UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

Facultad de Ingeniería Mochis

Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería



“Efecto de la temperatura en la generación de vacancias de oxígeno en TiO_2 modificado con extracto de jamaica para la fotodegradación solar del azul de metileno”

TESIS

Que como requisito para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta

Misael Adolfo Castro Chávez

Director de tesis

Dr. Andrés Castro Beltrán

Codirector de tesis

Dr. Alberto Gaxiola Hernández

Los Mochis, Sinaloa, octubre de 2026

Universidad Autónoma de Sinaloa

Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso

Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International

Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd.
Universitarios
C.P. 80010 Culiacán Sin. Méx.
Tel (667) 713 78 32 y
(667) 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Andrés Castro Beltrán, cuya paciencia, experiencia y apoyo constante fueron parte esencial para la realización de este trabajo. Su orientación no solo me aportó claridad académica, sino también el impulso necesario en los momentos de incertidumbre. A mi codirector de tesis, el Dr. Alberto Gaxiola Hernández, por sus amplios conocimientos, tiempo y dedicación. Su apoyo incondicional me dio la determinación necesaria para superar los retos del camino.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo brindado económicamente por medio de la beca de maestría. A la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) por haberme aceptado en su programa de maestría y por el uso de sus instalaciones. Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Chihuahua y Monterrey, cuyo respaldo y constante colaboración resultaron fundamentales para la conclusión de esta investigación

A mis sinodales: Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán, Dra. Paulette Gómez López, Dr. Jesús Eduardo Leal Pérez y Dr. Joaquín Flores Valenzuela, por el aporte de sus conocimientos y observaciones para tener como producto esta tesis.

A mis compañeros: M.C. Jesús Alberto Camez Cota, M.C. César Eduardo Atondo Leal, Dra. Estefanía Rosario Silva Osuna, M.C. Lizbeth Yamileth Pompa Reynaga, M.C. Marco Antonio Orduño Izaguirre, por su apoyo, amistad y conocimientos brindados durante este tiempo, para la obtención de esta tesis.

A mi familia, especialmente a mis padres (María y Rosario), por su presencia y cariño incondicional que he tenido de ellos toda la vida. A mi esposa (Sandra), le agradezco infinitamente su afecto incondicional y su apoyo constante. Su fe en mí ha sido el motor que me permitió culminar esta etapa. A mis hijas (Marian, Anna y Ximena), por su paciencia, comprensión y bendiciones, y a mi hermana (Perla), por sus palabras de aliento. Sin ustedes, este logro no habría sido posible.

A todos, gracias por ser parte de este viaje.

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a toda mi familia, a mis padres:

María del Rosario Chávez Nevárez y Rosario Castro Castro, por el apoyo incondicional que he tenido siempre a lo largo de mi vida, por guiarme y motivarme a cumplir mis sueños, así como contar con su apoyo para poder realizarlos en todo momento. Gracias también por su infinito amor y por forjarme para ser la persona que ahora soy.

A mi esposa, Sandra Miranda Atienzo, por su apoyo incondicional y amor que he recibido siempre. Además, gracias por su comprensión en mis decisiones.

Y a mis hijas, Alexa Marian Castro Miranda, Anna Giselle Castro Miranda y Andrea Ximena Castro Miranda, por su cariño, paciencia y motivación que me ayudan a no perder la fe para siempre seguir adelante.

RESUMEN

El presente trabajo se enfoca en el estudio del efecto de la temperatura en la generación de vacancias de oxígeno (Vo) en el dióxido de titanio (TiO_2), empleando extracto de jamaica (*Hibiscus Sabdariffa)* para mejorar su eficiencia en la degradación fotocatalítica solar del azul de metileno (MB). Este trabajo nace debido a que el TiO_2 presenta algunas limitantes, tales como su elevado valor de banda prohibida y la rápida recombinación del par electrón-hueco, factores que reducen su eficiencia fotocatalítica solar. Como alternativa, se planteó el uso de extractos naturales ricos en compuestos bioactivos, los cuales pueden promover la disminución del band gap con la formación de Vo y optimizar las propiedades ópticas y electrónicas. El extracto se obtuvo por el método de infusión utilizando polvos de flor de jamaica y agua desionizada. Posteriormente, se sintetizaron nanopartículas (NPs) de TiO_2 utilizando $TiCl_4$ y el extracto de jamaica mediante el método sol-gel con un posterior tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C. Las muestras fueron caracterizadas por diferentes técnicas como: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, espectroscopía de UV-Vis, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por último, las propiedades fotocatalíticas fueron evaluadas mediante la degradación del MB empleando irradiación solar y luz visible. Los análisis de DRX y Raman, confirman la formación de TiO_2 con una estructura bifásica anatasa/rutilo. El análisis UV-Vis evidenció que la muestra T400 presenta una mayor reducción del band gap a 2.79 eV en comparación con el blanco. Asimismo, el XPS confirma la presencia de defectos asociados a Vo en la superficie de todas las muestras. Las imágenes TEM mostraron NPs cuasi-esférica con tamaños promedio entre 12 y 16 nm. En cuanto a la actividad fotocatalítica, la muestra T500 presenta un mejor desempeño, logrando un 100 % de degradación del MB en solo 50 minutos bajo irradiación solar. En conclusión, el uso de extracto de jamaica con un tratamiento térmico durante las síntesis del TiO_2 permite mejorar su eficiencia en la degradación fotocatalítica fotocatalítica solar del MB.

Palabras Clave: Nanopartículas de TiO_2, extracto de jamaica, fotocatálisis solar, vacancias de oxígeno, tratamiento térmico, azul de metileno.

ABSTRACT

This study focuses on investigating the effect of temperature on the generation of oxygen vacancies (Vo) in titanium dioxide (TiO_2), using hibiscus extract (Hibiscus sabdariffa) to enhance its efficiency in the solar photocatalytic degradation of methylene blue (MB). This study was motivated by the fact that TiO_2 has certain limitations, such as its high bandgap and the rapid recombination of electron-hole pairs, factors that reduce its solar photocatalytic efficiency. As an alternative, the use of natural extracts rich in bioactive compounds was proposed, as these can promote a reduction in the bandgap through the formation of Vo and optimize optical and electronic properties. The extract was obtained by the infusion method using hibiscus flower powder and deionized water. Subsequently, TiO_2 nanoparticles (NPs) were synthesized using $TiCl_4$ and the hibiscus extract via the sol-gel method, followed by heat treatment at 400, 500, and 600 °C. The samples were characterized using various techniques, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM). Finally, the photocatalytic properties were evaluated by measuring the degradation of MB using solar radiation and visible light. XRD and Raman analyses confirm the formation of TiO_2 with a biphasic anatase/rutile structure. UV-Vis analysis showed that the T400 sample exhibits a greater reduction in the bandgap to 2.79 eV compared to the blank. Likewise, XPS confirms the presence of Vo-associated defects on the surface of all samples. TEM images revealed quasi-spherical NPs with average sizes between 12 and 16 nm. In terms of photocatalytic activity, the T500 sample performed best, achieving 100% MB degradation in just 50 minutes under solar irradiation. In conclusion, the use of hibiscus extract combined with heat treatment during TiO_2 synthesis improves its efficiency in the solar-driven photocatalytic degradation of MB.

Keywords: TiO_2 nanoparticles, hibiscus extract, solar photocatalysis, oxygen vacancies, heat treatment, methylene blue.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto de la temperatura y el extracto de jamaica en la generación de vacancias de oxígeno en el TiO_2, para ser evaluado en la fotodegradación del azul de metileno mediante luz solar.

Objetivos Específicos

1. Obtener el extracto de flor de jamaica mediante el método de infusión.
2. Caracterizar el extracto por espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).
3. Sintetizar nanopartículas de TiO_2 empleando el extracto de jamaica.
4. Identificar los grupos funcionales presentes mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).
5. Evaluar la estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA).
6. Determinar la estructura cristalina de las nanopartículas mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX).
7. Confirmar la fase cristalina de las nanopartículas mediante espectroscopía Raman.
8. Determinar la energía de banda prohibida mediante espectroscopía UV-Vis.
9. Analizar el ambiente químico y las vacancias de oxígeno mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
10. Determinar la morfología y el tamaño de las nanopartículas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
11. Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas en la degradación de azul de metileno, empleando irradiación solar y una lámpara de luz visible.

ÍNDICE

Carta Repositorio Institucional i

AGRADECIMIENTOS ii

DEDICATORIA iii

RESUMEN iv

ABSTRACT v

OBJETIVOS vi

ÍNDICE vii

ÍNDICE DE TABLAS x

ÍNDICE DE FIGURAS xi

ABREVIATURAS xv

1 INTRODUCCIÓN 1

1.1 Generalidades 1

1.2 Antecedentes y estado del arte 5

2 ASPECTOS TEÓRICOS 17

2.1 Contaminación del agua 17

2.1.1 Principales fuentes de contaminación del agua 17

2.1.2 Industria textil 18

2.1.3 Azul de metileno 20

2.2 Métodos de tratamiento de agua 21

2.2.1 Tratamientos Físico-químicos 22

2.2.2 Tratamientos biológicos 23

2.2.3 Tratamientos de oxidación avanzada 23

2.2.4 Fotocatálisis 25

2.3 Semiconductores 26
2.3.1 Óxidos metálicos 27
2.3.2 Dióxido de titanio (TiO_2) 28
2.4 Defectos estructurales 29
2.4.1 Defectos puntuales (0D) 30
2.4.2 Defectos lineales (1D) 31
2.4.3 Defectos planos (2D) 31
2.4.4 Defectos volumétricos (3D) 32
2.4.5 Vacancias de oxígeno (Vo) 32
2.4.6 Oxidación asistida por reducción 33
2.5 Extractos de plantas 34
2.5.1 Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) 35
3 METODOLOGÍA 36
3.1 Material requerido 36
3.2 Infraestructura 36
3.2.1 Laboratorios y equipos 36
3.3 Experimentación 36
3.3.1 Obtención del extracto de flor de jamaica 36
3.3.2 Síntesis de NPs de TiO_2 con el extracto de jamaica 37
3.3.3 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas 38
3.4 Técnicas de caracterización 40
3.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 40
3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA) 41
3.4.3 Difracción de rayos X (DRX) 41

3.4.4 Espectroscopía Raman 42
3.4.5 Espectroscopía UV-Vis 43
3.4.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) 44
3.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 45
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 46
4.1 Obtención del extracto de flor de jamaica 46
4.1.1 Espectroscopia UV-Vis 46
4.2 Obtención de NPs de TiO_2 con extracto de flor de jamaica 47
4.2.1 Fotografías de los polvos de TiO_2 obtenidos después de la síntesis 47
4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 48
4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA) 49
4.2.4 Difracción de rayos X (DRX) 51
4.2.5 Espectroscopia Raman 52
4.2.6 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis) 54
4.2.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) 57
4.2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 60
4.3 Actividad fotocatalítica de las NPs de TiO_2 63
4.3.1 Degradación fotocatalítica de MB empleando luz solar 63
4.3.2 Degradación fotocatalítica de MB empleando luz visible 64
5 CONCLUSIONES 66
6 BIBLIOGRAFÍA 67
7 ANEXOS 81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Contaminantes presentes en descargas de aguas procedentes de la industria textil. 19

Tabla 2-2 Clasificación de los métodos de tratamiento de aguas. 21

Tabla 4-1 Porcentajes de pérdida de peso para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura molecular del azul de metileno. 2

Figura 1.2 Fases cristalinas del TiO_2, a) anatasa, b) rutilo y c) brookita. 3

Figura 1.3 Antocianinas en el extracto de Hibiscus Sabdariffa, a) estructura básica, b) cianidina, c) delfinidina 4

Figura 1.4 Espectros UV-vis de la solución de $FeCl_3$, el extracto acuoso de pétalos rojos de Hibiscus Sabdariffa y las nanopartículas de Fe en diferentes intervalos de tiempo después de la síntesis. 5

Figura 1.5 Espectros UV-Vis del extracto de jamaica en una solución etanólica, recién extraída (línea continua) o almacenada (línea discontinua). 6

Figura 1.6 Imágenes fotográficas de muestras de TiO_2 sintetizadas con diferentes tratamientos térmicos en un rango de 300–700 °C durante 3 hr en un flujo de N_2. 7

Figura 1.7 Fotografías del TiO_2 preparado a diferentes temperaturas. 7

Figura 1.8 Espectros FTIR de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas con extracto de Salvia rosmarinus. 8

Figura 1.9 TGA de carbón activado (AC), dióxido de titanio (TiO_2) y compuestos de TiO_2/AC. 9

Figura 1.10 Patrón de difracción de rayos X de TiO_2 sintetizado tratado a diferentes temperaturas de calcinación. 10

Figura 1.11 (a) Espectros de reflectancia difusa UV-vis de las nanopartículas de TiO_{2-x} y TiO_{2-x}-T recién preparadas en comparación con P_{24} puro. (b) Curvas de la función de Kubelka-Munk como eje vertical, representadas gráficamente en función de la energía del fotón. La inserción superior izquierda muestra la banda prohibida óptica de las muestras de TiO_{2-x}-T. 11

Figura 1.12 (a) Espectros XPS de Ti 2p de T250, T300, T350 y T400. (b) Espectros XPS de O1s de T250, T300, T350 y T400. (c) Espectros XPS completos de T250, T300, T350 y T400. 12

Figura 1.13 Imágenes TEM de las muestras T1 y T2 calcinadas a 450 y 700 °C respectivamente. 13

Figura 1.14 Imágenes HR-TEM de nanopartículas de TiO_2 calcinadas a diferentes temperaturas: (c) HTi-3 y (d) HTi-4 14

Figura 1.15 Muestra la actividad fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2, sintetizadas por el método de síntesis verde. 15

Figura 1.16 Muestra el porcentaje de degradación de MB frente a la cantidad de catalizador utilizado. 16

Figura 2.1 Distribución del agua en nuestro planeta. 17

Figura 2.2 Principales fuentes de contaminación del agua. 18

Figura 2.3 Estructura molecular del colorante azul de metileno (MB). 21

Figura 2.4 Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea. 26

Figura 2.5 Diagrama de bandas de materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes. 27

Figura 2.6 Dióxido de titanio en polvo. 28

Figura 2.7 Defectos con diferentes estructuras de disposición atómica en materiales fotocatalíticos. 30

Figura 2.8 Agentes reductores verdes. 34

Figura 2.9 Partes de la planta utilizadas para la obtención de extractos vegetales. 34

Figura 2.10 Flor de jamaica (Hibiscus Sabdariffa). 35

Figura 3.1 Obtención del extracto de flor de jamaica: a) adición de polvos de flor de jamaica en agua desionizada, b) baño térmico a 90 °C por 1 hr, c) centrifugado a 5000 rpm por 5 min y d) obtención del extracto de jamaica. 37

Figura 3.2 Síntesis de NPs de TiO_2 con el extracto de jamaica: a) adición de $TiCl_4$, b) adición de extracto de jamaica, c) adición de NH_4OH, d) baño térmico a 60 °C por 12 hrs, e) colocación en capsula de porcelana, f) aplicación de tratamiento

térmico a diferentes temperaturas, g) triturado del material y h) obtención de polvos finos. 38

Figura 3.3 Colorante MB a una concentración de 15 ppm. 39

Figura 3.4 Degradación fotocatalítica del MB mediante irradiación solar: a) solución de MB, b) pesaje de las NPs de TiO_2, c) exposición bajo irradiación solar y d) muestras tomadas a cada 10 min. 39

Figura 3.5 Degradación fotocatalítica del MB mediante lampara de luz visible: a) solución de MB, b) pesaje de las NPs de TiO_2, c) exposición bajo lampara de luz visible y d) muestras tomadas a cada 30 min. 40

Figura 3.6 Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Specturm GX. 41

Figura 3.7 Equipo de análisis termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments. 41

Figura 3.8 Difractómetro de rayos X modelo Panalytical X´pert PRO. 42

Figura 3.9 Espectrómetro LabRam HR Evolution Horiba. 43

Figura 3.10 Espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu modelo UV-1800. 43

Figura 3.11 Espectrofotómetro de UV-vis Cary 5000. 44

Figura 3.12 Espectrofotómetro XPS Escalab 250Xi (Thermofisher). 44

Figura 3.13 Microscopio HITACHI Nanotech modelo 7700. 45

Figura 4.1 Espectro UV-vis del extracto de flor de jamaica. 46

Figura 4.2 Polvos de TiO_2 sin extracto a) y con extracto de jamaica empleando tratamiento térmico a diferentes temperaturas b) 400 °C, c) 500 °C y d) 600 °C. 48

Figura 4.3 Espectros FTIR de las muestras de TiO_2 y TiO_2 con extracto de jamaica, empleando tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C. 49

Figura 4.4 Termogramas de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 50

Figura 4.5 Patrones DRX de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 52

Figura 4.6 Espectros Raman de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 54

Figura 4.7 Espectro UV-vis de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 55

Figura 4.8 Gráficas de Tauc y valores de band gap de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600. 57

Figura 4.9 Espectro general XPS de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 58

Figura 4.10 Deconvolución del pico O1s de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. 60

Figura 4.11 Micrografías TEM-HRTEM con distribución de tamaño y distancia interplanar de las muestras a,b), T400, c,d) T500 y e,f)T600. 62

Figura 4.12 a) Degradación fotocatalítica de MB y b) constantes de velocidad de degradación (k) para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600, empleando luz solar. 64

Figura 4.13 a) Degradación fotocatalítica de MB y b) constantes de velocidad de degradación (k) para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600, empleando una lampara de luz visible. 65

Figura 7.1 Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica del MB utilizando luz solar de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600..... 81

Figura 7.2 Fotografías de la degradación fotocatalítica del MB bajo irradiación solar de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600. 81

Figura 7.3 Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica del MB utilizando una lampara de luz visible de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600. 82

Figura 7.4 Fotografías de la degradación fotocatalítica del MB mediante lampara de luz visible de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600. 82

ABREVIATURAS

Símbolo:	Descripción:
MB	Azul de metileno
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia
NPs	Nanopartículas
UV	Luz ultravioleta
nm	Nanómetros
Vo	Vacancias de oxígeno
°	Grados
°C	Grados centígrados
gr	Gramos
L	Litros
ml	Mililitros
t	Tiempo
min	Minutos
rpm	Revoluciones por minuto
ppm	Partes por millón
mg/L	Miligramos por litro
°C/min	Grados centígrados por minuto
mg	Miligramos
µm	Micrómetro
mA	Miliampere
mW	Miliwatts
kV	Kilovolts
W	Watts
K	Lúmenes
%	Porcentaje
~	Aproximado
IR	Infrarrojo
NIR	Infrarrojo cercano

MIR	Infrarrojo medio
eV	Electrón volt
hr	Hora
hrs	Horas
(e^- / h^+)	Par electrón/hueco
e^-	Electrón
h^+	Hueco
•OH	Radical hidroxilo
$\bullet O_2^-$	Radical superóxido
redox	Reducción-oxidación
H_2O	Agua
CO_2	Dióxido de carbono
Eg	Energía de band gap
u.a.	Unidades arbitrarias
α	Coeficiente de absorción
ν	Frecuencia
h	Constante de Planck
k	Constante de velocidad de degradación
K	Coeficiente de adsorción del reactivo
TiO_2	Dióxido de titanio
Ti^{3+}	Ion Titanio (III)
NH_4OH	Hidróxido de amonio
$TiCl_4$	Tetracloruro de titanio
Ti	Titanio
O	Oxígeno
C	Carbono
Cl	Cloro
N	Nitrógeno
H	Hidrogeno
S	Azufre
Mg	Magnesio

Ni	Niquel
Cr	Cromo
B	Boro
Pt	Platino
Fe	Hierro
N_2	Nitrógeno diatómico
Ti $(OBu)_4$	Butóxido de titanio
$LiAlH_4$	Tetrahidruro de litio y aluminio
TiH_2	Hidruro De titanio
NH_3	Amoniaco
$NaBH_4$	Borohidruro de sodio
HNO_3	Acido nítrico
NaOH	Hidróxido de sodio
Fe_2O_3	Óxido de hierro
ZnO	Óxido de zinc
CuO	Óxido de cobre
SnO_2	Óxido de estaño
WO_3	Óxido de tungsteno
CeO_2	Óxido de cerio
POA	Procesos de oxidación avanzada
TTIP	Isopropóxido de titanio
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

A nivel global, pocos elementos de la naturaleza poseen la relevancia y el valor crítico que tiene el agua, por lo que su gestión adecuada es fundamental para la vida, el desarrollo sostenible y el bienestar de los ecosistemas [1]. Hoy en día, la descarga masiva de aguas contaminadas en los diversos depósitos naturales sitúa al deterioro del recurso hídrico como una de las mayores amenazas para la supervivencia humana. Las principales fuentes de contaminación del agua son las actividades urbanas, la industria textil, agrícola, ganadera y minera, las cuales generan una gran cantidad de diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos [2].

