones de pH inicial y de esta forma elucidar su interacción electrostática con los contaminantes es adecuado incluir análisis de potencial Z. Finalmente, conducir estudios de degradación de diferentes contaminantes (productos de cuidado personal, microplásticos, fármacos, entre otros) bajo irradiación solar y de afluentes reales son estudios que pueden proporcionar información útil y valiosa para generar alternativas que ayuden a solucionar el problema de la contaminación del agua y la escasez de este líquido vital.

## Referencias

- [1] C. He, Z. Liu, J. Wu, X. Pan, Z. Fang, J. Li, B.A. Bryan, Future global urban water scarcity and potential solutions, *Nature Communications*, 12 (2021) 4667.
- [2] E. Valadez-Renteria, V. Rodriguez-Gonzalez, C. Gomez-Solis, A. Mtz-Enriquez, J. Oliva, Wasted scrub pad functionalized with graphene and porous BiFeO<sub>3</sub> microparticles for the desalination/decontamination of water by solar evaporation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 266 (2024) 112650.
- [3] T. Oki, R.E. Quiocho, Economically challenged and water scarce: identification of global populations most vulnerable to water crises, *International Journal of Water Resources Development*, 36 (2020) 416-428.
- [4] E. Valadez-Renteria, J. Oliva, V. Rodriguez-Gonzalez, Photocatalytic Materials immobilized on Recycled supports and their Role in the Degradation of Water Contaminants: A timely Review, *Science of The Total Environment*, 807 (2022) 150820.
- [5] M.A. Hassaan, A. El Nemr, A. Hassaan, Health and environmental impacts of dyes: mini review, *American Journal of Environmental Science and Engineering*, 1 (2017) 64-67.
- [6] S. El Harfi, A. El Harfi, Classifications, properties and applications of textile dyes: A review, *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, 3 (2017) 00000-00003 N° 00003 (02017) 00311-00320.
- [7] N. Chaukura, W. Gwenzi, N. Tavengwa, M.M. Manyuchi, Biosorbents for the removal of synthetic organics and emerging pollutants: opportunities and challenges for developing countries, *Environmental Development*, 19 (2016) 84-89.
- [8] S. Gita, A. Hussan, T. Choudhury, Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment, *Environ. Ecol*, 35 (2017) 2349-2353.
- [9] A.M. Silva, C.G. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, Ce-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of chlorophenol, *Catalysis Today*, 144 (2009) 13-18.
- [10] P. Wongwisate, S. Chavadej, E. Gulari, T. Sreethawong, P. Rangsunvigit, Effects of monometallic and bimetallic Au–Ag supported on sol–gel TiO<sub>2</sub> on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its intermediates, *Desalination*, 272 (2011) 154-163.
- [11] A. Shojaie, M. Fattahi, S. Jorfi, B. Ghasemi, Hydrothermal synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub>-Ag nano-sphere for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP): investigating the effect of hydrothermal temperature and time as well as calcination temperature, *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (2017) 4564-4572.
- [12] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, R. Natividad, W and Mo doped TiO<sub>2</sub>: synthesis, characterization and photocatalytic activity, *Fuel*, 198 (2017) 31-41.
- [13] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environmental pollution*, 252 (2019) 352-365.
- [14] B. Lellis, C.Z. Fávoro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation*, 3 (2019) 275-290.