En particular la industria textil, es una de las principales fuentes de contaminación, ya que descarga una gran cantidad de desechos químicos, principalmente metales pesados y colorantes [3], [4]. Los colorantes generalmente son compuestos sintéticos con grupos aromáticos en su estructura química, lo que los hace muy estables y no biodegradables. Cuando se encuentran en exceso en efluentes de agua pueden causar diversos problemas a la salud de los seres humanos, como problemas gastrointestinales, dolor de cabeza, ceguera o cáncer [5], [6]. Además, puede bloquear el paso de luz solar a través de agua, lo que afecta al medio acuático (flora y fauna) [7]. El MB es un compuesto químico aromático heterocíclico con una estructura plana (**Figura 1.1**), el cual considerado uno de los colorantes sintéticos más utilizados en el procesamiento de teñido y acabado textil para papeles, lana, seda y algodón [5], [8]. Este colorante se caracteriza por ser muy peligroso, de alta solubilidad y difícil de eliminar, capaz de descomponerse en sustancias químicas venenosas y tóxicas [3], [9]. Por lo tanto, es de suma importancia la necesidad de desarrollar enfoques de tratamiento que sean rentables y respetuosos con el medio ambiente, para procesar adecuadamente las aguas residuales antes de su vertido final.

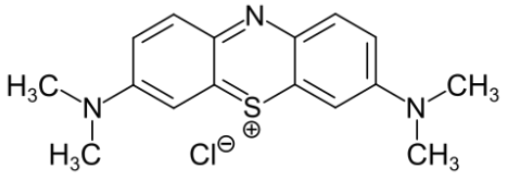


Figura 1.1 *Estructura molecular del azul de metileno.*

Actualmente, existen muchos métodos convencionales simples que se utilizan para la remediación de aguas residuales provenientes de la industria textil. Sin embargo, estos métodos solo transfieren los contaminantes de una fase a otra, requieren mucho tiempo, son costos, tóxicos y brindan una menor eficiencia durante su degradación [10]. En este contexto, uno de los métodos que surge como alternativa es la fotocatálisis, debido a que se trata de un método simple, amigable con el medio ambiente, de alta eficiencia y bajo costo [11], [12], [13]

Se entiende por fotocatálisis a la aceleración de aquellos procesos químicos inducidos por radiación lumínica, en los cuales la presencia de un material catalizador media la transición de energía solar a química [14], [15]. El proceso se lleva a cabo cuando el fotocatalizador es irradiado con luz (con una energía igual o mayor su band gap) para generar un par electrón-hueco (e^-/ h^+). El electrón (e^-) se promueve de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) produciendo un hueco (h^+) en la VB. El hueco (h^+) generado foto-oxida una molécula de agua (H_2O) para producir un radical hidroxilo (•OH). Mientras que el electrón (e^-) foto-reduce al oxígeno (O_2) para formar un radical superóxido ($•O_2^-$). Ambos radicales son agentes altamente oxidantes, los cuales ayudan a la degradación o mineralización de los contaminantes, transformarlos en productos inofensivos con el medio ambiente, como agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2) [16], [17]. El desempeño del mecanismo fotocatalítico se encuentra estrechamente ligado a que el contaminante, el fotocatalizador y la fuente de luz incidente se encuentren lo más cercano posible uno con el otro [18].

Los fotocatalizadores más utilizados son los materiales semiconductores, debido a que pueden presentar un band gap en un rango de 1.5 a 3.5 eV, lo que les permite conducir electricidad a temperatura ambiente en presencia de luz, sin consumirse en la reacción [19]. De los materiales semiconductores más empleados en procesos fotocatalíticos, se encuentran los óxidos metálicos, entre ellos destaca el dióxido de titanio (TiO_2), debido a su bajo costo,

buena estabilidad química y térmica, es fácil de producir, de larga durabilidad, presenta fuertes capacidades oxidantes, es ecológico y biológicamente inerte [14], [15], [18], [20].

El TiO_2 es un oxido semiconductor tipo n, que se presenta en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, tal como se muestra en la **Figura 1.2**. El rutilo y la anatasa son las formas cristalinas más empleadas en fotocatálisis, presentando una estructura tetragonal y un band gap de 3.0 y 3.2 eV (hv) respectivamente [21], [22]. Termodinámicamente la anatasa es menos estable que el rutilo, sin embargo, su formación se ve favorecida a menor temperatura, presentando mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y mejor separación de cargas, lo que reduce la recombinación del par (e^-/ h^+), aumentando su eficiencia fotocatalítica [23], [24], [25].

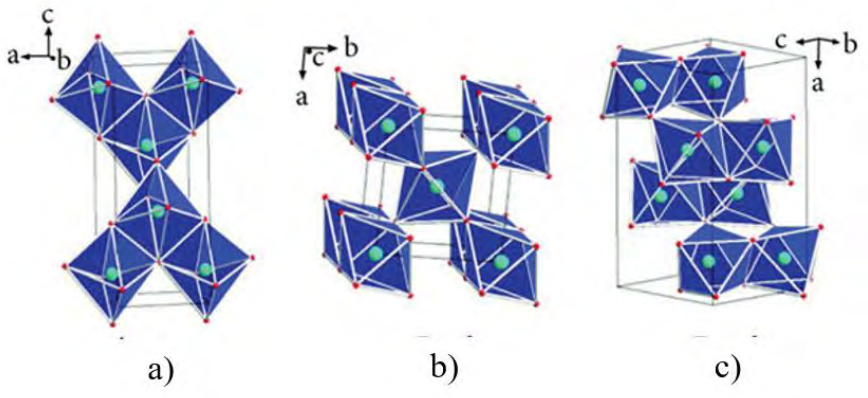


Figura 1.2 *Fases cristalinas del TiO_2, a) anatasa, b) rutilo y c) brookita.*

Sin embargo, el TiO_2 presenta algunos inconvenientes, lo que limita su aplicación a gran escala. Una de sus principales desventajas es que solo permite la absorción de luz UV, debido a su valor de band gap alrededor de 3.2 eV, limitando en gran medida su aplicación con luz solar. Otro de sus inconvenientes es la rápida recombinación del par e^-/h^+, lo que anula la posibilidad de generar reacciones redox en la superficie del material y reduce notablemente su eficiencia fotocatalítica [24], [26]. Para resolver esta problemática, se han implementado distintas estrategias, entre las cuales destaca la introducción de defectos dentro de la red cristalina del material (Vo), como una de las mejores opciones [27]. Las Vo generan estados intermedios entre la VB y la CB, lo que permite reducir el band gap (aumenta el rango de absorción de luz) y promueve la separación cargas (disminuye la velocidad de recombinación del par e^-/ h^+) [28], [29], [30].

Existen diversas estrategias para generar Vo en la estructura cristalina del TiO_2. La oxidación asistida por agentes reductores verdes es una de las mejores alternativas, ya que permite ajustar el band gap, producir un material con una elevada área superficial y controlar la concentración de Vo (masa/superficie) al variar las temperaturas de calcinación durante el proceso de síntesis. Una de las principales fuentes de agentes reductores verdes son los extractos de plantas debido a que contienen una gran cantidad de moléculas orgánicas con propiedades antioxidantes [29], [31], [32], [33].

La jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) es uno de los extractos de plantas considerado un excelente agente reductor verde, debido a su alto contenido de compuestos bioactivos, tales como polifenoles, flavonoides, antocianinas, ácidos fenólicos y ácidos orgánicos [34], [35], [36], [37], [38]. Las antocianinas son los compuestos orgánicos presentes en mayor cantidad en el extracto de jamaica, específicamente la delfinidina y cianidina. En la **Figura 1.3**, se muestra la estructura básica de las antocianinas, que consiste en un anillo aromático unido a un anillo heterocíclico, que a su vez está unido a un tercer anillo aromático [39]. Estas moléculas, son responsables del característico color rojo brillante de la planta y poseen una elevada capacidad antioxidante. [40], [41].

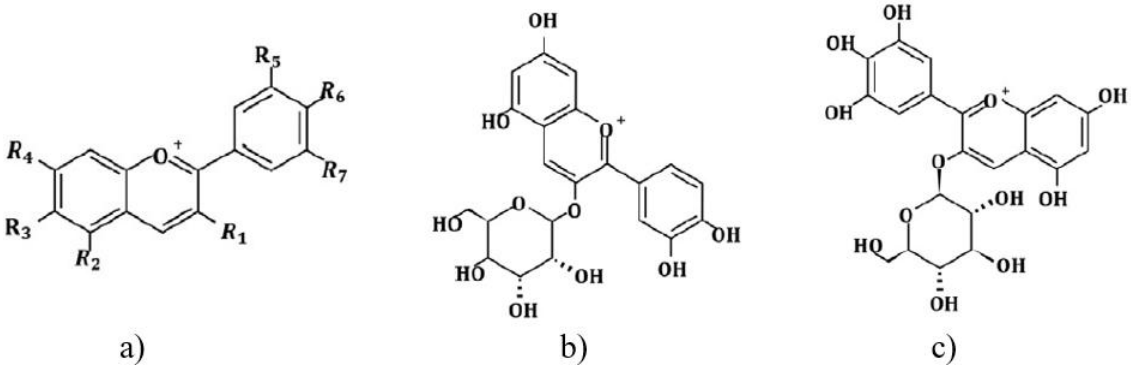


Figura 1.3 *Antocianinas en el extracto de Hibiscus Sabdariffa, a) estructura básica, b) cianidina, c) delfinidina*

Las distintas moléculas orgánicas que conforman este extracto lo colocan como un potente agente reductor verde, favorable para la síntesis verde de NPs de óxidos metálicos, las cuales son capaces de degradar o mineralizar contaminantes en cuerpos de agua utilizando luz solar, como fuente de energía [34].

1.2 Antecedentes y estado del arte

En 2017, Alshehri *et al.* [38] obtuvieron extracto de jamaica, el cual utilizó como un agente reductor en la biosíntesis de NPs de hierro (Fe). El espectro UV-Vis del extracto (color rojo) mostró tres bandas a 287, 322 y 519 nm (ver **figura 1.4**), las cuales se atribuyeron a la presencia de fitoquímicos como: compuestos fenólicos, flavonoides, ácidos fenólicos y antocianinas, respectivamente.

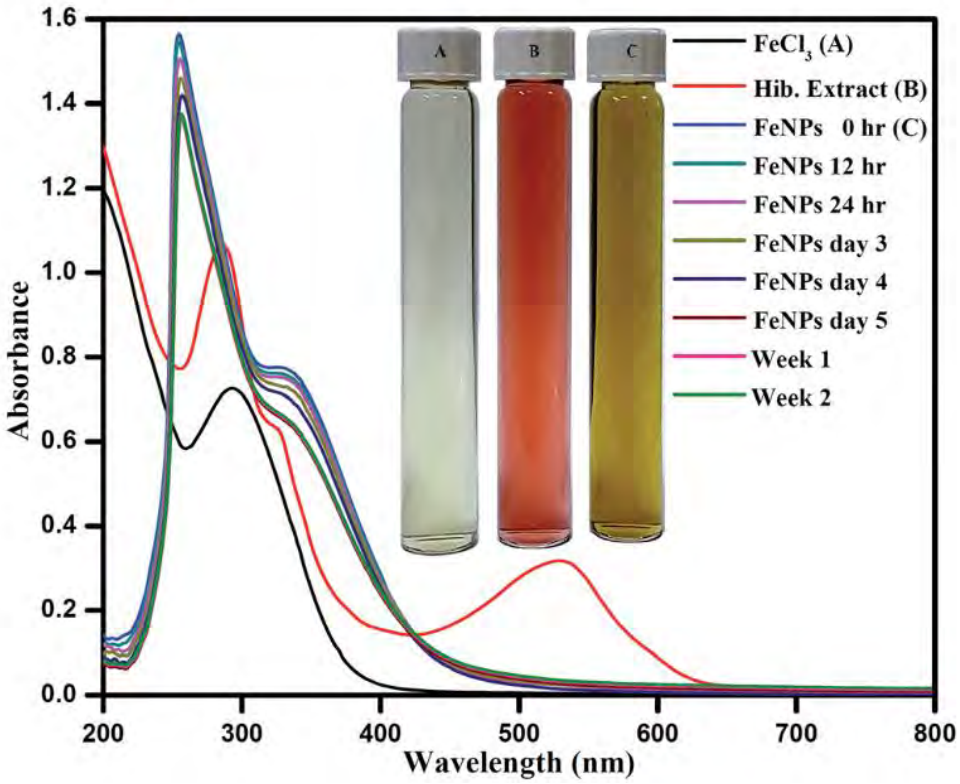


Figura 1.4 *Espectros UV-vis de la solución de $FeCl_3$, el extracto acuoso de pétalos rojos de Hibiscus Sabdariffa y las nanopartículas de Fe en diferentes intervalos de tiempo después de la síntesis.*

En 2020, Afanador-Delgado *et al.* [39] obtuvieron extracto de jamaica (*Hibiscus Sabdariffa)* con altas concentraciones de antocianinas, las cuales son responsables de la actividad antioxidante. El espectro UV-Vis mostró una banda de absorción entre 450 y 600 nm, atribuida a las antocianinas presentes en el extracto natural.

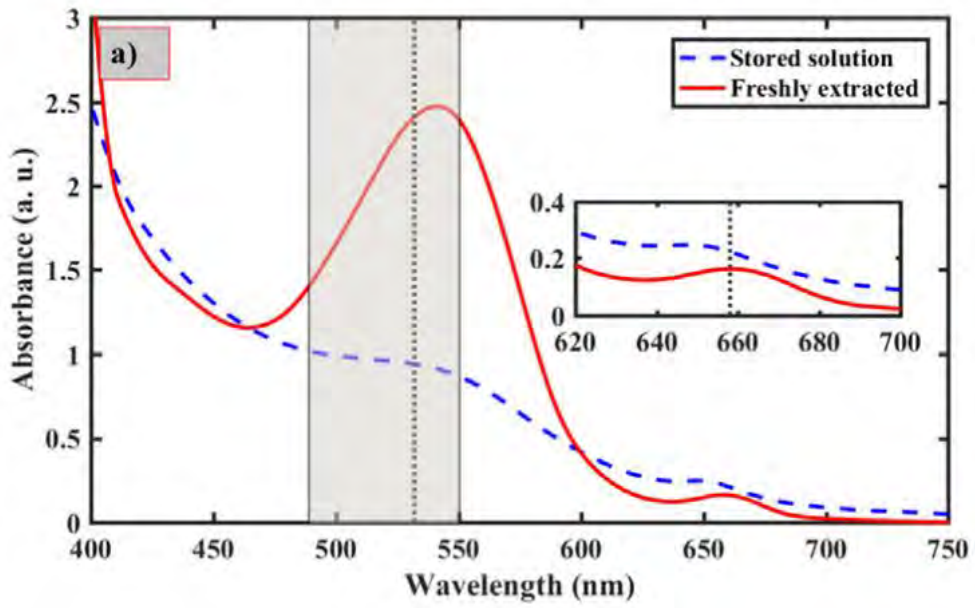


Figura 1.5 *Espectros UV-Vis del extracto de jamaica en una solución etanólica, recién extraída (línea continua) o almacenada (línea discontinua).*

En 2015, Xin *et al.* [29] sintetizaron NPs de TiO_2, utilizando el método solvotermal con posterior tratamiento térmico en un rango de 300 – 700 °C, por 3 hrs en un flujo de N_2. Ellos observaron variaciones en color de cada muestra (ver **figura 1.6**), atribuidos a la concentración de Ti^{3+} (superficie/masa). El band gap obtenido fue 3.03, 2.85, 2.63, 2.67 y 2.65 eV para las muestras T300, T400, T500, T600 y T700, respectivamente. Estas variaciones se atribuyeron a los defectos de Ti^{3+} en la estructura del TiO_2, el cual disminuyo el band gap y aumento la actividad fotocatalítica del material.



Figura 1.6 *Imágenes fotográficas de muestras de TiO_2 sintetizadas con diferentes tratamientos térmicos en un rango de 300–700 °C durante 3 hr en un flujo de N_2.*

En 2021, Wang *et al.* [30] sintetizaron NPs de TiO_2 marrón rico en Vo. Ellos emplearon un método sencillo en condiciones atmosféricas, donde utilizaron $TiCl_4$ como precursor, ácido oxálico como agente reductor y etanol anhidro como disolvente con un tratamiento térmico a 200, 250, 300, 350 y 400 °C durante 2 hrs. Ellos observaron diferentes colores para cada muestra (ver **figura 1.7**), el cual lo atribuyeron a la concentración de Vo. El band gap obtenido fue de 2.32, 1.94, 3.0 y 3.05 eV, para las muestras T250, T300, T350 y T400, respectivamente. Estos cambios lo atribuyeron a las Vo de la red del TiO_2 sintetizado, el cual redujo el band gap y mejoró las propiedades ópticas.



Figura 1.7 *Fotografías del TiO_2 preparado a diferentes temperaturas.*

En 2022, Silva-Osuna *et al.* [19] sintetizaron NPs de TiO_2 usando extracto de romero (*Salvia rosmarinus*) mediante síntesis verde. Emplearon $TiCl_4$ como precursor, NH_4OH como catalizador, agua desionizada como solvente con un tratamiento térmico a 500 °C, durante 3 hrs. Por espectroscopía FTIR (ver **figura 1.8**), ellos observaron bandas alrededor de 3416 cm^{-1} y 1602 cm^{-1}, asociadas a las vibraciones de los enlaces -OH, así como una banda muy intensa ~401 cm^{-1}, característica de las vibraciones de enlace Ti-O-Ti, lo que confirmó la formación de TiO_2 y la ausencia de bandas relacionadas con el extracto natural.

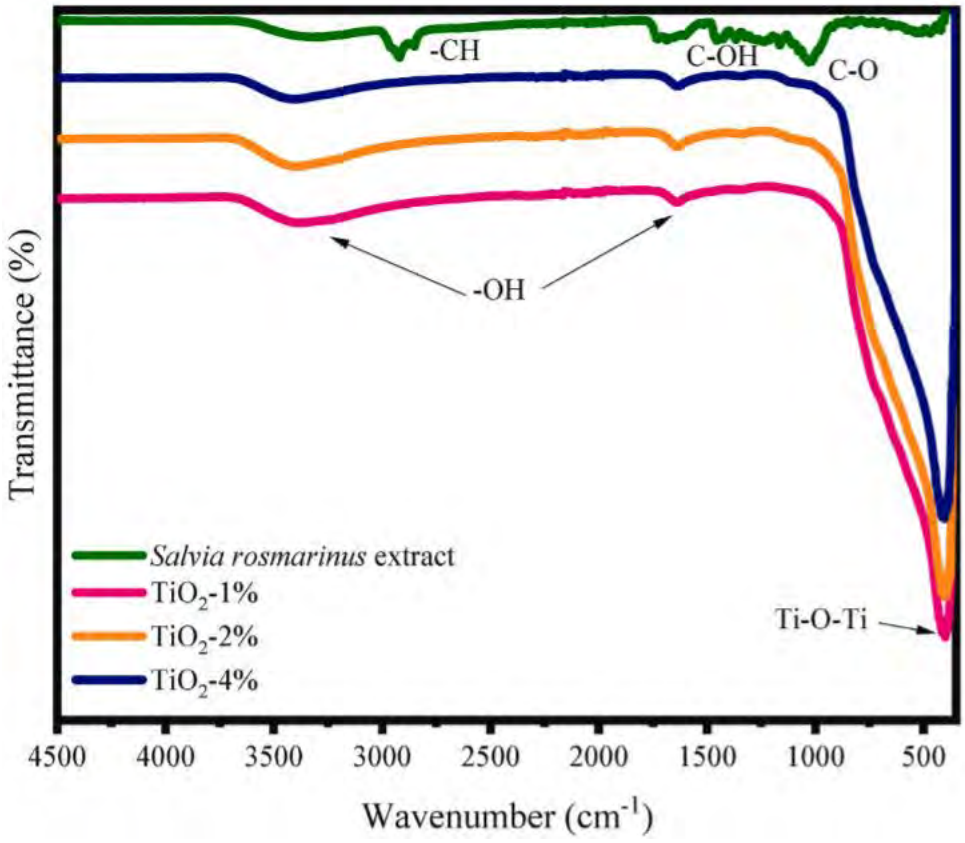


Figura 1.8 *Espectros FTIR de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas con extracto de Salvia rosmarinus.*

En 2020 Chobchun *et al.* [42] sintetizaron NPs de TiO_2 con ausencia y presencia de carbón activado mediante el método sol-gel. Ellos emplearon $TiCl_4$ como precursor, NH_4OH como catalizador, agua desionizada como solvente con un tratamiento térmico a 500 °C, durante 4 hrs en una atmosfera de nitrógeno. Por medio de un análisis termogravimétrico, determinaron una pérdida de peso para el TiO_2 de 2.06 % en un rango de temperatura de 25 a 700 °C, indicando una buena estabilidad térmica del material (ver **figura 1.9**).