- [15] T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H.H. Ngo, W. Guo, H.Y. Ng, M.J. Taherzadeh, A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater, *Bioengineered*, 12 (2021) 70-87.
- [16] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the total environment*, 473 (2014) 619-641.
- [17] J. Margot, L. Rossi, D.A. Barry, C. Holliger, A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2 (2015) 457-487.
- [18] S. Biniak, M. Pakuła, A. Świątkowski, K. Kuśmierk, G. Trykowski, Electro-oxidation of chlorophenols on powdered carbon electrodes of different porosity, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114 (2015) 369-383.
- [19] Y. Jiang, R. Nanqi, C. Xun, W. Di, Q. Liyan, L. Sen, Biodegradation of phenol and 4-chlorophenol by the mutant strain CTM 2, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 796-800.
- [20] J.A. Garrido-Cardenas, B. Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F. Manzano-Agugliaro, Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (2020) 170.
- [21] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12 (2019) 100255.
- [22] S.G. Babu, P. Karthik, M.C. John, S.K. Lakhera, M. Ashokkumar, J. Khim, B. Neppolian, Synergistic effect of sono-photocatalytic process for the degradation of organic pollutants using CuO-TiO<sub>2</sub>/rGO, *Ultrasonics sonochemistry*, 50 (2019) 218-223.
- [23] T.T.T. Dang, S. Le, D. Channei, W. Khanitchaidecha, A. Nakaruk, Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process, *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2016) 5961-5974.
- [24] X. Li, J. Xie, C. Jiang, J. Yu, P. Zhang, Review on design and evaluation of environmental photocatalysts, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12 (2018) 1-32.
- [25] R. Li, T. Li, Q. Zhou, Impact of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) modification on its application to pollution treatment—a review, *Catalysts*, 10 (2020) 804.
- [26] K.P. Gopinath, N.V. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, G. Rangarajan, Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review, *Journal of Environmental Management*, 270 (2020) 110906.
- [27] S.-Y. Lee, S.-J. Park, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 19 (2013) 1761-1769.
- [28] M. Humayun, F. Raziq, A. Khan, W. Luo, Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: a critical review, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11 (2018) 86-102.
- [29] S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, N. Gohar, Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active, *Journal of hazardous materials*, 170 (2009) 560-569.



- [30] O. Ibukun, P.E. Evans, P.A. Dowben, H.K. Jeong, Titanium dioxide-molybdenum disulfide for photocatalytic degradation of methylene blue, *Chemical Physics*, 525 (2019) 110419.
- [31] P. Arora, A. Fermah, J.K. Rajput, H. Singh, J. Badhan, Efficient solar light-driven degradation of Congo red with novel Cu-loaded  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  nanoparticles, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 19546-19560.
- [32] L. Bai, S. Wang, Z. Wang, E. Hong, Y. Wang, C. Xia, B. Wang, Kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of methyl orange in water by mesoporous Nd-TiO<sub>2</sub>-SBA-15 nanocatalyst, *Environmental Pollution*, 248 (2019) 516-525.
- [33] R. Najjar, M. Shokri, S. Farsadi, Preparation of Pd-doped nano-TiO<sub>2</sub> in microemulsion and their application in photodegradation of CI Acid Yellow 23, *Desalination and Water Treatment*, 54 (2015) 2581-2591.
- [34] N. Khalid, U. Mazia, M. Tahir, N. Niaz, M.A. Javid, Photocatalytic degradation of RhB from an aqueous solution using  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{N-TiO}_2$  heterostructure, *Journal of Molecular Liquids*, 313 (2020) 113522.
- [35] A. Haghightzadeh, Comparative analysis on optical and photocatalytic properties of chlorophyll/curcumin-sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for phenol degradation, *Bulletin of Materials Science*, 43 (2020) 1-15.
- [36] Y. Lu, Y. Zhang, J. Zhang, Y. Shi, Z. Li, Z. Feng, C. Li, In situ loading of CuS nanoflowers on rutile TiO<sub>2</sub> surface and their improved photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 370 (2016) 312-319.
- [37] C.J. Rhodes, Plastic pollution and potential solutions, *Science progress*, 101 (2018) 207-260.
- [38] K. Bucci, M. Tulio, C. Rochman, What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta-analysis and systematic review, *Ecological Applications*, 30 (2020) e02044.
- [39] M. Eriksen, L.C. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, J. Reisser, Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea, *PloS one*, 9 (2014) e111913.
- [40] M.A. Blesa, M.I. Litter, Low-cost TiO<sub>2</sub> photocatalytic technology for water potabilization in plastic bottles for isolated regions. , *Journal of Solar Energy Engineering*, 129 (2007) 119.
- [41] S. Das, H. Mahalingam, Dye degradation studies using immobilized pristine and waste polystyrene-TiO<sub>2</sub>/rGO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite photocatalytic film in a novel airlift reactor under solar light, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 103289.
- [42] D.M. El-Mekkawi, N. Nady, N.A. Abdelwahab, W.A. Mohamed, M.S.A. Abdel-Mottaleb, Flexible bench-scale recirculating flow CPC photoreactor for solar photocatalytic degradation of methylene blue using removable TiO<sub>2</sub> immobilized on PET sheets, *International Journal of Photoenergy*, 2016 (2016) 1-9.
- [43] D.M. EL-Mekkawi, N.A. Abdelwahab, W.A. Mohamed, N.A. Taha, M. Abdel-Mottaleb, Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO<sub>2</sub> supports, *Journal of Cleaner Production*, 249 (2020) 119430.

- [44] A.L. de Barros, A.A.Q. Domingos, P.B.A. Fachine, D. de Keukeleire, R.F. do Nascimento, PET as a support material for TiO<sub>2</sub> in advanced oxidation processes, *Journal of applied polymer science*, 131 (2014) 1-9.
- [45] N. Malesic-Eleftheriadou, E.N. Evgenidou, G.Z. Kyzas, D.N. Bikiaris, D.A. Lambropoulou, Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly (ethylene terephthalate)-TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Chemosphere*, 234 (2019) 746-755.
- [46] M. Sevastaki, M.P. Sucheia, G. Kenanakis, 3D Printed Fully Recycled TiO<sub>2</sub>-Polystyrene Nanocomposite Photocatalysts for Use against Drug Residues, *Nanomaterials*, 10 (2020) 2144.
- [47] J.I.C. Penagos, Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), *Elementos*, 3 (2013) 133-146.
- [48] A. Abdullah, A. Mohammed, Scanning electron microscopy (SEM): A review, in: *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics-HERVEX November, 2019*, pp. 7-9.
- [49] A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-ray diffraction: instrumentation and applications, *Critical reviews in analytical chemistry*, 45 (2015) 289-299.
- [50] M.H. Engelhard, T.C. Droubay, Y. Du, X-ray photoelectron spectroscopy applications, in, *Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States ...*, 2017.
- [51] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, UV-Vis spectroscopy, *Physical sciences reviews*, 4 (2018) 20180008.
- [52] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynthesis research*, 101 (2009) 157-170.
- [53] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale*, 10 (2018) 12871-12934.
- [54] I. Bisutti, I. Hilke, M. Raessler, Determination of total organic carbon—an overview of current methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2004) 716-726.
- [55] R.B. Anjaneyulu, B.S. Mohan, G.P. Naidu, R. Muralikrishna, Visible light enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ternary nanocomposite, MoO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6 (2018) 183-195.
- [56] W. Li, D. Kong, X. Cui, D. Du, T. Yan, J. You, Hydrothermal synthesis of Ca<sub>3</sub>Bi<sub>8</sub>O<sub>15</sub> rods and their visible light photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin*, 51 (2014) 69-73.
- [57] H. Liang, S. Liu, H. Zhang, X. Wang, J. Wang, New insight into the selective photocatalytic oxidation of RhB through a strategy of modulating radical generation, *RSC advances*, 8 (2018) 13625-13634.
- [58] Y. Wang, L. Li, X. Huang, Q. Li, G. Li, New insights into fluorinated TiO<sub>2</sub> (brookite, anatase and rutile) nanoparticles as efficient photocatalytic redox catalysts, *RSC advances*, 5 (2015) 34302-34313.
- [59] S. Riyaz, A. Parveen, A. Azam, Microstructural and optical properties of CuS nanoparticles prepared by sol-gel route, *Perspectives in Science*, 8 (2016) 632-635.