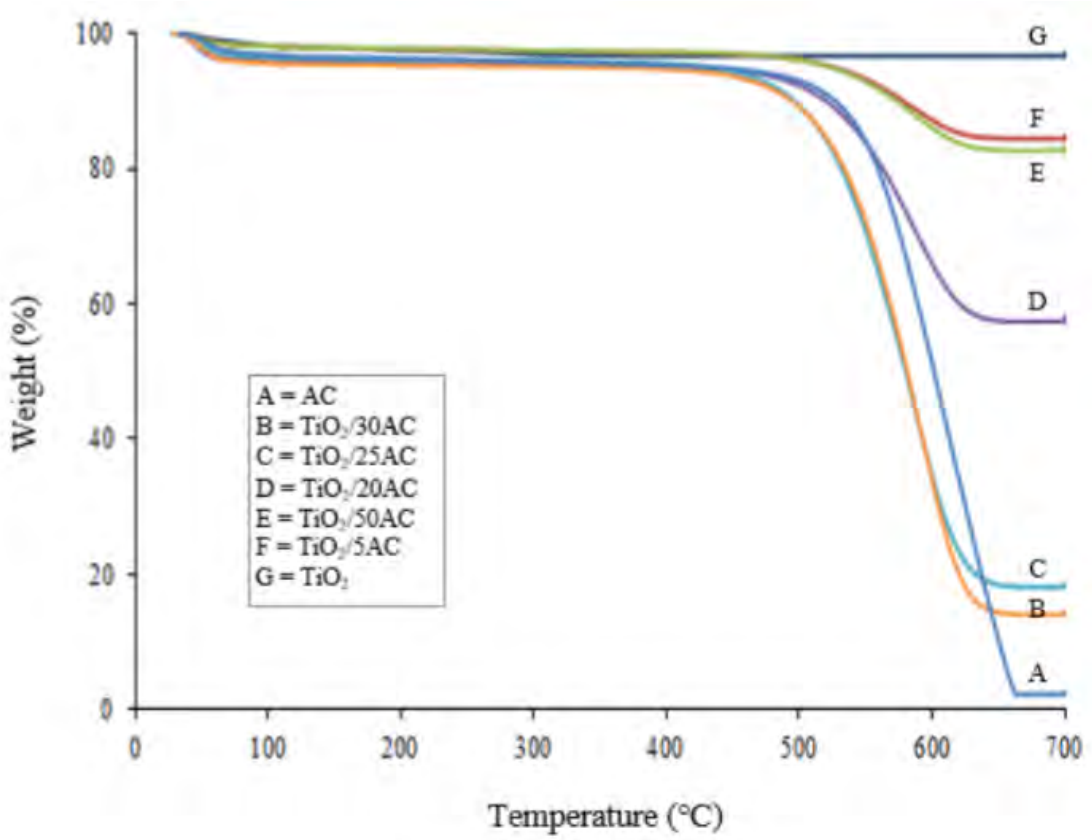


Figura 1.9 *TGA de carbón activado (AC), dióxido de titanio (TiO_2) y compuestos de TiO_2/AC.*

En 2015 Mohamed *et al.* [26] sintetizaron NPs de TiO_2 dopado con N mediante el método sol-gel. Ellos emplearon Ti $(OBu)_4$ como precursor, HNO_3 como catalizador e isopropanol como disolvente con un tratamiento térmico a 200, 400, 600 y 800 °C durante 2 hrs. Por medio de DRX observaron los diferentes picos de fase anatasa/rutilo conforme se variaron las temperaturas de calcinación (ver **figura 1.10**). Las NPs sintetizadas a 400 °C, mostraron mayor actividad fotocatalítica tras la irradiación con luz visible y UV durante 540 min del contaminante fenol. El alto rendimiento fotocatalítico se atribuyó a una combinación adecuada de fase anatasa/rutilo obtenida en condiciones óptimas de calcinación.

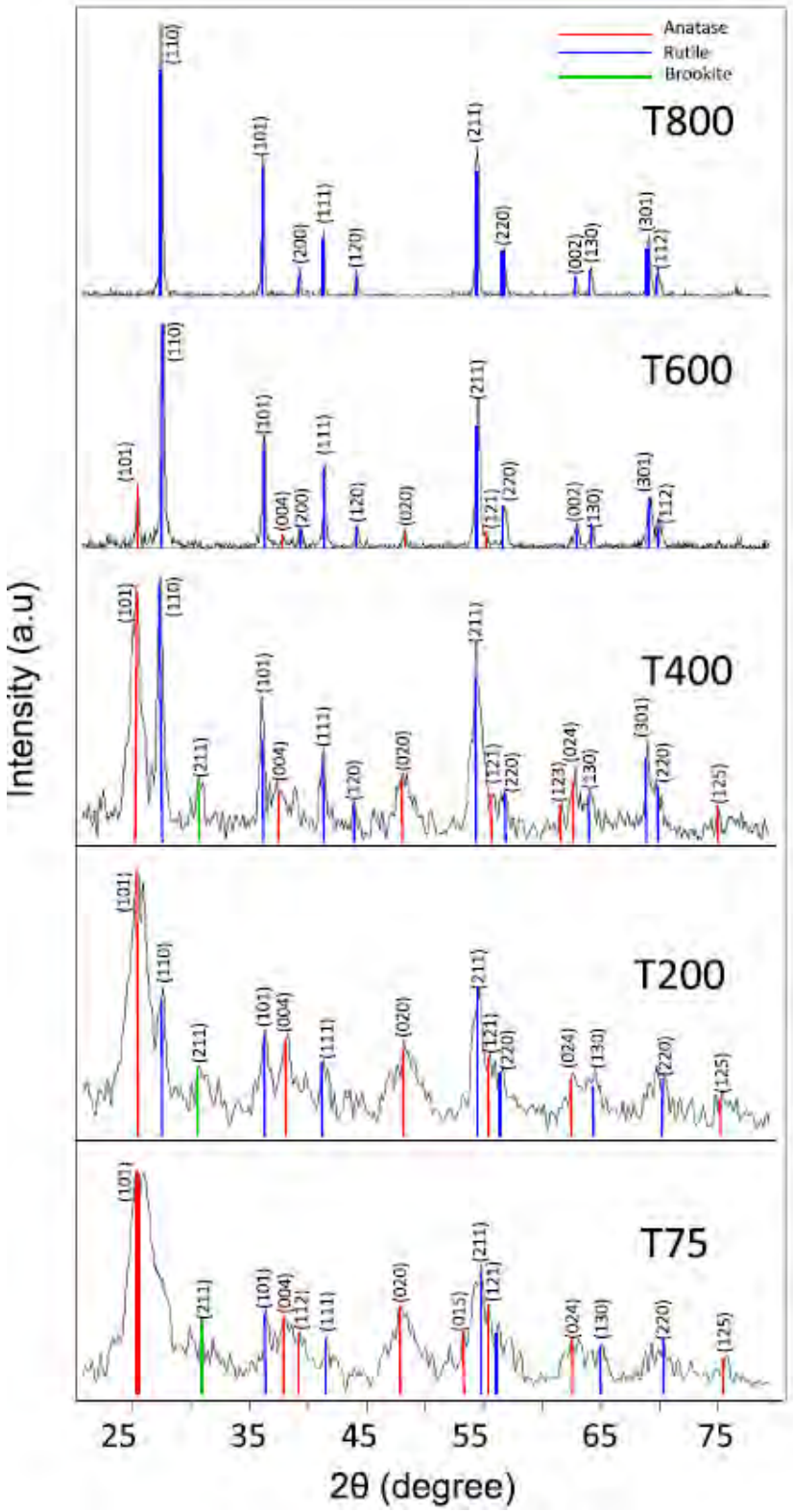


Figura 1.10 *Patrón de difracción de rayos X de TiO_2 sintetizado tratado a diferentes temperaturas de calcinación.*

En 2015, Xin *et al.* [29] sintetizaron NPs de TiO_2 autodopadas con Ti^{3+}, mediante el método solvotermal basado en oxidación. Ellos emplearon TiH_2 como precursor, $NaBH_4$ como agente reductor y etanol como solvente con un tratamiento térmico en un rango de 300 – 700 °C, por 3 hrs en un flujo de N_2. Por medio de espectroscopía UV-Vis se observó una banda de absorción situada entre 250 y 400 nm, la cual es característica del TiO_2. El band gap fue de 3.03, 2.85, 2.63, 2.67 y 2.65 eV, para las muestras T300, T400, T500, T600 y T700, respectivamente (ver **figura 1.11**). Estas variaciones se atribuyeron a los defectos de Ti^{3+} (masa/superficie), en la estructura del TiO_2 sintetizado, lo que permitió el aumento en la actividad fotocatalítica del material.

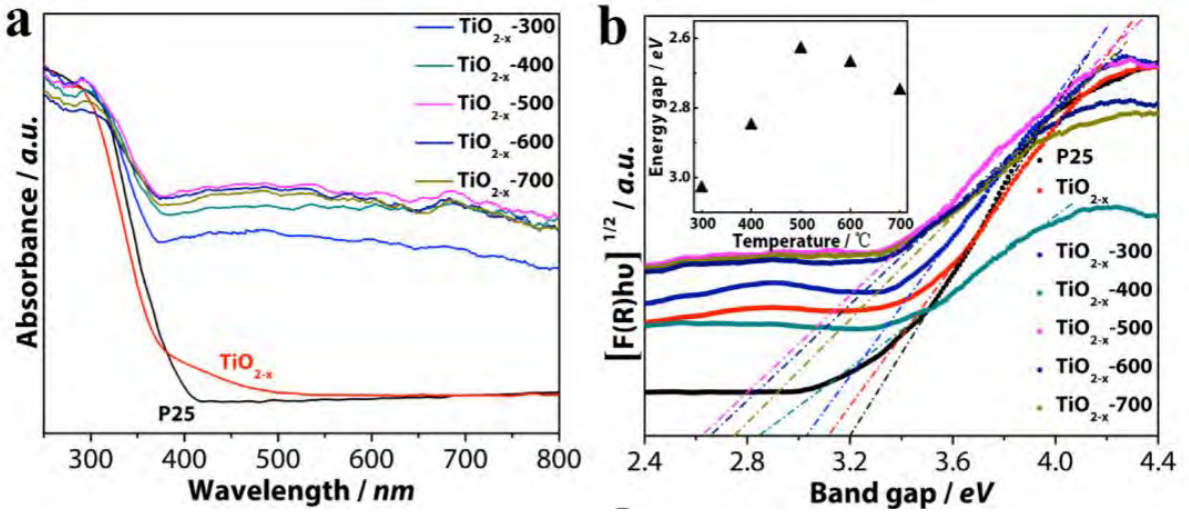


Figura 1.11 *(a) Espectros de reflectancia difusa UV-vis de las nanopartículas de TiO_{2-x} y TiO_{2-x}-T recién preparadas en comparación con P_{24} puro. (b) Curvas de la función de Kubelka-Munk como eje vertical, representadas gráficamente en función de la energía del fotón. La inserción superior izquierda muestra la banda prohibida óptica de las muestras de TiO_{2-x}-T.*

En 2021, Wang *et al.* [30] sintetizaron NPs de TiO_2 marrón rico en Vo. Ellos emplearon un método sencillo en condiciones atmosféricas, donde utilizaron $TiCl_4$ como precursor, ácido oxálico como agente reductor y etanol anhidro como disolvente. Aplicaron tratamiento térmico a 200, 250, 300, 350 y 400 °C por 2 hrs. Mediante un espectro general de XPS, se observaron los picos principales del Ti (Ti2p) y O (O1s) a 458.4 eV y 529.7 eV, respectivamente, los cuales son característicos del TiO_2. También realizaron deconvolución

del pico principal de oxígeno (O1s), donde observaron dos componentes a una energía de enlace alrededor de 529.8 y 531.5 eV, atribuidas al oxígeno reticular de la red del TiO_2 y a los defectos por Vo, respectivamente. La muestra que presentó mayor porcentaje de Vo de forma superficial condujo a una mayor eficiencia en la degradación del contaminante MB.

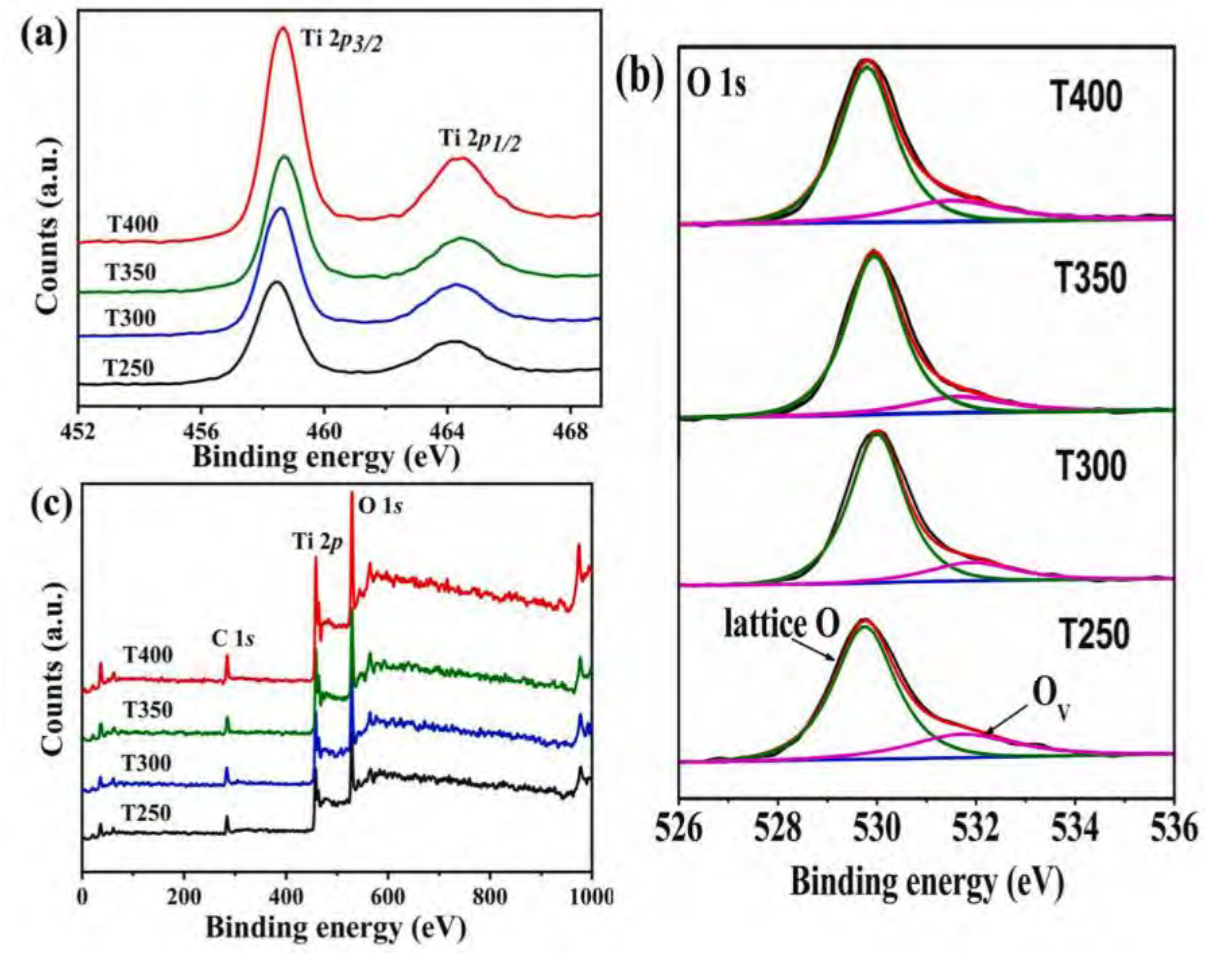


Figura 1.12 *(a) Espectros XPS de Ti 2p de T250, T300, T350 y T400. (b) Espectros XPS de O1s de T250, T300, T350 y T400. (c) Espectros XPS completos de T250, T300, T350 y T400.*

En 2018, R.S. Dubey [43] sintetizaron NPs de TiO_2 mediante el método sol-gel. Ellos emplearon isopropóxido de titanio (TTIP) como precursor, agua destilada y alcohol isopropílico como disolventes con un tratamiento térmico a 450 y 700 °C durante 2 hrs. Las imágenes de TEM mostraron la formación de NPs ligeramente aglomeradas, con una morfología esférica irregular con un tamaño aproximado de 13 a 100 nm.

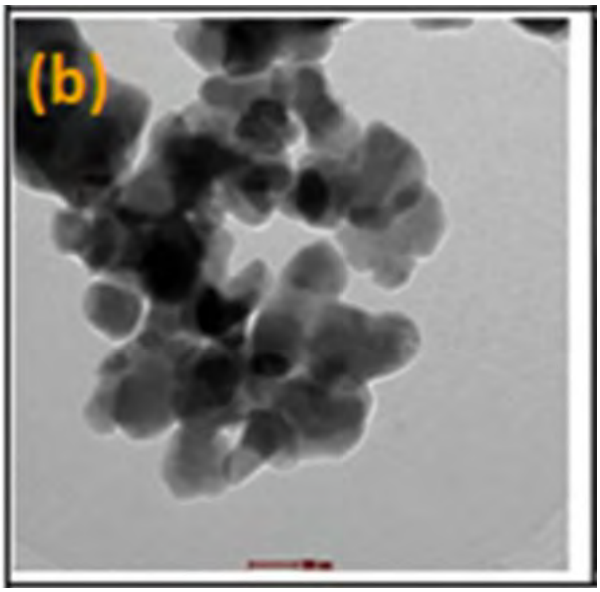


Figura 1.13 *Imágenes TEM de las muestras T1 y T2 calcinadas a 450 y 700 °C respectivamente.*

En 2021, Kim *et al.* [44] sintetizaron NPs de TiO_2 mediante un método sencillo. Ellos emplearon $TiCl_4$ como precursor, HNO_3 como disolvente y NaOH como regulador de pH, con un tratamiento térmico a 300, 500, 700, 900 y 1100 °C durante 2 hrs. En las imágenes HRTEM se logró identificar para las muestras a 700 y 900 °C planos cristalográficos con una distancia interplanar de 0.351 y 0.323 nm, pertenecientes a las fases anatasa (101) y rutilo (110) del TiO_2, respectivamente (ver figura 1.14).

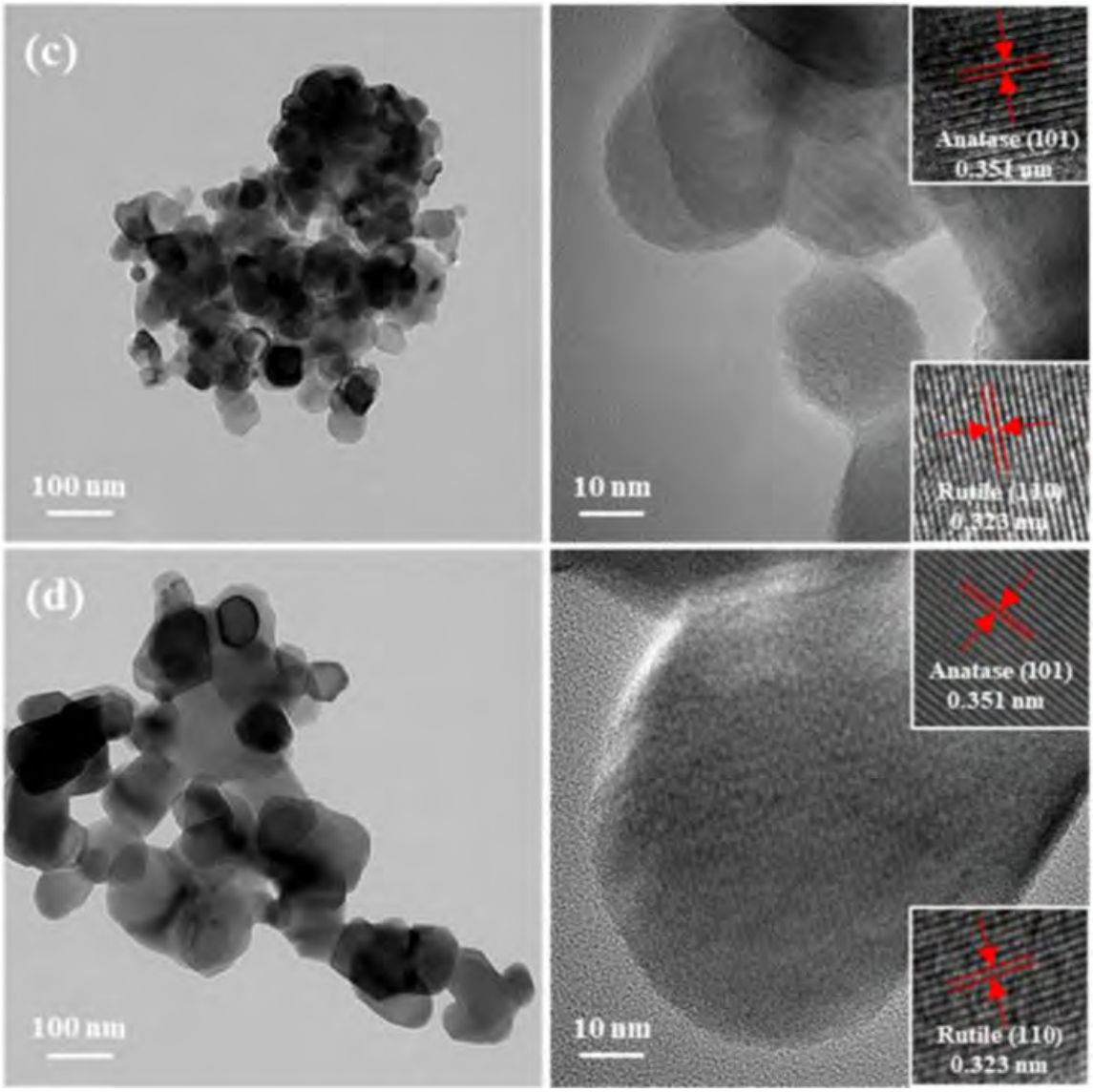


Figura 1.14 *Imágenes HR-TEM de nanopartículas de TiO_2 calcinadas a diferentes temperaturas: (c) HTi-3 y (d) HTi-4*

En 2021, Aravind *et al.* [45] sintetizaron NPs de TiO_2 usando extracto de flor de jazmín como agente reductor y estabilizante. Ellos observaron que los cambios en la coloración del compuesto confirmaron la reducción del titanio en bulto a nanopartícula. Además, realizaron una fotodegradación del MB y obtuvieron un 89% en 120 min bajo irradiación solar.