- [60] D. Wankasi, E. Dikio, Comparative study of polystyrene and polymethylmethacrylate wastes as adsorbents for sorption of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution, *Asian J Chem*, 24 (2014) 8295-8302.
- [61] J.-H. Lin, Y.-J. Pan, C.-F. Liu, C.-L. Huang, C.-T. Hsieh, C.-K. Chen, Z.-I. Lin, C.-W. Lou, Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends, *Materials*, 8 (2015) 8850-8859.
- [62] M. Sarkar, K. Dana, S. Ghatak, A. Banerjee, Polypropylene-clay composite prepared from Indian bentonite, *Bulletin of Materials Science*, 31 (2008) 23-28.
- [63] N.C. Martins, J. Ângelo, A.V. Girão, T. Trindade, L. Andrade, A. Mendes, N-doped carbon quantum dots/ $TiO_2$  composite with improved photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 67-74.
- [64] Y. Wang, F. Jiang, J. Chen, X. Sun, T. Xian, H. Yang, In situ construction of CNT/CuS hybrids and their application in photodegradation for removing organic dyes, *Nanomaterials*, 10 (2020) 178.
- [65] H. Lobo, J.V. Bonilla, *Handbook of plastics analysis*, Crc Press, 2003.
- [66] R.-A. Doong, C.-H. Chen, R. Maithreepala, S.-M. Chang, The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions, *Water research*, 35 (2001) 2873-2880.
- [67] J. González-Juárez, J. Jiménez-Becerril, H. Carrasco-Ábrego, Influence of pH on the degradation 4-chlorophenol by gamma radiocatalysis using  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$ , *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 275 (2008) 257-260.
- [68] N. Graham, C.-c. Jiang, X.-Z. Li, J.-Q. Jiang, J. Ma, The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate, *Chemosphere*, 56 (2004) 949-956.
- [69] A. Damokhi, S. Yousefinejad, S. Jafari, E. Soleimani, F. Dehghani, Deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with HPLC and central composite design for biological monitoring of hippuric acid and methyl hippuric acid in urine, *Journal of Molecular Liquids*, 386 (2023) 122506.
- [70] G. Hou, Z. Cheng, L. Kang, X. Xu, F. Zhang, H. Yang, Controllable synthesis of CuS decorated  $TiO_2$  nanofibers for enhanced photocatalysis, *CrystEngComm*, 17 (2015) 5496-5501.
- [71] N.A. Barakat, E. Ahmed, M.T. Amen, M.A. Abdelkareem, A. Farghali, N-doped Ni/C/ $TiO_2$  nanocomposite as effective photocatalyst for water splitting, *Materials Letters*, 210 (2018) 317-320.
- [72] J. Li, T. Jiu, G.-H. Tao, G. Wang, C. Sun, P. Li, J. Fang, L. He, Manipulating surface ligands of Copper Sulfide nanocrystals: Synthesis, characterization, and application to organic solar cells, *Journal of Colloid and interface Science*, 419 (2014) 142-147.
- [73] L. Gao, J. Du, T. Ma, Cysteine-assisted synthesis of CuS- $TiO_2$  composites with enhanced photocatalytic activity, *Ceramics International*, 43 (2017) 9559-9563.
- [74] Q. Liu, F. Wang, H. Lin, Y. Xie, N. Tong, J. Lin, X. Zhang, Z. Zhang, X. Wang, Surface oxygen vacancy and defect engineering of  $WO_3$  for improved visible light photocatalytic performance, *Catalysis Science & Technology*, 8 (2018) 4399-4406.
- [75] Y. Yang, Y. Wang, S. Yin, Oxygen vacancies confined in  $SnO_2$  nanoparticles for desirable electronic structure and enhanced visible light photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 420 (2017) 399-406.