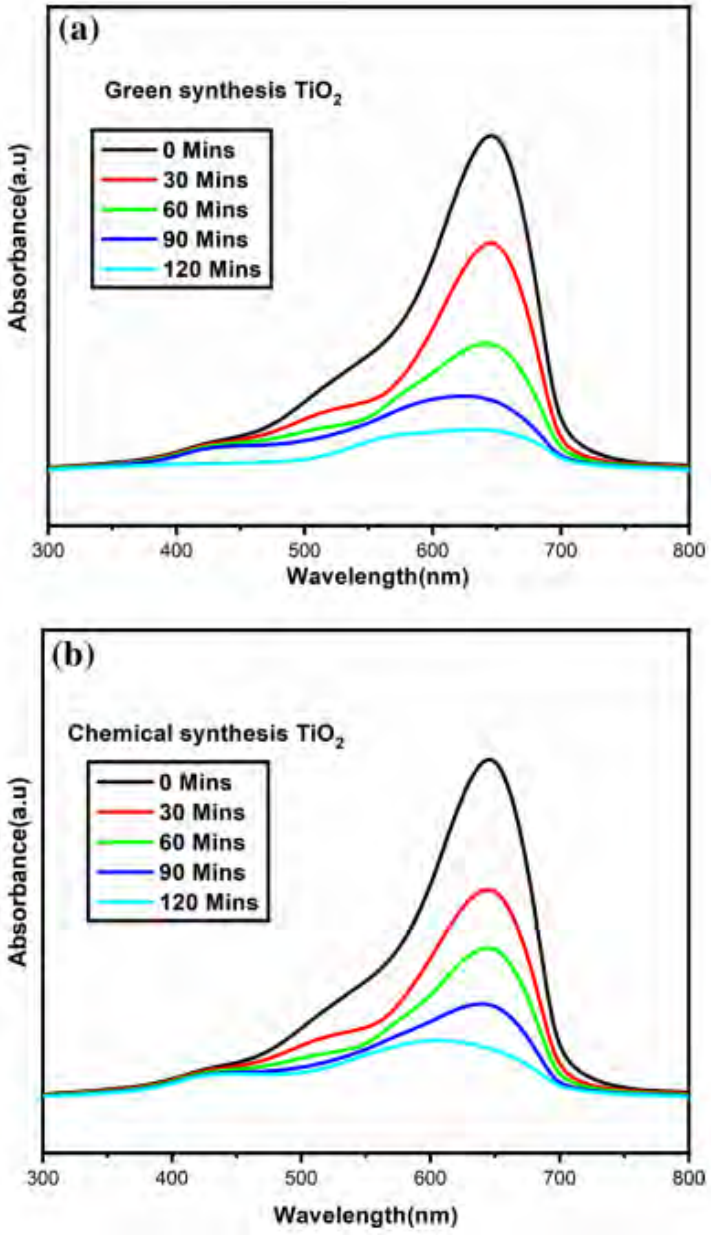


Figura 1.15 *Muestra la actividad fotocatalítica de nanopartículas de TiO_2, sintetizadas por el método de síntesis verde.*

En 2024, Jerin *et al.* [13] sintetizaron NPs de TiO_2 dopado con carbono (C), utilizando un método simple. Ellos mostraron una fotodegradación del 53% del MB (10ppm) en un tiempo de 90 min mediante irradiación solar, empleando una cantidad de 0.15 gr del fotocatalizador (ver **figura 1.16**).

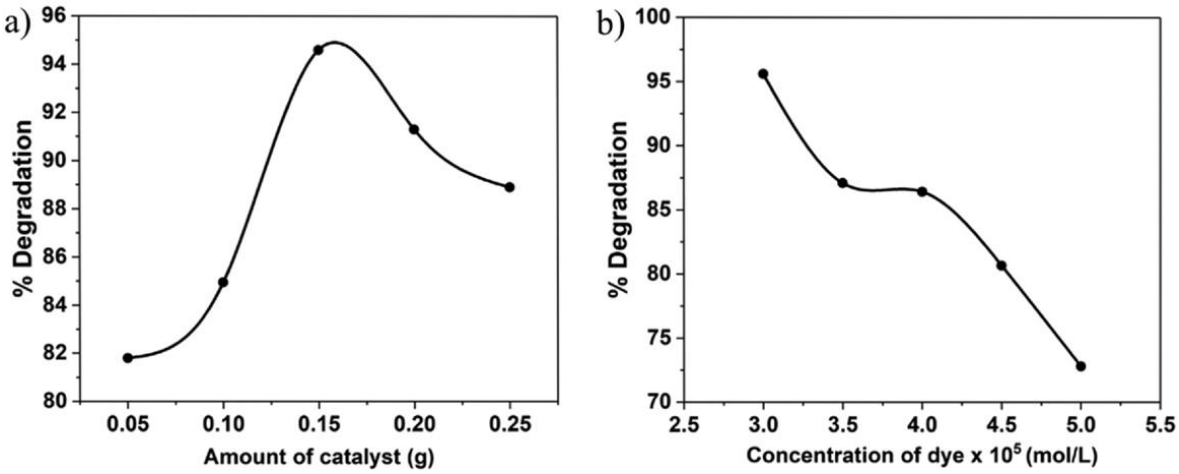


Figura 1.16 *Muestra el porcentaje de degradación de MB frente a la cantidad de catalizador utilizado.*

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Contaminación del agua

El agua es el recurso natural más importante que todos los seres vivos necesitan para sobrevivir. Si bien, el agua cubre más de dos terceras partes del planeta, donde únicamente el 3 % del total es agua dulce, la cual se encuentra retenida en glaciares (69%), de forma subterránea (30%) y superficial (0.3%) [1]. Como resultado, la cantidad de agua disponible para el consumo diario y para cubrir las múltiples necesidades humanas es limitada, lo que lo convierte en uno de los desafíos ambientales más graves del siglo XXI [46]. Entre los factores que restringen el acceso al agua potable se encuentran el cambio climático, el aumento de la población, la insuficiencia de infraestructura y la contaminación de los cuerpos hídricos. En este contexto, se denomina contaminante del agua a cualquier sustancia o agente biológico que, al incorporarse a un cuerpo hídrico, altera sus características físicas, químicas o biológicas, deteriorando su calidad y restringiendo su uso para el consumo humano, la producción y la conservación de los ecosistemas acuáticos [47].

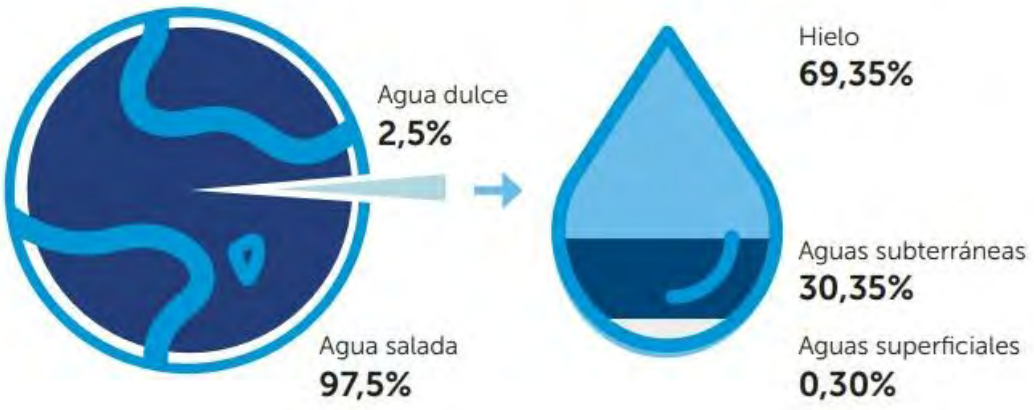


Figura 2.1 *Distribución del agua en nuestro planeta.*

2.1.1 Principales fuentes de contaminación del agua

Las principales múltiples actividades humanas han introducido grandes cantidades de contaminantes (sustancias dañinas) en los cuerpos hídricos, los cuales son generados a partir de diferentes fuentes de contaminación como zonas urbanas, industria textil, sector agrícola,

actividades ganaderas, minería entre otros (**ver figura 2.2**). En las zonas urbanas, el vertido de aguas residuales domésticas sin tratamiento adecuado y las descargas de residuos sólidos, contribuyen significativamente a la contaminación del recurso hídrico [48]. La industria textil, por su parte, utiliza grandes volúmenes de agua, lo que genera efluentes cargados de colorantes, metales pesados, surfactantes y compuestos químicos sintéticos que son difíciles de degradar y que pueden ser nocivos para la biota acuática [49]. En el sector agrícola, el uso intensivo de fertilizantes y pesticidas conduce al escurrimiento de nitratos, fosfatos y plaguicidas hacia ríos, lagos y acuíferos, provocando eutrofización, lo que afecta la salud de los ecosistemas acuáticos [50]. Asimismo, las actividades ganaderas liberan nutrientes, sólidos y patógenos en el agua. Mientras que la industria minera genera contaminantes como metales pesados, ácidos y otros compuestos químicos a través de la lixiviación de residuos de extracción y procesamiento [51], [52]. En conjunto, todas estas fuentes generan una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos que no solo deterioran la calidad del agua, sino que también representan riesgos para la salud humana, la biodiversidad y la funcionalidad de los ecosistemas, lo que subraya la necesidad de estrategias para la gestión y mitigación de forma más efectivas para proteger este recurso esencial [2].



***Figura 2.2** Principales fuentes de contaminación del agua.*

2.1.2 Industria textil

Dentro de los sectores industriales con mayor impacto, el ramo textil se posiciona como un agente crítico responsable de la contaminación hídrica, debido a que los procesos de blanqueo, teñido y acabado textil dependen del uso intensivo de agua para la aplicación de colorantes y otros productos químicos sobre los tejidos. Esta dependencia no solo implica un

consumo elevado de agua, sino que también produce grandes volúmenes de aguas residuales con una alta concentración de contaminantes (ver **Tabla 2-1**) [53], [54] .

Tabla 2-1 *Contaminantes presentes en descargas de aguas procedentes de la industria textil.*

Clasificación		Contaminantes
Desechos de la industria textil	Sustancias perjudiciales para la calidad del agua	1,4-dioxano, acrilonitrilo, cloroformo, cobre, cadmio, calcio, compuestos de cianuro, compuestos de cromo hexavalente, diclorometano, epiclorhidrina, formaldehído,ftalato de dietilhexilo (DEHP), mercurio, naftaleno y plomo.
	Contaminantes del agua	Bario, nitrógeno, detergentes, cromo, ácidos, manganeso, fósforo, aceites minerales, animales y vegetales, níquel, perclorato, sólidos en suspensión, fenoles, flúor, zinc, materia orgánica, hierro.

Uno de los procesos textiles que produce grandes cantidades de aguas residuales es el proceso de teñido, debido a que una proporción significativa de colorantes no se fija completamente a las fibras textiles, por lo que es arrastrada hacia las corrientes residuales junto con otros compuestos auxiliares como sales, surfactantes y agentes de acabado [55].

Una vez que estas aguas residuales son descargadas al ambiente, los colorantes que se encuentran en ella pueden alterar la transmisión de luz, afectando directamente los procesos de fotosíntesis de organismos acuáticos como algas y fitoplancton, los cuales constituyen la base de las cadenas tróficas. Esta alteración puede derivar en cambios en la productividad primaria y en el equilibrio ecológico de los ecosistemas acuáticos [55], [56].

Caracterizados por su capacidad para fijarse firmemente sobre sustratos de variada naturaleza, los tintes industriales constituyen moléculas orgánicas de origen artificial diseñadas para aportar tonalidades específicas. Además, presentan estructuras moleculares complejas que contienen grupos aromáticos, los cuales son altamente estables y con una fuerte oposición a la descomposición biológica, lo que restringe su remoción mediante tecnologías de depuración tradicionales [3]. Cuando se presentan altas concentraciones de colorante en cuerpos de agua, estos son causantes de múltiples problemas a la salud humana y afectaciones al medio acuático, debido a su alta toxicidad y propiedades mutagénicas [6]. Los colorantes sintéticos se clasifican en diversos grupos de acuerdo con su estructura

química, entre los que se incluyen los colorantes azo, antraquinona, azufre, ftalocianina, triarilmetano, tiazina, entre otros, los cuales presentan diferentes propiedades de estabilidad, solubilidad y resistencia a la degradación [55].

Entre los principales colorantes sintéticos más empleados en la industria textil se encuentran compuestos como la rodamina B, el naranja de metilo, el rojo congo, la malaquita verde y el azul de metileno, los cuales han sido ampliamente estudiados debido a su presencia en efluentes industriales y a su relevancia ambiental [57].

2.1.3 Azul de metileno

El azul de metileno (MB) es considerado uno de los colorantes sintéticos más utilizados, y debido a que presenta una gran variedad de aplicaciones en sectores como la farmacéutica, puntura, papelera, teñido, impresión, médica, pintura, alimentaria y textil. Este colorante se clasifica como un compuesto químico aromático heterocíclico, que perteneciente a la clase de las tiazinas [5], [55], debido a que contiene carbono, hidrógeno, nitrógeno, cloro y azufre dentro de su estructura química (**Figura 2.3**). Este colorante es altamente soluble en agua, presenta una elevada estabilidad química, es de naturaleza catiónica, es muy difícil de eliminar y exhibe, dentro del espectro visible, una banda de absorción máxima localizada a una longitud de onda de 663 nm [13], [58]. En cuanto a sus efectos nocivos en la salud, su ingestión puede provocar náuseas, diarrea, vómitos, gastritis y confusión mental. Además, cuando está en contacto con la piel este provoca enrojecimiento e incluso lesiones en los ojos que, en casos más severos, pueden llevar a la ceguera [59]. Su presencia en aguas residuales representa un riesgo latente a nivel ecológico y para la sociedad en general, lo que hace indispensable el desarrollo de métodos de tratamientos eficientes, económicamente viables y ambientalmente sostenibles que permitan una adecuada eliminación de los efluentes antes de su descarga final [58].

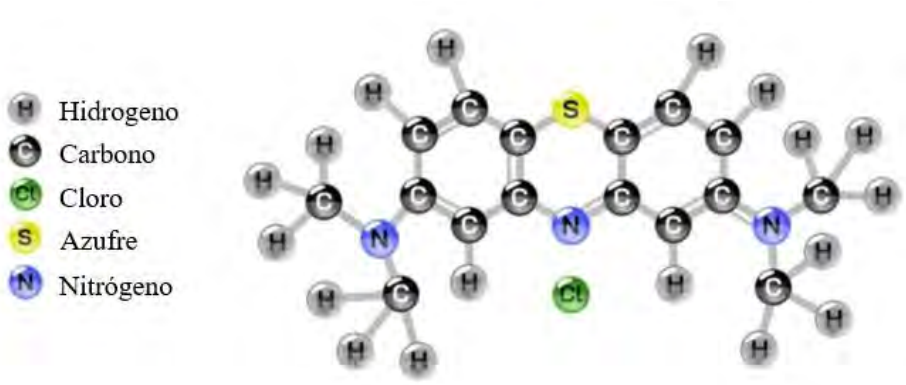


Figura 2.3 *Estructura molecular del colorante azul de metileno (MB).*

2.2 Métodos de tratamiento de agua

En la actualidad, se han utilizado diferentes métodos para la remediación de aguas residuales provenientes de la industria textil, los cuales se pueden dividir en grandes grupos como los tratamientos físico-químicos, tratamiento biológico y procesos de oxidación avanzada [60].

Tabla 2-2 *Clasificación de los métodos de tratamiento de aguas.*

Categoría	Método de tratamiento
Físico-químicos	Adsorción
	Coagulación / floculación
	Electrocoagulación
	Intercambio iónico
	Tecnologías de membrana (UF, MF, NF, RO)
Biológicos	Bacterias
	Hongos
	Algas
	Levaduras
	Biosorción
Oxidación avanzada	Ozonización (O_3)
	UV/H_2O_2
	Proceso Fenton

	Foto-Fenton
	Sonólisis / Sonodegradación
	Fotocatálisis

2.2.1 Tratamientos Físico-químicos

Adsorción: La adsorción es un proceso que consiste en transferir una sustancia soluble (colorantes) hacia la superficie de un material sólido (adsorbente), como carbón activado, biochar o residuos agrícolas modificados. La adsorción del MB se da debido a interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals. Es uno de los métodos más utilizados por su alta eficiencia y facilidad de operación. Además, puede aplicarse como tratamiento terciario en aguas textiles [61].

Coagulación / floculación: En este proceso se utilizan coagulantes químicos, como sulfato de aluminio o cloruro férrico, esto para neutralizar las cargas de las partículas presentes en el agua. Posteriormente se forman flóculos de mayor tamaño que sedimentan fácilmente. Es ampliamente empleado para remover colorantes, sólidos suspendidos y materia orgánica de efluentes textiles. Sin embargo, una desventaja es que genera cantidades importantes de lodos residuales [62].

Electrocoagulación: La electrocoagulación es una técnica que consiste en aplicar corriente eléctrica a electrodos metálicos que están sumergidos en una solución acuosa. Los iones liberados forman hidróxidos metálicos que atrapan contaminantes y colorantes. Este método permite reducir el uso de reactivos químicos, presenta buena eficiencia para aguas residuales textiles, además puede combinarse con otros tratamientos avanzados [63].

Intercambio iónico: El intercambio iónico es un proceso en el que un ion que se encuentra en el solvente remplaza a un ion de la misma carga que se encuentra dentro de un material solido insoluble. Es una técnica eficiente y selectiva, aunque el costo de regeneración puede ser algo elevado [64].

Filtración por membranas: La filtración por membrana es un proceso donde separan contaminantes mediante una barrera semipermeable. Dependiendo del tamaño de poro, el proceso se conoce como ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, estos procesos

permiten remover colorantes y sales. Este método es altamente eficiente para obtener agua reutilizable. Su principal limitación es el ensuciamiento de membranas y el costo de operación [65].

2.2.2 Tratamientos biológicos

Tratamiento biológico con bacterias: Algunas bacterias poseen enzimas capaces de romper enlaces químicos complejos presentes en los colorantes textiles. Durante el proceso metabólico, los microorganismos utilizan parcialmente estos compuestos como fuente de carbono o energía. Este tratamiento es ecológico y económico, sin embargo, algunos colorantes son resistentes a la biodegradación por lo que requieren tiempos prolongados [60].

Tratamiento con hongos: Los hongos, especialmente los de pudrición blanca, producen enzimas oxidativas como lacasas y peroxidasas, las cuales degradan estructuras aromáticas complejas. Estas enzimas rompen los cromóforos responsables del color del azul de metileno. El método destaca por su alta capacidad degradativa y bajo impacto ambiental. No obstante, requiere condiciones controladas de crecimiento [56].

Tratamiento con algas: Las algas paredes celulares de las algas contienen grupos funcionales que interactúan con las moléculas del colorante mediante procesos de bioadsorción y biodegradación. Además, contribuyen a disminuir nutrientes y carga orgánica del agua residual. Este método es considerado sostenible y de bajo costo [66].

Biosorción: La biosorción es un proceso en el que biomasa viva o inactiva, como bacterias, hongos, algas o residuos biológicos, retiene contaminantes presentes en el agua mediante interacciones fisicoquímicas. Los grupos funcionales presentes en las paredes celulares, como carboxilos, hidroxilos y amino, favorecen la unión con el MB. Este método destaca por ser económico, ecológico y eficiente para la remoción de colorantes textiles. Además, puede utilizar materiales biológicos de bajo costo y fácil disponibilidad [66].

2.2.3 Tratamientos de oxidación avanzada

Ozonización (O_3): La ozonización emplea ozono como agente oxidante para romper enlaces dobles y estructuras aromáticas de los colorantes textiles. El ozono puede reaccionar directamente con el contaminante o generar radicales hidroxilo altamente reactivos. Este

método logra una rápida decoloración, aunque requiere equipos especializados y altos costos energéticos [67].

UV/H_2O_2: El proceso UV/H_2O_2 es una tecnología de oxidación avanzada que combina radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo (•OH), las cuales actúan como agentes químicos con la capacidad de romper enlaces y degradar macromoléculas orgánicas complejas. Estos radicales rompen la estructura química del azul de metileno, disminuyendo su color y toxicidad hasta lograr una posible mineralización. El método es eficiente para tratar aguas residuales textiles, aunque requiere consumo energético elevado y control adecuado de las condiciones de operación [68].

Proceso Fenton y Foto-Fenton: El proceso Fenton utiliza peróxido de hidrógeno y hierro ferroso para producir radicales hidroxilos capaces de oxidar contaminantes orgánicos. En el proceso Foto-Fenton, la radiación UV o solar incrementa la generación de radicales y mejora la degradación. Ambos métodos son altamente eficaces para mineralizar colorantes textiles persistentes [69].

Sonólisis/Sonodegradación: La sonodegradación utiliza ultrasonido para generar cavitación acústica en el agua. La implosión de microburbujas produce temperaturas y presiones elevadas que favorecen la formación de radicales oxidantes. Estos radicales degradan moléculas complejas como el azul de metileno. El método puede combinarse con fotocatálisis u ozonización para mejorar la eficiencia [70].

Fotocatálisis: La fotocatálisis utiliza materiales semiconductores que son activados por luz UV o visible, esto para generar radicales libres altamente oxidantes. Estos radicales degradan la estructura química del azul de metileno hasta compuestos menos tóxicos o incluso CO_2 y agua. Es una de las tecnologías más estudiadas para colorantes persistentes [71].

Muchos de los métodos antes mencionados se limitan a desplazar la carga contaminante desde un medio hacia otro, lo que requieren mayor tiempo para su eliminación, además son altamente costosos, tóxicos y brindan una menor eficiencia durante su degradación. Por ello, uno de los métodos que surge como un enfoque emergente con gran potencial es la fotocatálisis, debido a que se trata de un método simple, de procesamiento rápido, con alta

eficiencia para compuestos persistentes, amigable con el medio ambiente y económicamente viable [10], [13].

2.2.4 Fotocatálisis

Dentro de la clasificación de las tecnologías de oxidación avanzada (POA), la fotocatálisis heterogénea se destaca como un método de naturaleza fotoquímica, probablemente una de las tecnologías de química verde más favorables, debido a que elimina una gran variedad de contaminantes orgánicos complejos presentes en medios acuosos. La fotocatálisis se puede definir como el incremento de la velocidad de una reacción fotoinducida, que transforma la luz solar en energía química en presencia de un fotocatalizador [14]. El proceso fotocatalitico inicia con la absorción fotones (luz natural o artificial) con una energía igual o superior a la energía de banda prohibida (band gap) del fotocatalizador (semiconductor), provocando una transferencia de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando huecos (h^+) en la banda de valencia, produciendo portadores de carga (pares e^-/ h^+), evitando siempre su recombinación. Al presentarse una reacción sobre la superficie del fotocatalizador se producen especies transitorias como el radical hidróxilo (•HO) y superóxido ($\bullet O_2^-$), capaces de generar cambios drasticos en la estructura química de los contaminantes, debido a que presentan una fuerte oxidación y reducción de materia orgánica (**Figura 2.4**) [1], [16]. La finalidad del proceso se basa en las reacciones redox que generan los electrones (e^-) y los huecos (h^+), hasta llegar a la degradación total de los contaminantes orgánicos, o transformarlos en productos inofensivos con el medio ambiente, como agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2) [17].

Para tener una excelente efectividad durante el proceso fotocatalitico, este requiere que el contaminante, la fuente de luz incidente y el fotocatalizador se encuentren lo mas cerca posible [18]. En los ultimos año, se han empleado una amplia diverisdad de materiales como fotocatalizadores, pero los semiconductores han sido los más utilizados [19].

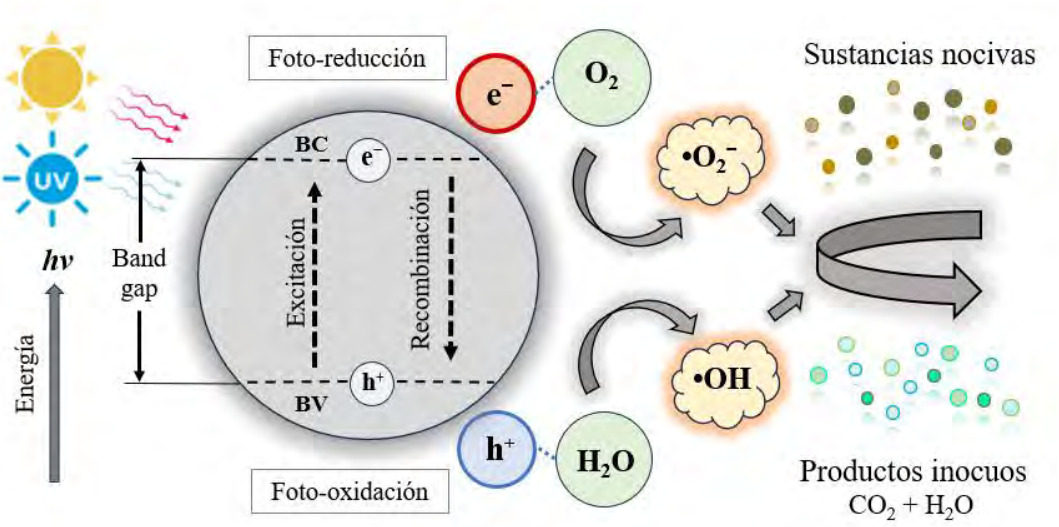


Figura 2.4 *Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea.*

2.3 Semiconductores

Los materiales semiconductores constituyen el grupo más estudiado y utilizado como fotocatalizadores debido a sus propiedades electrónicas particulares, las cuales les permiten participar activamente en procesos fotoquímicos. Estos materiales se caracterizan por presentar una conductividad eléctrica y un band gap intermedios entre los materiales aislantes y los conductores [72]. El band gap (Eg) se puede definir como la diferencia de energía entre la BV y la BC de un material sólido y se pueden clasificar en tres tipos diferentes: conductor (Eg = 0), semiconductor (Eg entre 1.5 a 3.5 eV) y aislante (Eg > 3.5 eV) (ver **Figura 2.5**) [17], [73]. Esta energía representa el umbral mínimo que debe absorber un electrón para excitarse desde la banda de valencia, donde se encuentra ligado al átomo, hacia la banda de conducción, donde puede moverse libremente y contribuir a la conductividad eléctrica. Debido a su ancho de banda prohibida relativamente bajo, las propiedades eléctricas de los semiconductores pueden ser modificadas mediante la aplicación de estímulos externos, tales como la presión, la temperatura, los campos magnéticos, impurezas e incidencia de luz, lo que favorece su aplicación en procesos fotocatalíticos [72].

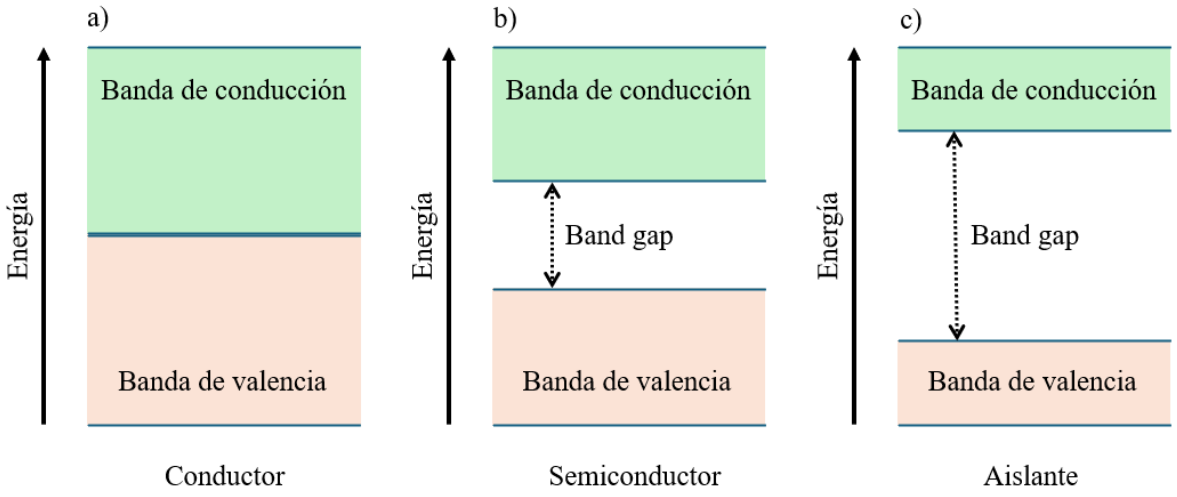


Figura 2.5 *Diagrama de bandas de materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.*

2.3.1 Óxidos metálicos

Entre los materiales semiconductores más empleados en procesos fotocatalíticos, se encuentran los óxidos metálicos también conocidos como óxidos semiconductores. Estos materiales se forman a partir de la combinación entre un elemento metálico y el oxígeno, dando lugar a estructuras de carácter predominante iónico que presentan propiedades electrónicas adecuadas para la activación mediante radiación ultravioleta o visible. Su capacidad para generar pares electrón-hueco bajo irradiación los convierte en materiales altamente útiles en aplicaciones ambientales, especialmente en la degradación de contaminantes en el agua [74].

Actualmente se emplea una gran variedad de óxidos semiconductores con aplicaciones fotocatalíticas, entre los que destacan el óxido de titanio (TiO_2), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de cobre (CuO), el óxido de hierro (Fe_2O_3), el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de cerio (CeO_2), el óxido de tungsteno (WO_3), entre otros [14], [18], [20] Cada uno presenta caracteristicas particulares en cuanto al ancho de banda prohibida, configuracion cristalina, estabilidad química y respúesta a diferentes longitudes de onda, lo que determina su eficiencia fotocatalitica y sus áreas potenciales de aplicación [75].

De los óxidos previamente mencionados, el TiO_2 se ha consolidado como el fotocatalizador más utilizado por su alta eficiencia en el proceso fotocatalitico, debido a su bajo costo de producción, buena estabilidad química y térmica, no toxicidad, fuerte capacidade oxidante, fácil de producir y utilizar, larga durabilidad, baja resistividad, elevada transparencia óptica, y biológicamente inerte, cualidades que permiten su implementación segura y eficaz para la eliminacion de compuestos orgánicos persistentes, el tratamiento de aguas contaminadas y otras aplicaciones ambientales y tecnológicas [14], [15].

2.3.2 Dióxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 también nombrado óxido de titanio (IV) o titania, es un óxido semiconductor tipo n de color blanco (**Figura 2.6**), naturalmente abundante en el planeta, que se presente en tres diferentes formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita [76]. El poliformo rutilo y anatasa presentan una estructura tetragonal, mientras que la brookita una estructura ortorrómbica. El rutilo y la anatasa son las formas cristalinas más empleadas en fotocatálisis, presentando un band gap de 3.0 y 3.2 eV, respectivamente. El TiO_2 en su forma anatasa, presenta una mayor efectividad fotocatalítica, debido a que presenta una menor velocidad de recombinación del pare e^-/ h^+. Termodinámicamente la anatasa es menos estable que el rutilo, sin embargo, su formación se ve favorecida cinéticamente a temperaturas más bajas, presentando un área superficial optimizada junto con una elevada concentración de centros activos para la fijación de moléculas y los posteriores fenómenos de fotocatálisis [23], [24], [25].



Figura 2.6 *Dióxido de titanio en polvo.*

Sin embargo el TiO_2 presenta algunas limitantes para su aplicación en el proceso fotocatalitico solar como la rápida recombinación del par (e^-/ h^+), lo cual genera una pérdida importante de energía y limita el proceso fotocatalítico; otra desventaja importante es que solo puede utilizar el 5% de la energía solar (luz UV) que incide sobre la tierra, debido a su alto valor de band gap (3.0-3.2 eV) [24], [26]. Para resolver estas problemáticas del TiO_2 e incrementar la foto-eficiencia, se han empleado diferentes procesos, tales como el dopaje con elementos metálicos (Fe, Ni, Cr, Pt) y no metálicos (B, C, N, S) [23], [26], la fotosensibilización utilizando tintes orgánicos e inorgánicos [20], [27], la introducción de defectos en la red cristalina [27], y la formación de nanocompuestos [77], [78].

2.4 Defectos estructurales

Los defectos son perturbaciones en la periodicidad de la red cristalina en materiales solidos como vacancias, clúster de átomos y dislocaciones[29]. Los defectos estructurales se pueden clasificar en cuatro grupos importantes: (1) defectos puntuales de dimensión cero (p. ej., vacantes y dopaje), (2) defectos lineales unidimensionales (p. ej., dislocación de tornillo y dislocación de borde), (3) defectos planos bidimensionales (p. ej., límite de grano y límite maclado) y (4) defectos volumétricos tridimensionales (p. ej., desorden reticular y vacío) (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) [28].

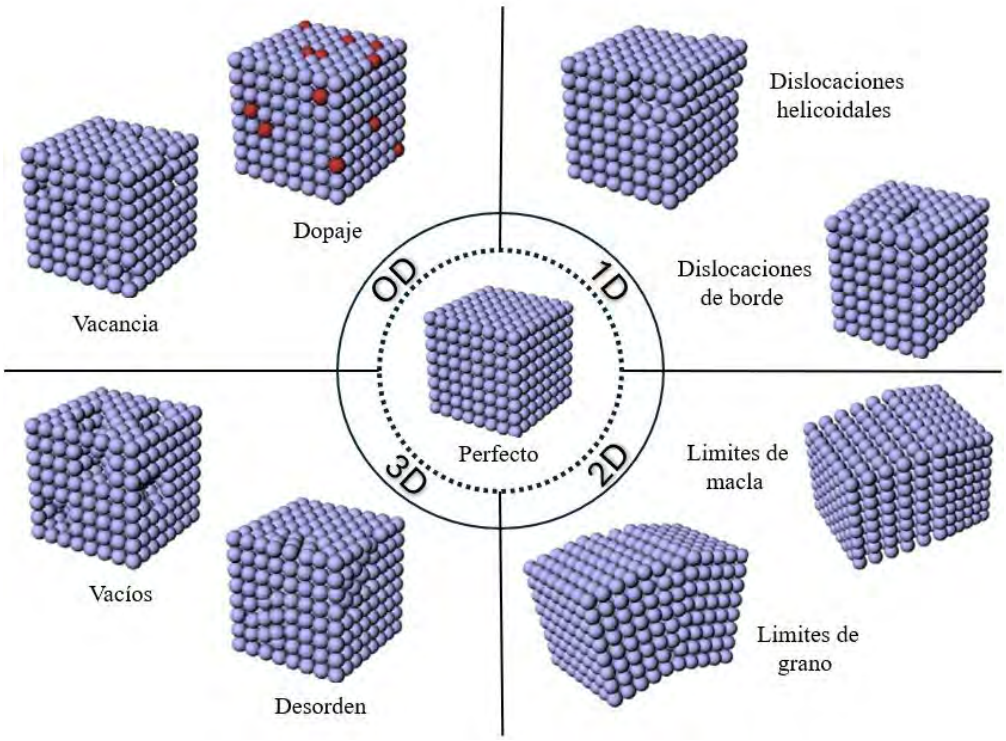


Figura 2.7 *Defectos con diferentes estructuras de disposición atómica en materiales fotocatalíticos.*

2.4.1 Defectos puntuales (0D)

Vacancias: Las vacancias son defectos puntuales donde faltan átomos en la red cristalina. En fotocatálisis, especialmente las vacancias de oxígeno modifican la estructura electrónica del semiconductor generando niveles energéticos dentro de la banda prohibida. Esto mejora la absorción de luz visible y favorece la separación de cargas fotogeneradas, aumentando la actividad fotocatalítica [22].

Dopaje: El dopaje consiste en introducir átomos diferentes dentro de la estructura cristalina del semiconductor. Los elementos dopantes pueden ser metálicos o no metálicos y sustituyen parcial o totalmente a los átomos originales de la red. Este proceso permite ajustar la estructura electrónica del material y ampliar su capacidad de absorción de luz hacia la región visible. Además, el dopaje favorece la separación de cargas fotogeneradas y mejora la eficiencia de los procesos fotocatalíticos [79].

2.4.2 Defectos lineales (1D)

Dislocación de tornillo: La dislocación de tornillo es un defecto lineal en el cual los planos atómicos del cristal se deforman formando una estructura helicoidal alrededor de una línea central. Este tipo de defecto altera el orden periódico de la red cristalina y modifica la movilidad de electrones dentro del material. En fotocatálisis, puede favorecer el transporte direccional de cargas y mejorar algunos procesos de transferencia electrónica. También influye en el crecimiento cristalino y en las propiedades mecánicas del semiconductor [80].

Dislocación de borde: La dislocación de borde ocurre cuando un plano adicional de átomos queda insertado parcialmente dentro de la estructura cristalina. Esta irregularidad genera tensiones locales y distorsiones en la red atómica, modificando las propiedades estructurales y electrónicas del material. En materiales fotocatalíticos, estas zonas pueden actuar como sitios activos para reacciones superficiales y facilitar la separación de cargas. Sin embargo, una concentración excesiva puede promover la recombinación electrón–hueco y disminuir la eficiencia fotocatalítica [28].

2.4.3 Defectos planos (2D)

Límite de grano: Los límites de grano son regiones de contacto entre diferentes dominios cristalinos con distinta orientación estructural. Estas zonas poseen alta energía superficial y presentan una distribución atómica menos ordenada que el resto del cristal. En materiales fotocatalíticos, los límites de grano pueden favorecer la adsorción de contaminantes y mejorar la separación de cargas fotogeneradas. Además, influyen en el transporte de electrones y en la actividad superficial del semiconductor [81].

Límite de macla: El límite maclado es un defecto plano que aparece cuando una parte del cristal presenta una orientación simétrica o especular respecto a otra región. Este fenómeno genera una interfaz ordenada dentro del material cristalino que modifica sus propiedades electrónicas y estructurales. En fotocatálisis, los límites maclados pueden mejorar la movilidad de cargas y favorecer ciertos procesos de transferencia electrónica. También influyen en el crecimiento cristalino y en la estabilidad estructural del semiconductor [82].

2.4.4 Defectos volumétricos (3D)

Desorden reticular: El desorden reticular corresponde a la pérdida parcial del orden periódico de los átomos dentro de la red cristalina. Este defecto puede originarse durante la síntesis, el tratamiento térmico o la introducción de otros defectos estructurales. El desorden modifica las propiedades electrónicas y ópticas del material, generando nuevos estados energéticos dentro de la banda prohibida. En fotocatálisis, puede mejorar la absorción de luz y favorecer la formación de especies reactivas, aunque un exceso reduce la estabilidad estructural [28].

Vacío: Los vacíos son defectos volumétricos tridimensionales formados por cavidades o huecos relativamente grandes dentro del material cristalino. Estos espacios pueden generarse por la agrupación de vacancias o durante procesos de crecimiento y tratamiento térmico. Los vacíos incrementan el área superficial específica y favorecen la difusión de reactivos dentro del semiconductor. En aplicaciones fotocatalíticas, pueden mejorar la adsorción de contaminantes y facilitar las reacciones superficiales, aunque en exceso puede debilitar la estructura del material [31].

2.4.5 Vacancias de oxígeno (Vo)

Entre los diferentes tipos de defectos estructurales empleados en la ingeniería de materiales fotocatalíticos, las vacancias se reconocen como uno de los defectos más importantes debido a su fuerte influencia sobre las propiedades de los semiconductores. Las vacancias son defectos puntuales (0D) que se originan por la ausencia de un átomo en su sitio regular dentro de la red cristalina, estos defectos pueden actuar en masa o superficie en materiales fotocatalíticos [83]. En particular las vacancias de oxígeno (Vo) se emplean para producir sitios activos que afectan positivamente la fotoexitación de electrones, generando estados intermedios entre la banda de valencia y la de conducción, disminuyendo el band gap y ampliando el rango de absorción de luz, de igual forma reducen la velocidad de recombinación del par e^-/ h^+ y actúan como centros de captura de electrones o huecos para promover la separación cargas [28]. Las Vo incluyen el auto dopaje del Ti^{3+}, lo que genera modificaciones estructurales en el TiO_2, permitiendo optimizar sus propiedades

fisicoquímicas, electrónicas, ópticas y el transporte de carga [30]. Actualmente existen diferentes métodos para sintetizar el TiO_2 con Vo, entre ellos se encuentra la hidrogenación, tratamiento con plasma, reducción electroquímica, reducción y oxidación química. En particular el método de oxidación química u oxidación asistida por reducción se presenta como una estrategia efectiva para producir Vo en la estructura cristalina del TiO_2, debido a que se utilizan agentes reductores con el propósito de limitar la oxidación completa del titanio, lo que favorece la formación y estabilización de Vo, así como una alta concentración de Ti^{3+} asociados a dichos defectos [28], [84].

2.4.6 Oxidación asistida por reducción

La oxidación asistida por reducción es un proceso químico fundamental dentro de las reacciones de transferencia de electrones (redox), donde la oxidación (perdida de electrones) de una especie ocurre simultáneamente con la reducción (ganancia de electrones) de otra. En este método, el agente reductor provoca la reducción de una sustancia y de forma simultánea se oxida él mismo. La especie que se reduce actúa como agente oxidante, aceptando electrones y provocando la oxidación de la otra sustancia [85]. Este método permite ajustar el band gap, controlar la densidad de Vo y producir una alta superficie específica, variando la cantidad del agente reductor empleado y temperatura de calcinación [31].

Algunos de los agentes reductores empleados en este método son compuestos inorgánicos como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$), el amoníaco (NH_3), el tetrahidruro de litio y aluminio ($LiAlH_4$), el polvo de magnesio (Mg), entre otros. Sin embargo, estos agentes reductores presentan un grado elevado de toxicidad y una baja eficiencia en el proceso de reducción, pues en ocasiones son muy selectivos durante el proceso de síntesis. A causa de ello se ha considerado emplear agentes reductores verdes, a partir de compuestos orgánicos, como una nueva alternativa, donde se han utilizado organismos vivos como bacterias, hongos, algas y plantas (ver **Figura 2.8**), debido a que son amigables con el medio ambiente, de bajo costo y de simple procesamiento [29].