- [76] A. Marin, C.P. Lungu, C. Porosnicu, Influence of gaseous environments on beryllium–tungsten and tungsten surfaces investigated by XPS, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35 (2017) 021403.
- [77] K.M. McCreary, A.T. Hanbicki, G.G. Jernigan, J.C. Culbertson, B.T. Jonker, Synthesis of large-area WS<sub>2</sub> monolayers with exceptional photoluminescence, *Scientific reports*, 6 (2016) 1-7.
- [78] A.A. Alsaygh, J. Al-hamidi, F.D. Alsewailem, I.M. Al-Najjar, V.L. Kuznetsov, Characterization of polyethylene synthesized by zirconium single site catalysts, *Applied Petrochemical Research*, 4 (2014) 79-84.
- [79] H. Xu, G. Li, G. Zhu, K. Zhu, S. Jin, Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO<sub>2</sub> heterojunction nanoflowers, *Catalysis Communications*, 62 (2015) 52-56.
- [80] D.S. Che Halin, A.W. Azhari, Synthesis of chlorophyll thin film from noni leaves via dip coating process, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2016, pp. 142-145.
- [81] A.E.S. Márquez, D.A. Lerner, G. Fetter, P. Bosch, D. Tichit, E. Palomares, Preparation of layered double hydroxide/chlorophyll a hybrid nano-antennae: a key step, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 10521-10528.
- [82] B. Micó-Vicent, E. Perales Romero, J. Jordán-Núñez, V. Viqueira, Halloysite and Laponite Hybrid Pigments Synthesis with Copper Chlorophyll, *Applied Sciences*, 11 (2021) 5568.
- [83] J. Gulmine, P. Janissek, H. Heise, L. Akcelrud, Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer testing*, 21 (2002) 557-563.
- [84] C. Wang, Y. Wang, Y. Dang, Q. Jiao, H. Li, Q. Wu, Y. Zhao, Synthesis of a novel titanium complex catalyst and its catalytic performance for olefin polymerization, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88 (2015) 1723-1727.
- [85] V. Soltaninejad, A. Maleki, A green, and eco-friendly bionanocomposite film (poly (vinyl alcohol)/TiO<sub>2</sub>/chitosan/chlorophyll) by photocatalytic ability, and antibacterial activity under visible-light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 404 (2021) 112906.
- [86] H. Yang, Y. Yang, L. Jiang, Y. Wang, Y. Chen, J. He, W. Wang, J. Wang, Photocatalytic reduction of Cr (VI) within mesoporous TiO<sub>2</sub> templated and confined with chlorophyll, *Nano Select*, 1 (2021) 1-7.
- [87] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, N. Shanmugam, Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles–Synthesized via sol–gel route, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117 (2014) 622-629.
- [88] H. Chang, M.-J. Kao, T.-L. Chen, C.-H. Chen, K.-C. Cho, X.-R. Lai, Characterization of natural dye extracted from wormwood and purple cabbage for dye-sensitized solar cells, *International Journal of Photoenergy*, 2013 (2013) 1-8.
- [89] H. Darmokoesoemo, A.R. Fidyayanti, H. Setyawati, H.S. Kusuma, Synthesis of complex compounds Ni (II)-chlorophyll as dye sensitizer in dye sensitizer solar cell (DSSC), *Korean Chemical Engineering Research*, 55 (2017) 19-26.
- [90] V. Soltaninejad, M.R. Ahghari, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, Bifunctional PVA/ZnO/AgI/Chlorophyll Nanocomposite Film: Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Pollutants and Antimicrobial Property under Visible-Light Irradiation, *Langmuir*, 37 (2021) 4700-4713.

- [91] H. Luo, J. Guo, T. Shen, H. Zhou, J. Liang, S. Yuan, Study on the catalytic performance of LaMnO<sub>3</sub> for the RhB degradation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 109 (2020) 15-25.
- [92] X. Ding, L. Gutierrez, J.-P. Croue, M. Li, L. Wang, Y. Wang, Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison, *Chemosphere*, 253 (2020) 126655.
- [93] E. Wierzbicka, K. Kuśmierk, A. Świątkowski, I. Legocka, Efficient rhodamine b dye removal from water by acid-and organo-modified halloysites, *Minerals*, 12 (2022) 350.
- [94] J. Gong, C. Yang, W. Pu, J. Zhang, Liquid phase deposition of tungsten doped TiO<sub>2</sub> films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate, *Chemical Engineering Journal*, 167 (2011) 190-197.
- [95] K. Petrou, E. Belgio, A.V. Ruban, pH sensitivity of chlorophyll fluorescence quenching is determined by the detergent/protein ratio and the state of LHCII aggregation, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1837 (2014) 1533-1539.
- [96] J.Y. Chin, L.M. Chng, S.S. Leong, S.P. Yeap, N.H.M. Yasin, P.Y. Toh, Removal of synthetic Dye by *Chlorella vulgaris* microalgae as natural adsorbent, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45 (2020) 7385-7395.
- [97] W. Kang, Y. Gao, X. Tang, C. Cao, L. Hu, H. Yang, Polymer concentration detection method based on fluorescent polymer to evaluate its retention and percolation, *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (2019) 47468.
- [98] S. Rajalakshmi, S. Pitchaimuthu, N. Kannan, P. Velusamy, Enhanced photocatalytic activity of metal oxides/ $\beta$ -cyclodextrin nanocomposites for decoloration of Rhodamine B dye under solar light irradiation, *Applied Water Science*, 7 (2017) 115-127.
- [99] J. Tian, Q. Shao, J. Zhao, D. Pan, M. Dong, C. Jia, T. Ding, T. Wu, Z. Guo, Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B, *Journal of colloid and interface science*, 541 (2019) 18-29.
- [100] K. Huang, L. Chen, M. Liao, J. Xiong, The photocatalytic inactivation effect of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites on leukemic HL60 cells-based photodynamic therapy, *International Journal of Photoenergy*, 2012 (2012) 1-8.
- [101] A. Lim, N. Haji Manaf, K. Tennakoon, R. Chandrakanthi, L.B.L. Lim, J. Bandara, P. Ekanayake, Higher performance of DSSC with dyes from *Cladophora* sp. as mixed cosensitizer through synergistic effect, *Journal of Biophysics*, 2015 (2015) 1-8.
- [102] R.D. Sandiningtyas, V. Suendo, Isolation of chlorophyll a from spinach and its modification using Fe<sup>2+</sup> in photostability study, in: *Proceedings of the Third International Conference on Mathematics and Natural Sciences*, 2010, pp. 859-873.
- [103] Q.W. Cao, Y.F. Zheng, H.Y. Yin, X.C. Song, A novel AgI/AgIO<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic activity for organic dye removal, *Journal of Materials Science*, 51 (2016) 4559-4565.
- [104] N.K. Gupta, Y. Ghaffari, J. Bae, K.S. Kim, Synthesis of coral-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for dye degradation at neutral pH, *Journal of Molecular Liquids*, 301 (2020) 112473.