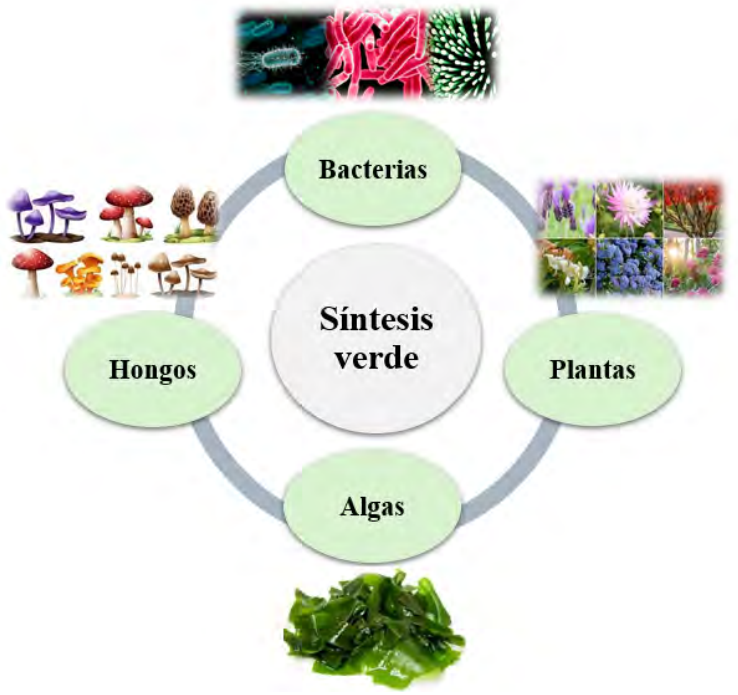


Figura 2.8 *Agentes reductores verdes.*

2.5 Extractos de plantas

Los extractos de diferentes plantas han sido utilizados como potentes agentes reductores y estabilizantes durante la síntesis verde, debido a que contienen una gran cantidad de fitoquímicos, tales como flavonoides, polifenoles, ácidos orgánicos, antocianinas, proteínas, aminoácidos, entre otros. Los extractos pueden obtenerse de diferentes partes de la planta como raíces, tallos, hojas, pétalos, flores o frutos (ver **Figura 2.9**) [32].

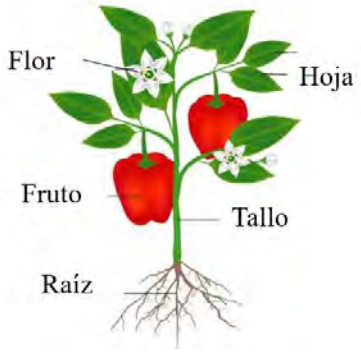


Figura 2.9 *Partes de la planta utilizadas para la obtención de extractos vegetales.*

Algunos de los extractos de plantas más utilizados para la síntesis verde de NPs de metales y óxidos metálicos son: *Ocimum tenuiflorum, Piper betel, Moringa oleifera, cascara de mango, Coriandrum sativum, Nyctanthes arbor-tristis, Catharanthus roseus, Annona squamosa, Aloe vera, Psidium guajava, Citrus reticulata, Azardirachta indica, Hibiscus Sabdariffa* [86], [87].

2.5.1 Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*)

La jamaica tambien conocida por su nombre cientifico como *Hibiscus Sabdariffa*, es una planta subarbusto herbáceo perteneciente a la familia de las Malvaceae con flores rojas en forma de cálices (**Figura 2.10**), cultivada en clima tropical/subtropical como África occidental, India, México, Malasia y otras partes de Asia. Es una planta muy popular que se consume en todo el mundo debido a sus propiedades afrodisíacas y farmacológicas, por su alto contenido en compuestos bioactivos, tales como polifenoles y ácidos orgánicos como el ácido cítrico, el ácido hidroxicítrico y el ácido de hibisco. También están presentes flavonoides como la quercetina, la luteolina, las antocianinas, la gosipetina, y sus respectivos glucósidos [34], [35]. Las antocianinas presentes en el extracto de la flor de jamaica, son sinónimo de una fuerte actividad antioxidante y proporcionan ese color rojo brillante [40], [41].



Figura 2.10 *Flor de jamaica (Hibiscus Sabdariffa).*

3 METODOLOGÍA

3.1 Material requerido

Para la obtención del extracto de jamaica, se utilizaron polvos de flor de jamaica marca Sango, y agua desionizada como solvente. Para la síntesis de nanopartículas (NPs) de TiO_2 se utilizó agua desionizada como solvente, hidróxido de amonio (NH_4OH) marca Jalmek con una pureza del 28.0-30.0% como catalizador y tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) marca Sigma-Aldrich con una pureza del 99.9% como precursor metálico. Para evaluar las propiedades fotocatalíticas de las NPs, se utilizó azul de metileno (MB) marca Golden Bell.

3.2 Infraestructura

3.2.1 Laboratorios y equipos

En la Facultad de Ingeniería Mochis (FIM) de la Universidad Autónoma de Sinaloa (UAS) se contó con el acceso al laboratorio de química de materiales para la síntesis de NPs y el laboratorio de óptica para la caracterización de las NPs mediante, el equipo de espectrofotometría UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800. En el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), en Chihuahua, Chihuahua, México, se contó con el acceso a los equipos de FTIR Perkin-Elmer Specturm GX, TGA SDT Q600 TA Instruments, DRX modelo Panalytical X´pert PRO, Raman LabRam HR Evolution Horiba, Espectrofotómetro de UV-Vis Cary 5000 y TEM HITACHI Nanotech modelo 7700. Mientras que en CIMAV, Monterrey, Nuevo león, México, se contó con el acceso al equipo XPS Escalab 250Xi (Thermofisher).

3.3 Experimentación

3.3.1 Obtención del extracto de flor de jamaica

Para la obtención del extracto de flor de jamaica, primero se agregó 10 gr de polvo de flor de jamaica en 100 ml de agua desionizada en un vaso de precipitado (**Figura 3.1a**). Después, el vaso de precipitado se colocó en un baño térmico a una temperatura de 90 °C por 1 hr bajo

agitación mecánica (**Figura 3.1b**). Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó en una centrifuga a 5000 rpm por 5 minutos (**Figura 3.1c**), para separar el sobrenadante y así extraer únicamente el líquido del extracto (**Figura 3.1d**). Por último, el extracto se almaceno en un refrigerador para su uso posterior.

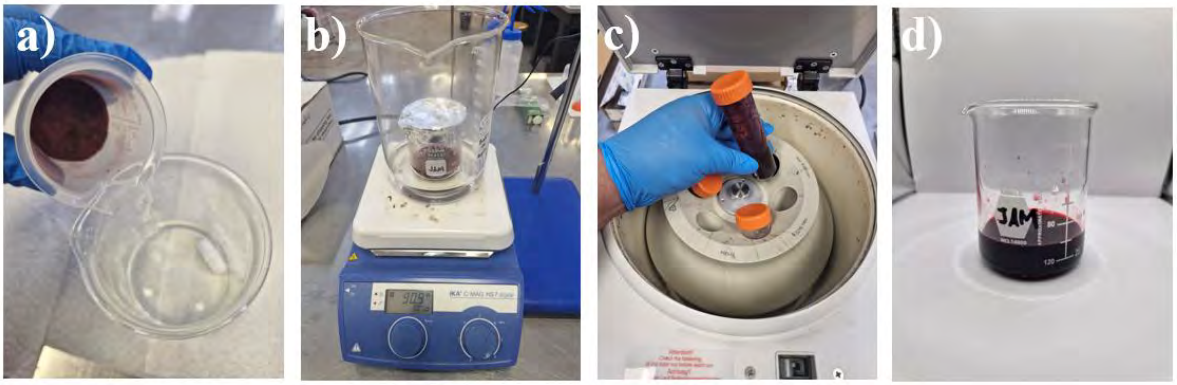


Figura 3.1 *Obtención del extracto de flor de jamaica: a) adición de polvos de flor de jamaica en agua desionizada, b) baño térmico a 90 °C por 1 hr, c) centrifugado a 5000 rpm por 5 min y d) obtención del extracto de jamaica.*

3.3.2 Síntesis de NPs de TiO_2 con el extracto de jamaica

Para la síntesis verde de las NPs de TiO_2, primero se agregó 1.5 ml de $TiCl_4$ en 40 ml de agua desionizada bajo agitación mecánica durante 30 min (**Figura 3.2a**). Después, a la mezcla se agregó 8.5 ml de extracto de flor de jamaica y se agitó durante otros 30 min (**Figura 3.2b**). Posteriormente, se agregó 4 ml de NH_4OH y se volvió agitar por 30 min más (**Figura 3.2c**). Una vez transcurrido el tiempo de agitación, la mezcla se colocó dentro de un baño térmico con aceite mineral a una temperatura de 60 °C por 12 hrs, en reposo, para que se evaporara todo el solvente (**Figura 3.2d**). Luego de transcurrido el tiempo la muestra obtenida se trasladó a una cápsula de porcelana (**Figura 3.2e**) y se le dio tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas (**Figura 3.2f**) (400, 500 y 600 °C) durante 1 hr. Por último, cada muestra se colocó en un mortero de ágata para triturar el material de manera manual (**Figura 3.2g**), hasta que se obtuvo un polvo fino (**Figura 3.2h**).

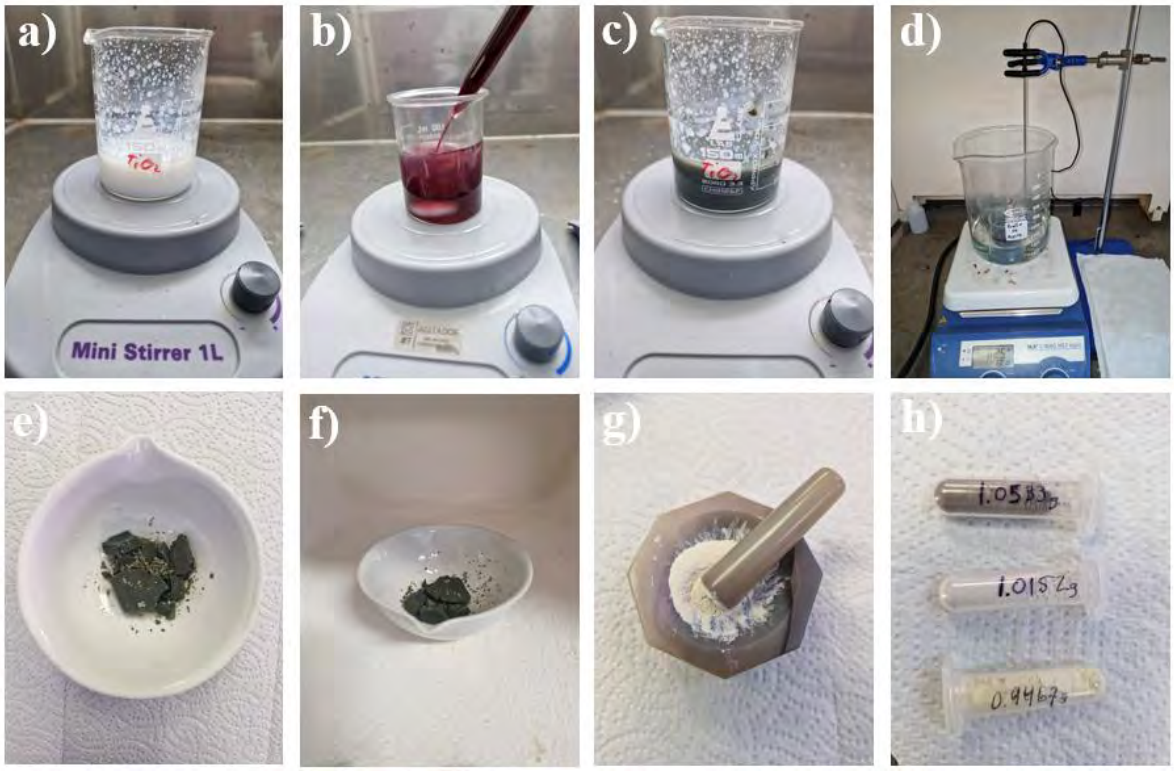


Figura 3.2 *Síntesis de NPs de TiO_2 con el extracto de jamaica: a) adición de $TiCl_4$, b) adición de extracto de jamaica, c) adición de NH_4OH, d) baño térmico a 60 °C por 12 hrs, e) colocación en capsula de porcelana, f) aplicación de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, g) triturado del material y h) obtención de polvos finos.*

3.3.3 Evaluación de las propiedades fotocatalíticas

3.3.3.1 Preparación del colorante

Para evaluar las propiedades fotocatalíticas de las NPs de TiO_2 sintetizadas, se preparó una solución del colorante MB. Para esto, en un litro de agua desionizada se agregaron 15 mg del MB en polvo marca Fagalab, para obtener una concentración de 15 ppm (**Figura 3.3**). Después, se colocó la solución en agitación magnética por 30 min para disolver el colorante completamente.



Figura 3.3 *Colorante MB a una concentración de 15 ppm.*

3.3.3.2 Degradación fotocatalítica del MB mediante irradiación solar

Primero se colocó 50 ml de la solución del MB en un vaso de precipitado (**Figura 3.4a**). Después se le agregó 50 mg de las NPs de TiO_2 (**Figura 3.4b**) y la reacción se dejó bajo agitación magnética durante 30 min en la oscuridad para alcanzar el equilibrio de absorción-desorción del sistema. En el sol, la reacción fue expuesta bajo irradiación solar el día 23 de septiembre de 2024, en un intervalo de tiempo de 11:00 a.m. a 2:00 p.m. en Los Mochis, Sinaloa, México (**Figura 3.4c**). Durante este tiempo se tomaron 2 ml de muestra cada 10 min hasta los 50 min (**Figura 3.4d**). A fin de cuantificar la degradación, se realizó el seguimiento analítico de las muestras por medio de espectrofotometría UV-Vis, registrando los cambios en la banda de absorción máxima localizada a 664 nm. Este protocolo de medición se replicó bajo condiciones idénticas para la totalidad de los materiales fotocatalíticos sintetizados.



Figura 3.4 *Degradación fotocatalítica del MB mediante irradiación solar: a) solución de MB, b) pesaje de las NPs de TiO_2, c) exposición bajo irradiación solar y d) muestras tomadas a cada 10 min.*

3.3.3.3 Degradación fotocatalítica del MB mediante lampara de luz visible

Primero se colocó 50 ml de la solución del MB en un vaso de precipitado (**Figura 3.5a**). Después se le agregó 50 mg de las NPs de TiO_2 (**Figura 3.5b**) y la reacción se dejó bajo agitación magnética durante 30 min en la oscuridad para alcanzar el equilibrio de absorción-desorción del sistema. Posteriormente, la reacción fue expuesta bajo luz visible mediante una lampara Auzilar (luz led, 6000 K, 25 W, 380-800 nm) por un tiempo de 180 min (**Figura 3.5c**). Durante este periodo se tomaron 2 ml de muestra cada 30 min hasta los 180 min (**Figura 3.5d**). A fin de cuantificar la degradación, se realizó el seguimiento analítico de las muestras por medio de espectrofotometría UV-Vis, registrando los cambios en la banda de absorción máxima localizada a 664 nm. Este protocolo de medición se replicó bajo condiciones idénticas para la totalidad de los materiales fotocatalíticos sintetizados.

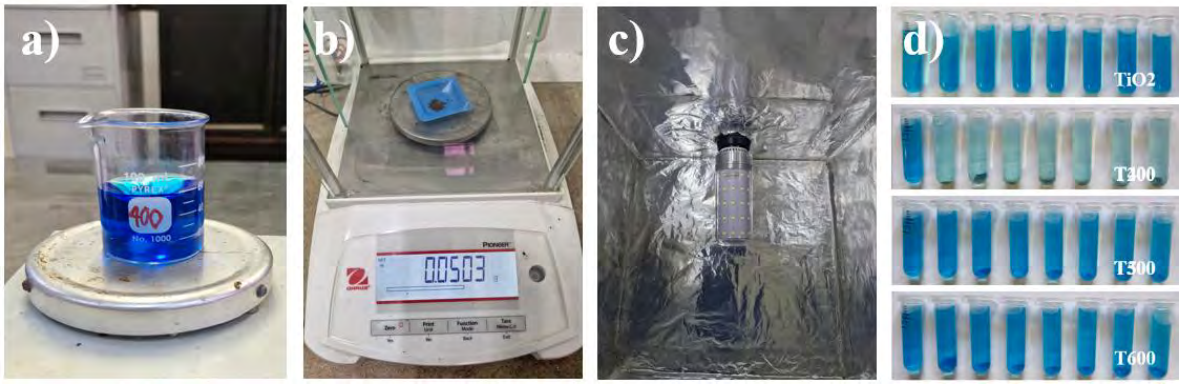


Figura 3.5 *Degradación fotocatalítica del MB mediante lampara de luz visible: a) solución de MB, b) pesaje de las NPs de TiO_2, c) exposición bajo lampara de luz visible y d) muestras tomadas a cada 30 min.*

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo empleando un instrumento marca Perkin Elmer, específicamente el modelo Spectrum GX. Las muestras se prepararon utilizando KBr para formar una pastilla y se analizó en modo transmitancia. Los espectros FTIR fueron adquiridos utilizando un detector de haz medio en un rango de trabajo de 4000 a 500 cm^{-1}, el cual tiene un tamaño de paso mínimo de 1 μm.



Figura 3.6 *Espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Specturm GX.*

3.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas se obtuvieron con el equipo SDT Q600 TA Instruments, que operar con los siguientes parámetros: intervalo de temperatura de ambiente hasta 1500 °C, atmósfera estática de aire o flujo de nitrógeno, capacidad de muestras de 200 mg, velocidad de calentamiento de 0.1 a 25 °C/min. Todas las muestras fueron en polvos y se midieron con un rango de temperatura de 25 a 900 °C con atmósfera de aire y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



Figura 3.7 *Equipo de análisis termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments.*

3.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Empleando un difractómetro modelo X´pert PRO de la marca Panalytical, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X (DRX) con el propósito de identificar las fases cristalinas y el ordenamiento estructural de las muestras sintetizadas, usando radiación Cu Kα con un

detector en geometría Bragg-Brentano a 40 kV y 35 mA. Las muestras se midieron con tamaño de paso de 0.02°, velocidad de barrido de 3°/min y un rango de medición de 10 a 80°.



Figura 3.8 *Difractómetro de rayos X modelo Panalytical X´pert PRO.*

3.4.4 Espectroscopía Raman

Mediante el uso de un equipo Horiba, modelo LabRam HR Evolution, se registraron los espectros correspondientes a la técnica de espectroscopía Raman. El equipo se utilizó para a identificar y confirmar las fases cristalinas, el cual utiliza un láser de helio-neón con una longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 14 mW, empleando un rango de barrido de 100 a 800 cm^{-1}, utilizando un objetivo de 100x y una abertura de ~1 micra.



Figura 3.9 *Espectrómetro LabRam HR Evolution Horiba.*

3.4.5 Espectroscopía UV-Vis

Para la evaluación de las propiedades fotocatalíticas de las NPs sintetizadas, se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-1800, con un rango de medición de 200 a 800 nm, presenta una resolución de 1 nm en un instrumento compacto de doble haz, con una velocidad de barrido de 480 nm/min, mediante el software UVProbe.



Figura 3.10 *Espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu modelo UV-1800.*

Para obtener los espectros de absorción y el cálculo del band gap de las NPs sintetizadas, se utilizó un espectrofotómetro de UV-vis modelo Cary 5000, con un rango de medición de 200 a 800 nm. Es un equipo de doble haz, de escaneo rápido y alto rendimiento, con un rango de ancho de banda espectral de 0.01-5.00 nm, lo que permite controlar la resolución de los datos, mediante el software Cary WinUV.



Figura 3.11 *Espectrofotómetro de UV-vis Cary 5000.*

3.4.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Con la finalidad de colectar los espectros generales de barrido amplio (survey) y los perfiles de alta resolución de los elementos principales, se empleó un analizador XPS modelo Escalab 250Xi de la firma Thermofisher, con una fuente monocromática de Al Kα (1486.68 eV, WF: 4.2 eV) y un analizador hemisférico con doble foco de 180° con sistema de detector doble para espectroscopía y adquisición de imágenes 2D. Tomando como criterio de calibración la energía de enlace de 284.5 eV correspondiente a la señal principal del carbono (C1s), se procedió a realizar la corrección por carga de todos los espectros obtenidos.



Figura 3.12 *Espectrofotómetro XPS Escalab 250Xi (Thermofisher).*

3.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para el análisis de la morfología, las capturas se colectaron a través de un instrumento HITACHI Nanotech 7700 de transmisión electrónica. Las condiciones experimentales incluyeron un voltaje de aceleración de 200 kV y el auxilio de un corrector de aberración esférica dispuesto en la lente condensadora.



Figura 3.13 *Microscopio HITACHI Nanotech modelo 7700.*

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Obtención del extracto de flor de jamaica

4.1.1 Espectroscopia UV-Vis

En la **Figura 4.1** se muestra el espectro UV-Vis del extracto de jamaica en medio acuoso (agua desionizada), donde se observan dos bandas características. La primera banda se presenta a una longitud de onda de 283 nm, que corresponde a compuestos fenólicos [37], y un pequeño hombro a 324 nm, el cual es atribuido a los flavonoides y ácidos fenólicos [36]. La segunda banda que es la más característica del extracto se observa a una longitud de onda de 519 nm que corresponde a las antocianinas [36], [37], [38], [39]. Estos resultados nos indican que se obtuvo con éxito el extracto de flor de jamaica con altas concentraciones de compuestos bioactivos mediante el método de infusión.