## Anexos

### 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.

Como parte del trabajo desarrollado durante el doctorado se logra la publicación del artículo llamado “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”, en la revista *Separation and Purification Technology* en el volumen 270 y fue publicado el 24 de abril de 2021. Se adjunta el enlace DOI de la publicación (<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118821>) y la imagen de la portada de este.







Separation and Purification Technology



Volume 270, 1 September 2021, 118821



## 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](#)  , [V. Rodriguez-Gonzalez](#)  

Show more 

+ Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118821> 

[Get rights and content](#) 

**Figura 26.** Portada el artículo “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”.

## A sustainable and green chlorophyll/TiO<sub>2</sub>:W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water

De igual forma se logró la publicación de un segundo artículo bajo el nombre de “A sustainable and green chlorophyll/TiO<sub>2</sub>:W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water” en la revista *Journal of Environmental Management* en el volumen 315 y fue publicado el 28 de abril de 2022. Se adjunta el enlace DOI de la publicación (<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115204>) y la imagen de la portada de este.



Journal of Environmental Management  
Volume 315, 1 August 2022, 115204



Research article

## A sustainable and green chlorophyll/TiO<sub>2</sub>:W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water

E. Valadez-Renteria, J. Oliva  , V. Rodriguez-Gonzalez  

**Figura 27.** Portada del artículo “A sustainable and green chlorophyll/TiO<sub>2</sub>:W composite supported on recycled plastic bottle caps for the complete removal of Rhodamine B contaminant from drinking water”.

## Publicaciones hechas durante el doctorado.

La **Tabla 4** enlista todos los trabajos adicionales que se desarrollaron durante mi formación doctoral y que no son incluidos en esta tesis.