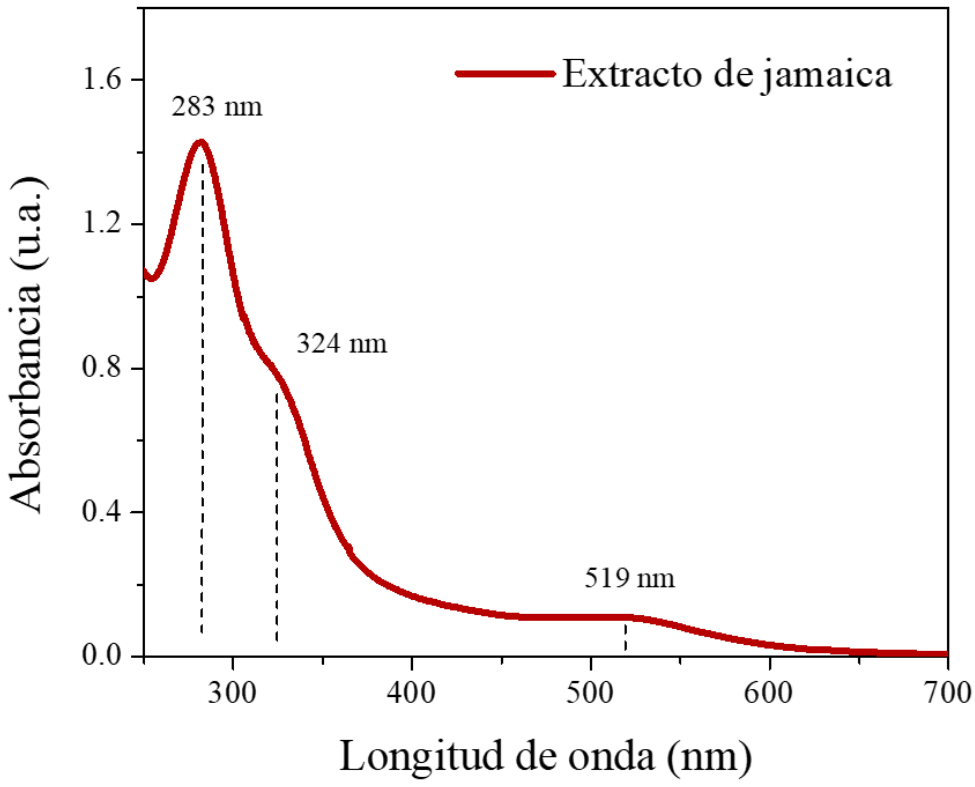


Figura 4.1 *Espectro UV-vis del extracto de flor de jamaica.*

4.2 Obtención de NPs de TiO_2 con extracto de flor de jamaica

4.2.1 Fotografías de los polvos de TiO_2 obtenidos después de la síntesis

En la **Figura 4.2** se muestran los polvos de TiO_2 obtenidos después del proceso de síntesis sin extracto (TiO_2) y con extracto de jamaica a diferentes temperaturas, 400, 500 y 600 °C, (T400, T500, T600). En la muestra de TiO_2 (**Figura 4.2a**), se observa un color blanco brillante, el cual es característico del material y ha sido ampliamente reportado en literatura [27]. Para la muestra T400 (**Figura 4.2b**), se observa un cambio en la coloración, pasando a un tono café claro. Este cambio en la coloración se atribuye especialmente a una mayor concentración de vacancias de oxígeno (Vo) en bulto. Este resultado nos indica que cuanto más oscuro es el color, mayor es la concentración de este tipo de defectos. Dicho fenómeno está influenciado por factores como el tratamiento térmico empleado durante el proceso de síntesis, el cual genera una mejor distribución de Vo en superficie y/o masa variando las temperaturas de calcinación [22]. Para las muestras de T500 y T600 (**Figura 4.2c y 4.2d**), se observa una coloración muy similar a la muestra de TiO_2, lo que nos puede indicar que probablemente contenga una menor concentración de Vo en bulto (masa) de acuerdo con algunas publicaciones [29], [30]. Además, se ha reportado que estos defectos alteran las propiedades fotocatalíticas del material, aumentando considerablemente su eficiencia en la degradación de contaminantes en el agua, utilizando luz solar [22], [29], [30], [88].

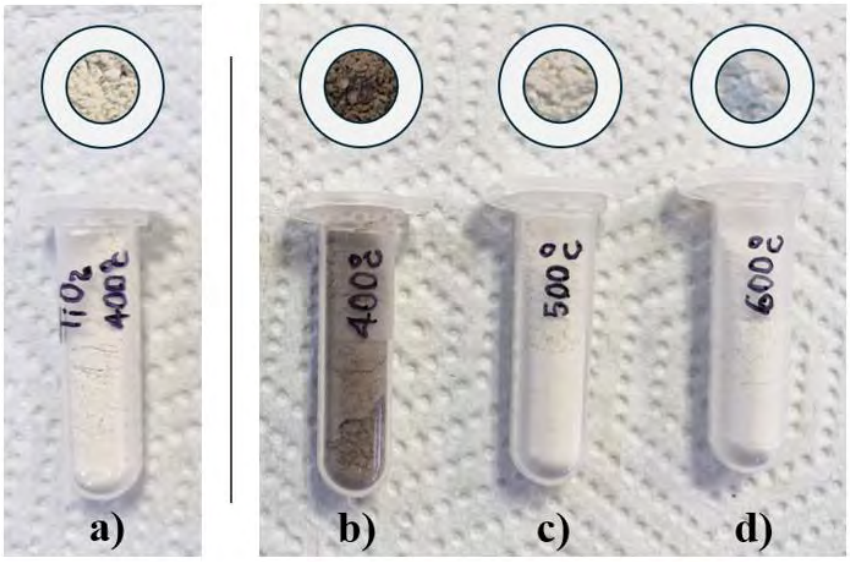


Figura 4.2 *Polvos de TiO_2 sin extracto a) y con extracto de jamaica empleando tratamiento térmico a diferentes temperaturas b) 400 °C, c) 500 °C y d) 600 °C.*

4.2.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la **Figura 4.3**, se muestra los espectros FTIR de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600). En el espectro FTIR del TiO_2, se presenta una banda amplia entre los 3200 y 3500 cm^{-1} aproximadamente, el cual corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilo (– OH). Por otra parte, se observa una banda a 1638 cm^{-1} asociado con el modo de flexión del – OH del agua en la superficie del TiO_2 [26]. También se aprecia una banda muy amplia e intensa aproximadamente a 500 cm^{-1}, la cual es característica de las vibraciones de enlace Ti – O – Ti [89]. Cabe mencionar que estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura para el TiO_2, lo que ratifica su obtención exitosa [19]. Mientras que los espectros FTIR de T400, T500 y T600, se presentan las mismas bandas atribuidas a la muestra del TiO_2, lo que confirma que para las tres muestras se obtuvo con éxito el TiO_2. Además, se observa una disminución de las bandas correspondientes a los grupos – OH de estiramiento y flexión de las muestras antes mencionadas en comparación con el TiO_2, esto se atribuye al aumento en la temperatura de calcinación, lo que provoca que los grupos – OH más estables se degraden. Por último, cabe mencionar que no se observa la presencia de las bandas FTIR características

del extracto de jamaica, lo que nos confirma la ausencia de material orgánico, esto se atribuye al tratamiento térmico empleado durante el proceso de síntesis [34], [90].

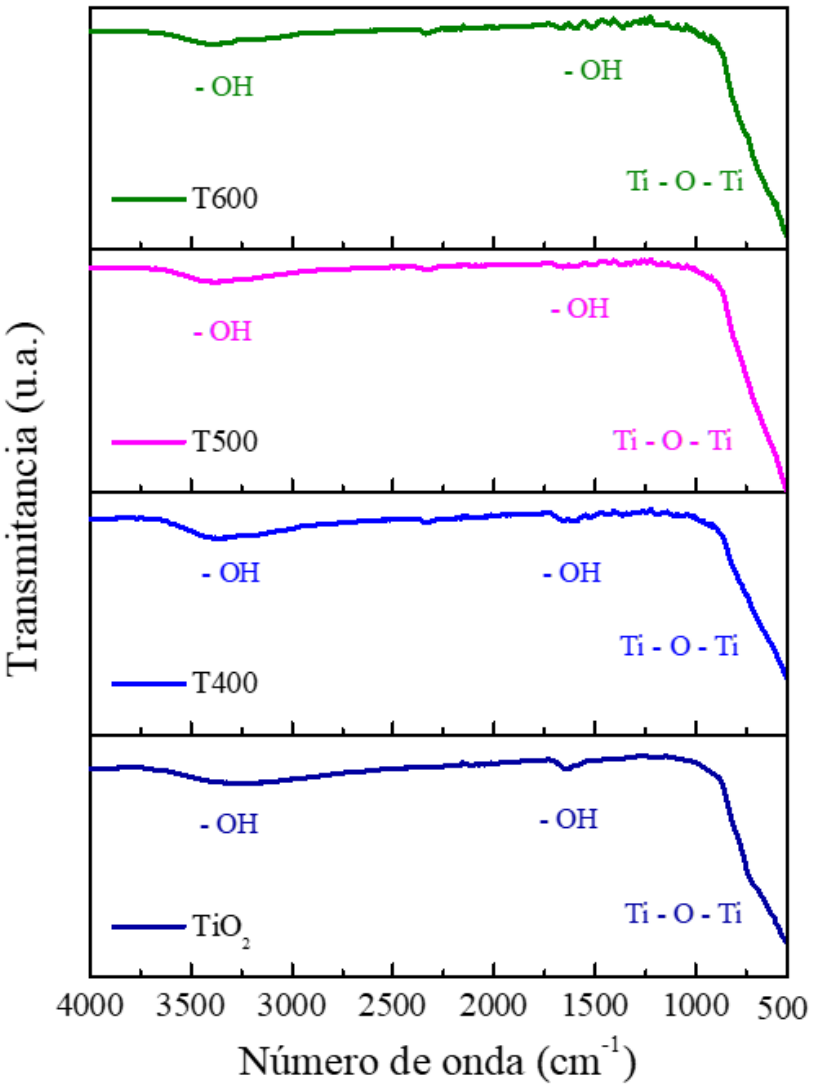


Figura 4.3 *Espectros FTIR de las muestras de TiO_2 y TiO_2 con extracto de jamaica, empleando tratamiento térmico a 400, 500 y 600 °C.*

4.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 4.4**, se observan los termogramas de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el termograma de TiO_2, se observa una pérdida de peso de ~3 % en un rango de temperatura de 25 a 200 °C, correspondiente a la zona I, esto se atribuye a las moléculas de

agua físicamente adsorbidas en la superficie del TiO_2. Para la zona II, en un rango de temperatura de 200 a 550 °C se aprecia una pequeña pérdida ~ 1 %, la cual es atribuida principalmente a la eliminación de los grupos hidroxilo (– OH). Para la zona III, en un rango de temperatura de 550 a 800 °C se aprecia una pérdida mínima de peso ~ 1 %, atribuida a los grupos – OH más estables, quedando solamente el TiO_2 [42], [91]. Estos resultados nos indican que el material es muy estable a altas temperaturas, lo que coincide con lo ya reportado en la literatura [92], [93], [94]. Para los termogramas de las muestras T400, T500 y T600 se observan las mismas perdidas de peso a las del TiO_2 (ver **Tabla 4-1**). Estos resultados, nos indica que el tratamiento térmico (400, 500 y 600 °C) empleado durante el proceso de síntesis, elimino por completo las moléculas orgánicas contenidas en el extracto de jamaica, ya que no se aprecia ninguna pérdida de peso atribuida al extracto natural [95]. Cabe mencionar que estos resultados son congruentes con lo mostrado en el análisis de FT-IR, confirmando con ambas técnicas la ausencia de material orgánico.

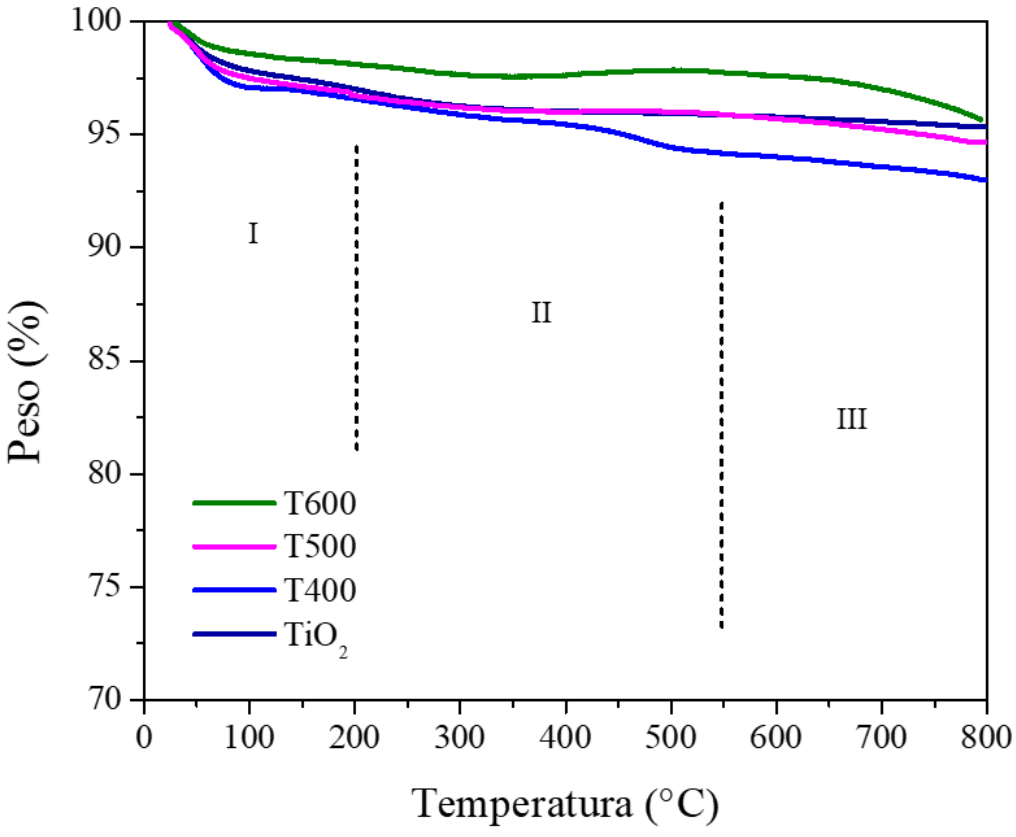


Figura 4.4 *Termogramas de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

Tabla 4-1 *Porcentajes de pérdida de peso para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

Muestra	Pérdida de Peso (%)			
	Agua Adsorbida	**Reducción – OH**	**Grupos – OH presentes aun**	**Total**
TiO_2	2.53	1.55	0.42	4.50
T400	2.96	1.68	2.25	6.89
T500	2.81	1.27	1.26	5.34
T600	1.68	0.68	1.93	4.29

4.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

En la **Figura 4.5**, se observan los patrones DRX de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el difractograma del TiO_2, se observa la presencia de picos bien definidos a 25.32°, 37.85°, 48.07°, 53.96°, 55.14°, 62.73°, 68.87°, 70.29° y 75.11°, los cuales están asociados con los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente. Estos resultados nos indica que se obtuvo TiO_2 totalmente cristalino con una estructura tetragonal en fase anatasa, según la tarjeta JCPDS no. 21-1272. Asimismo, la ausencia de picos correspondientes a otras fases confirma la pureza del material obtenido. Estos hallazgos son consistentes con los reportes previos de la literatura [13], [96]. En los difractogramas de las muestras T400, T500 y T600, se muestran los picos antes mencionados a 25.32°, 37.85°, 48.07°, 53.96°, 55.14°, 62.73°, 68.87°, 70.29° y 75.11°, los cuales corresponden a los planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase anatasa (JCPDS no. 21-1272) [19]. Además, se observar la presencia de otros picos de baja intensidad a 27.98°, 40.6° y 44.1°, los cuales están asociados con los planos cristalinos (110), (111) y (210), respectivamente, los cuales se atribuyen a la fase rutilo (JCPDS no. 21-1276). [26], [97]. Estos resultados nos indican que para las muestras antes mencionadas, se obtuvo TiO_2 cristalino con una fase mixta o bifásica anatasa/rutilo sin presencia de otras fases o impurezas [8]. La coexistencia de ambas fases sugiere que el extracto de jamaica y el tratamiento térmico empleado a diferentes temperaturas permitió el inicio de la transición de anatasa a rutilo [98], [99]. Cabe mencionar que en la literatura se ha reportado que estos resultados presentan cambios

importantes en sus propiedades fisicoquímicas, lo que puede mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 debido a la transferencia de electrones en la interfase entre ambas estructuras cristalinas, lo que reduce la recombinación del par e^-/h^+[26].

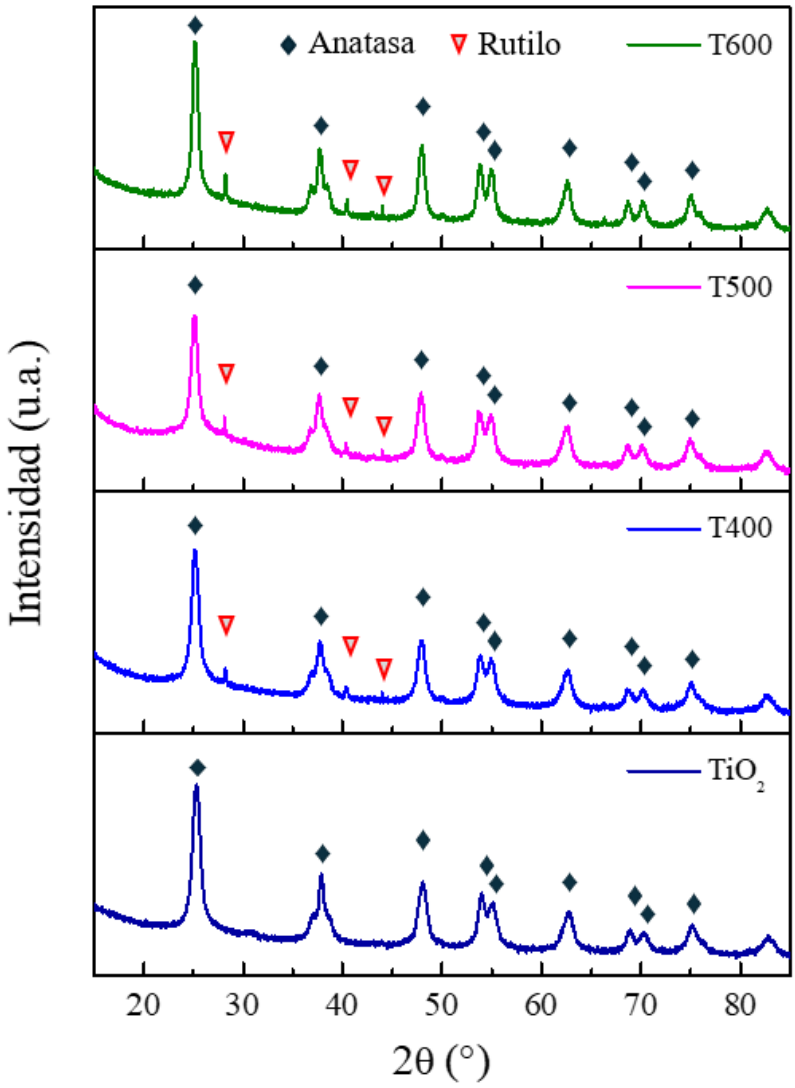


Figura 4.5 *Patrones DRX de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

4.2.5 Espectroscopia Raman

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran los espectros Raman de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el espectro Raman del TiO_2, se aprecian 5 bandas a 146 cm^{-1}, 199 cm^{-1}, 399 cm^{-1}, 518 cm^{-1} y 640 cm^{-1}, correspondientes a $E_{g\,(1)}$, $E_{g\,(2)}$,

A_{1g}, B_{1g} y $E_{g\,(3)}$, respectivamente, que se atribuyen a los principales modos de vibración del TiO_2 en fase anatasa, lo cual es consistente con los antecedentes bibliográficos. [96], [100]. Para los espectros Raman de las muestras T400, T500 y T600, se observan las mismas 5 bandas correspondientes a los modos vibracionales del TiO_2 en fase anatasa. Además, se aprecian dos bandas adicionales a 459 cm^{-1} y 602 cm^{-1}, correspondientes a E_g y A_{1g}, respectivamente, que se atribuye a los modos de vibración del TiO_2 en su fase rutilo, lo que nos confirma la formación de TiO_2 con una fase mixta anatasa/rutilo, según lo ya reportado en literatura [13], [100], [101]. También se observa que, a mayor temperatura de calcinación durante el proceso de síntesis, aumenta la intensidad de las dos bandas para cada muestra, esto se atribuye a que va cambiando de fase anatasa a rutilo. Cabe mencionar que estos resultados son congruentes con lo mostrado en el análisis de DRX, que para la muestra TiO_2 presenta una fase anatasa y para las muestras T400, T500 y T600 presenta una fase mixta anatasa/rutilo.