**Tabla 4.** Lista de Artículos elaborados y colaboraciones hechas durante el periodo doctoral.

No.	Información de la publicación
1	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Perez-Gonzalez, R., Gomez-Solis, C., Diaz-Torres, L. A., Encinas, A., Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). A novel and stretchable carbon-nanotube/Ni@TiO <sub>2</sub> :W photocatalytic composite for the complete removal of diclofenac drug from the drinking water. <i>Journal of Environmental Sciences</i> , 126, 575-589. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.05.028">https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.05.028</a>
2	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Oliva, J., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022). Photocatalytic materials immobilized on recycled supports and their role in the degradation of water contaminants: A timely review. <i>Science of The Total Environment</i> , 807, 150820. <a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150820">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150820</a>
3	Oliva, J., <b>Valadez-Renteria, E.,</b> Kshetri, Y. K., Encinas, A., Lee, S. W., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022). A sustainable composite of rice-paper/BaMoO <sub>4</sub> nanoparticles for the photocatalytic elimination of the recalcitrant 2,6-dichlorobenzamide (BAM) pesticide in drinking water and its mechanisms of degradation. <i>Environmental Science and Pollution Research</i> , 29(39), 59915-59929. <a href="https://doi.org/10.1007/s11356-022-19908-2">https://doi.org/10.1007/s11356-022-19908-2</a>
4	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Oliva, J., Navarro-Garcia, N. E., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022). Novel sustainable composites made of car's waste and sodium titanate for the efficient photocatalytic removal of the bromophenol blue dye: Study under solar and UV-Vis light. <i>Environmental Science and Pollution Research</i> , 29(51), 76752-76765. <a href="https://doi.org/10.1007/s11356-022-21301-y">https://doi.org/10.1007/s11356-022-21301-y</a>
5	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Oliva, J., Mtz-Enriquez, A. I., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2022). A novel floating compound based on a plastic sphere coated with tin titanate for the removal of the herbicide fomesafen. <i>Journal of Cleaner Production</i> , 379, 134882. <a href="https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134882">https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134882</a>
6	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Oliva, J., Navarro-Garcia, N., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). An eco-friendly cellulose support functionalized with tin titanate nanoparticles for the fast removal of clonazepam drug from the drinking water: adsorption mechanisms. <i>Environmental Science and Pollution Research</i> , 30(20), 58156-58168. <a href="https://doi.org/10.1007/s11356-023-26669-z">https://doi.org/10.1007/s11356-023-26669-z</a>
7	<b>Valadez-Renteria, E.,</b> Perez-Carrasco, C., Medina-Velazquez, D. Y., Rodriguez-Gonzalez, V., & Oliva, J. (2024). Efficient removal of the recalcitrant metamizole contaminant from drinking water by using a CaLaCoO <sub>9</sub> perovskite supported on



- recycled polyethylene. *Journal of Environmental Sciences*, 136, 56-67. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.09.039>
- 8 **Valadez-Renteria, E.**, Oliva, J., Padmasree, K. P., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). Enhancing the removal of the diclofenac contaminant and accelerating the desalinization of seawater by using a biodegradable fibrous support functionalized with  $\text{Sr}_{2.7}\text{Ln}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{7-\delta}$  (Ln= La or Nd) perovskites. *Chemical Engineering Journal*, 460, 141763. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141763>
  - 9 **Valadez-Renteria, E.**, Oliva, J., Padmasree, K. P., Oliva, A. I., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). Highly efficient adsorption of furosemide drug by using a  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.15}\text{Nd}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$  compound immobilized on massively wasted single use packets. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110014>
  - 10 **Valadez-Renteria, E.**, Oliva, J., Oliva, A. I., Ruiz-Gomez, M. A., Encinas, A., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2023). A solar evaporator fabricated from corncob waste for the desalination of seawater and removal of oil/herbicides from contaminated water. *Chemosphere*, 141030. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141030>
  - 11 **Valadez-Renteria, E.**, Rodriguez-Gonzalez, V., Gomez-Solis, C., Mtz-Enriquez, A. I., & Oliva, J. (2024). Wasted scrub pad functionalized with graphene and porous  $\text{BiFeO}_3$  microparticles for the desalination/decontamination of water by solar evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 266, 112650. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112650>
  - 12\* Molina, A., Oliva, A. I., Zakhidov, A., **Valadez-Renteria, E.**, Rodriguez-Gonzalez, V., Encinas, A., & Oliva, J. (2022). A highly sensitive and biodegradable  $\text{NO}_2$  sensor made with CNTs and  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}:\text{Yb}$  microparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 903, 163896. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163896>
  - 13\* Oliva, J., Valle-Garcia, L. S., Garces, L., Oliva, A. I., **Valadez-Renteria, E.**, Hernandez-Bustos, D. A., ... & Gomez-Solis, C. (2023). Using NIR irradiation and magnetic bismuth ferrite microparticles to accelerate the removal of polystyrene microparticles from the drinking water. *Journal of Environmental Management*, 345, 118784. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118784>

\*En estos artículos se colaboró proporcionando la caracterización y/o análisis de algunas muestras.