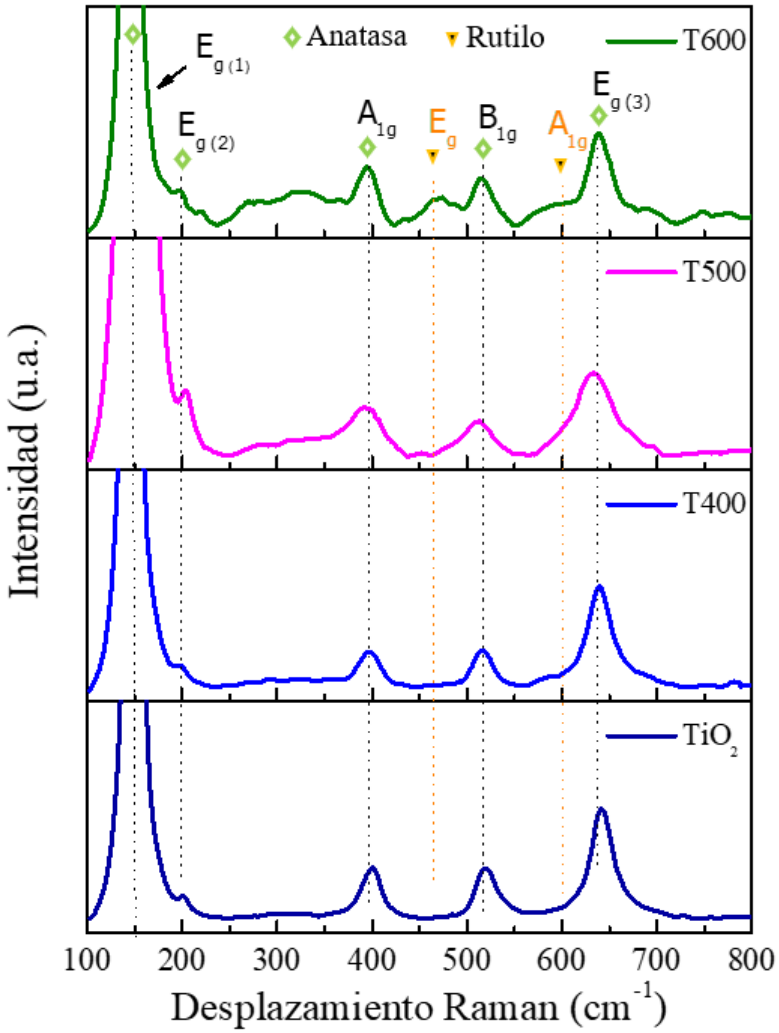


Figura 4.6 *Espectros Raman de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

4.2.6 Espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis)

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran los espectros UV-Vis de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el espectro UV-Vis de TiO_2, se observa una banda de absorción ~380 nm, la cual es característica del TiO_2 y ha sido ampliamente reportada en la literatura [19]. Para el espectro UV-Vis de la muestra T400, se observa una banda de absorción alrededor de los 400 nm, el cual presenta un desplazamiento batocrómico comparado con el espectro UV-Vis del TiO_2. Este desplazamiento se atribuye a la presencia de una gran cantidad de Vo, lo que genera estados electrónicos intermedios justo por debajo

del borde de la banda de conducción (CB), provocando un aumento del rango de absorción [29], [30], [98], [102]. Mientras que para los espectros UV-Vis de las muestras T500 y T600, se observa un comportamiento similar al espectro UV-Vis del TiO_2, esto se atribuye a la presencia de una menor concentración de Vo, lo que genera una menor cantidad de estados electrónicos intermedios y, en consecuencia, se mantiene la absorbancia [26], [30], [103]. Cabe mencionar que estos resultados son congruentes con lo mostrado en las fotografías de los polvos obtenidos de las muestras después de la síntesis.

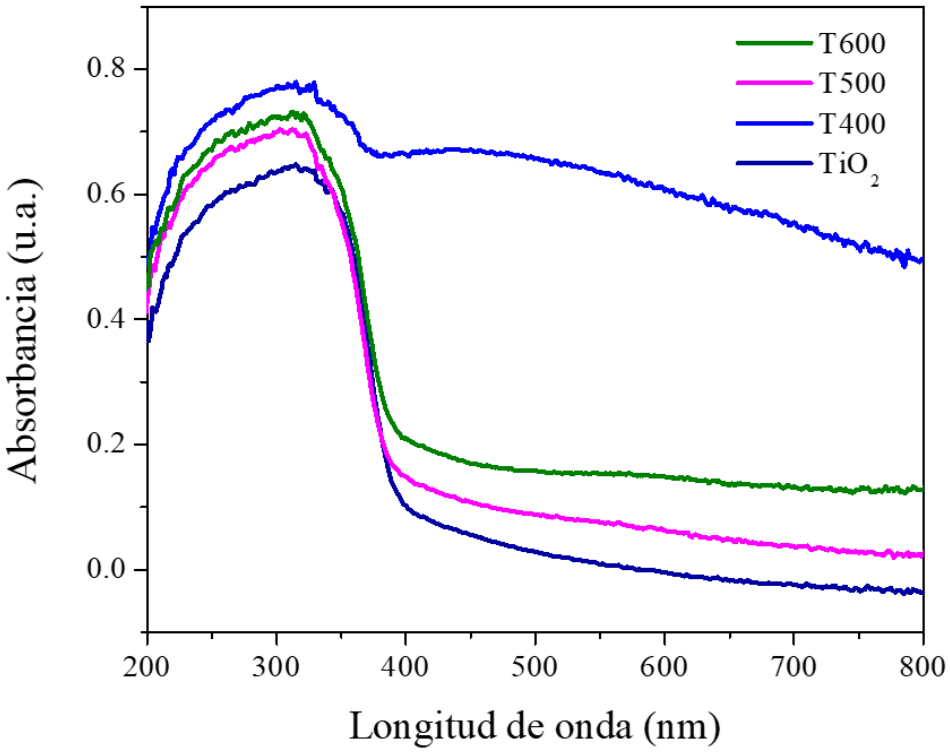


Figura 4.7 *Espectro UV-vis de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran los valores de band gap óptico de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. El band gap se calculó con los datos obtenidos de los espectros UV-Vis y con la ayuda de la ecuación de Tauc:

$$(\alpha h\nu)^n = k\,(h\nu - Eg)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, k es una constante de energía independiente, Eg es la energía de band gap y n es el exponente dependiente del tipo

de transición electrónica. La constante *n* tiene valor de 2 para transiciones ópticas directas [73], [104]. El band gap (Eg) óptico se obtuvo de la intersección de la línea recta con el eje de las abscisas, es decir con la energía (hν), del grafico de Tauc [105].

En la muestra de TiO_2, presenta un valor de band gap alrededor de 3.25 eV, el cual es característico de este material y se mantiene dentro de los límites registrados por antecedentes previos [21], [91], [105]. Para la muestra T400, se obtuvo un valor de band gap alrededor de 2.79 eV, el cual es menor en comparación con el TiO_2 y se atribuye a una mayor concentración de Vo, debido a la generación de una gran cantidad de estados electrónicos intermedios entre la VB y la CB [30]. Mientras que para las muestras T500 y T600, se obtuvieron valores de band gap alrededor de 3.24 y 3.21 eV, respectivamente. Estos resultados mostraron valores similares al de la muestra del TiO_2, esto debido a una menor concentración de Vo únicamente en la superficie, lo que ocasiona una mínima generación de estados intermedios que provocan que no disminuya en gran medida su band gap [29], [103].

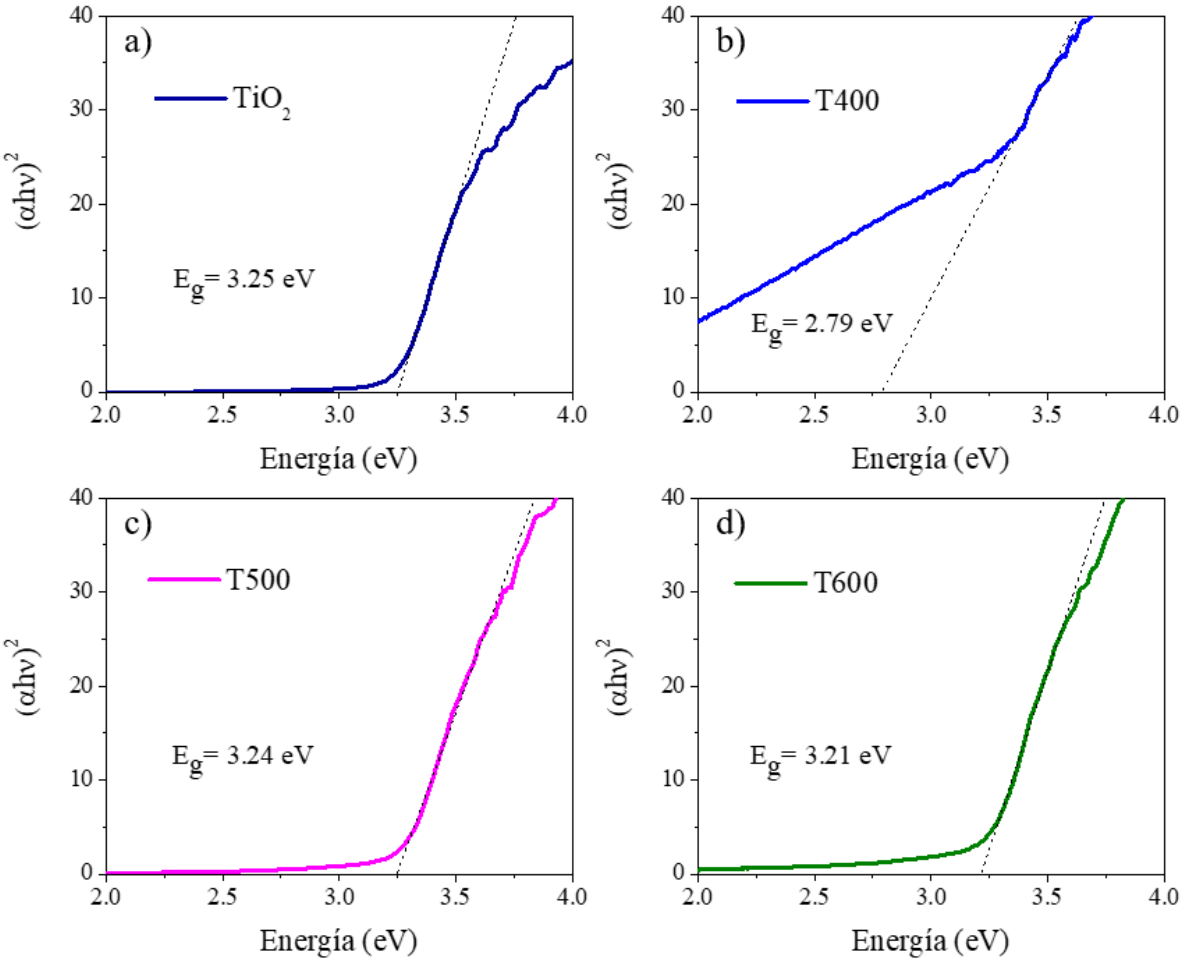


Figura 4.8 *Gráficas de Tauc y valores de band gap de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600.*

4.2.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran los espectros XPS de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el espectro XPS del TiO_2 se observan los picos principales del Ti (Ti2p) y O (O1s) a 458.19 eV y 529.43 eV, respectivamente, los cuales son característicos del TiO_2 y coinciden con lo reportado en la literatura [8], [30], [96]. Para los espectros XPS de las muestras T400, T500 y T600, se aprecian los mismos picos principales antes mencionados (Ti2p y O1s), que se atribuyen a la formación del TiO_2 [29]. Además, se observa el pico principal del carbono (C1s) a 284.5 eV para todas las muestras. La presencia de carbono se atribuye a contaminación superficial común del ambiente [96].

Estos resultados confirman la obtención exitosa del TiO_2, lo cual es congruente con otras caracterizaciones como FTIR, DRX, Raman y UV-Vis [98], [103].

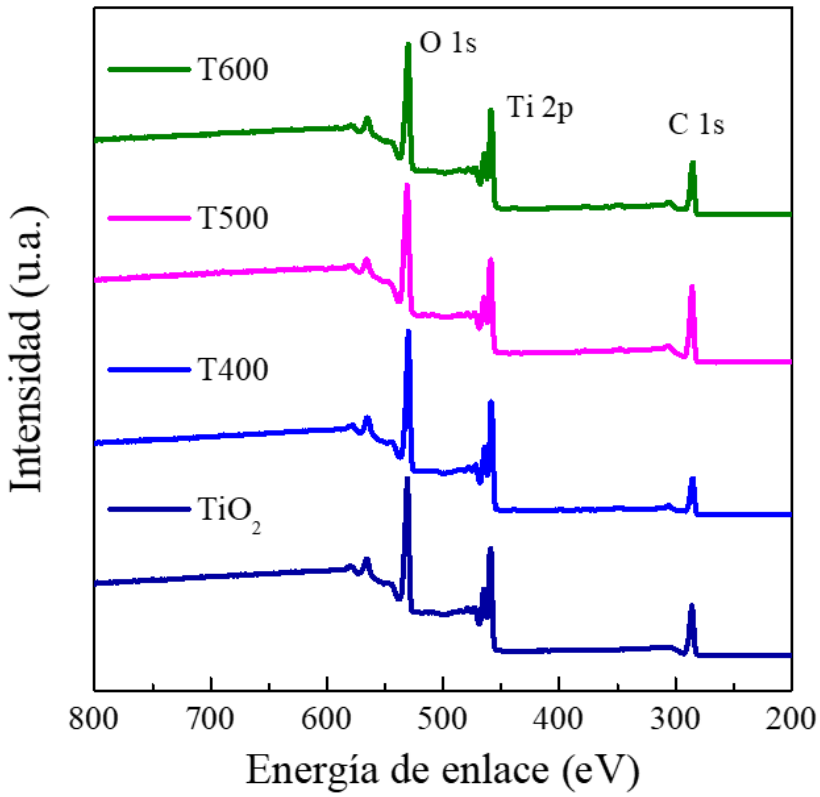


Figura 4.9 *Espectro general XPS de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

En la **Figura 4.10** se muestra el espectro XPS del pico principal en alta resolución del O1s de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En el espectro XPS del TiO_2 se deconvolucionó el pico principal de O1s, donde se observan tres componentes con una energía de enlace alrededor de 529.46 eV, 531.55 eV y 532.84 eV, atribuidas al oxígeno reticular de la red del TiO_2 (O^{2-}), a la formación de vacancias de oxígeno (Vo) de superficie y al oxigeno adsorbido en la superficie del material (-OH/H_2O), respectivamente. Estos resultados nos indican que se obtuvo con éxito el TiO_2 y que durante su síntesis se formaron Vo de superficie, lo que coincide con lo ya reportado en la literatura [30], [106]. Cabe mencionar que la formación de Vo de superficie para el TiO_2 se atribuya a la atmosfera de calcinación (aire), lo que es muy común al realizar síntesis de NPs empleando el método sol-gel [99]. Mientras que los

espectros XPS del pico principal del O1s de las muestras T400, T500 y T600 presentan las mismas tres componentes (O^{2-}, Vo, -OH/H_2O). Esto nos indica que también para estas muestras se obtuvo TiO_2 y Vo de superficie durante la síntesis. Cabe mencionar que las Vo de superficie para las muestras T400, T500 y T600, se pueden atribuir a que el extracto empleado durante el proceso de síntesis realizó una oxidación, debido a que los radicales libres de las distintas moléculas orgánicas que conforman el extracto, causaron un desprendimiento de átomos de oxígeno de la red reticular del TiO_2, permitiendo controlar la concentración de las vacancias (masa/superficie) variando las temperaturas de calcinación [31]. Sin embargo, para las muestras T400y T600, se aprecia un pequeño desplazamiento a energías menores alrededor de 0.3 y 0.2 eV, respectivamente, comparado con el valor del TiO_2. Estos desplazamientos se podrían relacionar con las condiciones atmosféricas empleadas durante el tratamiento térmico, ya que es posible provocar la formación o eliminación de Vo [103].

Además, las muestras T400, T500 y T600, revelaron diferentes cantidades de Vo de superficie, presentando valores alrededor de 16.22 %, 25.78 % y 20.01 %, respectivamente. Por lo que, la muestra T500 exhibió una densidad superior de Vo superficiales, factor que favorecería el rendimiento fotocatalítico durante la degradación del MB bajo irradiación solar [30].

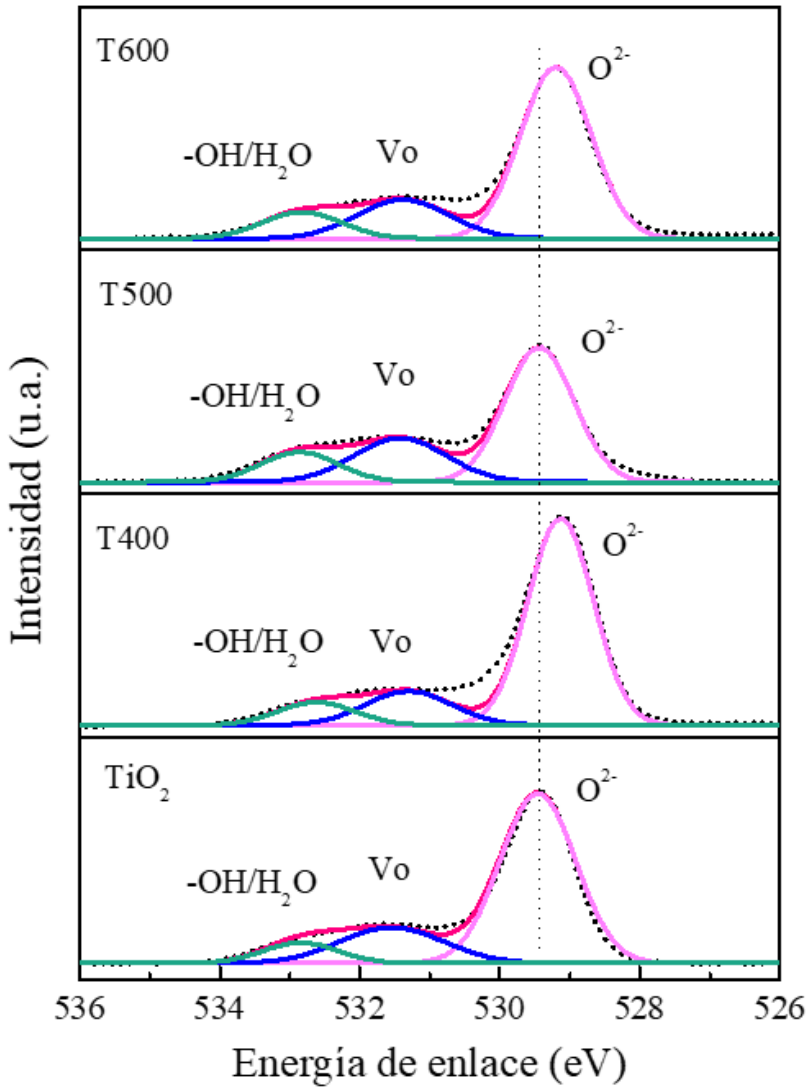


Figura 4.10 *Deconvolución del pico O1s de las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600.*

4.2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la **Figura 4.11**, se muestran las micrografías TEM de las muestras T400, T500 y T600. En la micrografía de la muestra T400 (**Figura 4.11a**), se observa la presencia de NPs con una morfología cuasi-esférica y un tamaño promedio de ~12 nm. Mientras que, las micrografías TEM de las muestras T500 y T600 (**Figura 4.11c, e**), se aprecia de igual manera la presencia de NPs aglomeradas con una morfología cuasi-esférica e irregular, con tamaños promedio de ~14 nm y ~16 nm, respectivamente [107]. Estos resultados nos indican que la

temperatura de calcinación no influye en la morfología de las NPs, pero si se observa un aumento mínimo en las dimensiones de las NPs obtenidas. Es decir, al aumentar la temperatura de calcinación, el tamaño de las NPs aumenta ligeramente, esto se atribuye a la eliminación de grupos hidroxilo mediante el tratamiento térmico, presentes en la superficie de las NPs tras el proceso sol-gel, que estimulan el crecimiento de los cristalitos a tamaños mayores que las de las partículas originales, provocando la transición de fase anatasa termodinámicamente estable a fase rutilo [43], [44], [108].Por otra parte, en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las muestras T400, T500 y T600 (**Figura 4.11b, d, f**), se aprecian de forma nítida las franjas de red asociadas a planos cristalinos, cuyo espaciamiento interplanar se aproxima a 0.350 nm y 0.320 nm, los cuales corresponden a los planos (101) y (110) del TiO_2 en su fase anatasa y su fase rutilo, respectivamente. En el caso de las muestras T500 y T600 (**Figura 4.11b, d**), se observa una variación en el espaciamiento de las franjas cristalinas, lo que podría atribuirse a posibles defectos estructurales de forma superficial [43], [44]. Estos resultados son congruentes con lo mostrado en el análisis DRX y espectroscopia Raman, confirmando con dichas técnicas que se obtuvieron de forma exitosa NPs de TiO_2 con una fase mixta anatasa/rutilo, empleando extracto de jamaica y tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

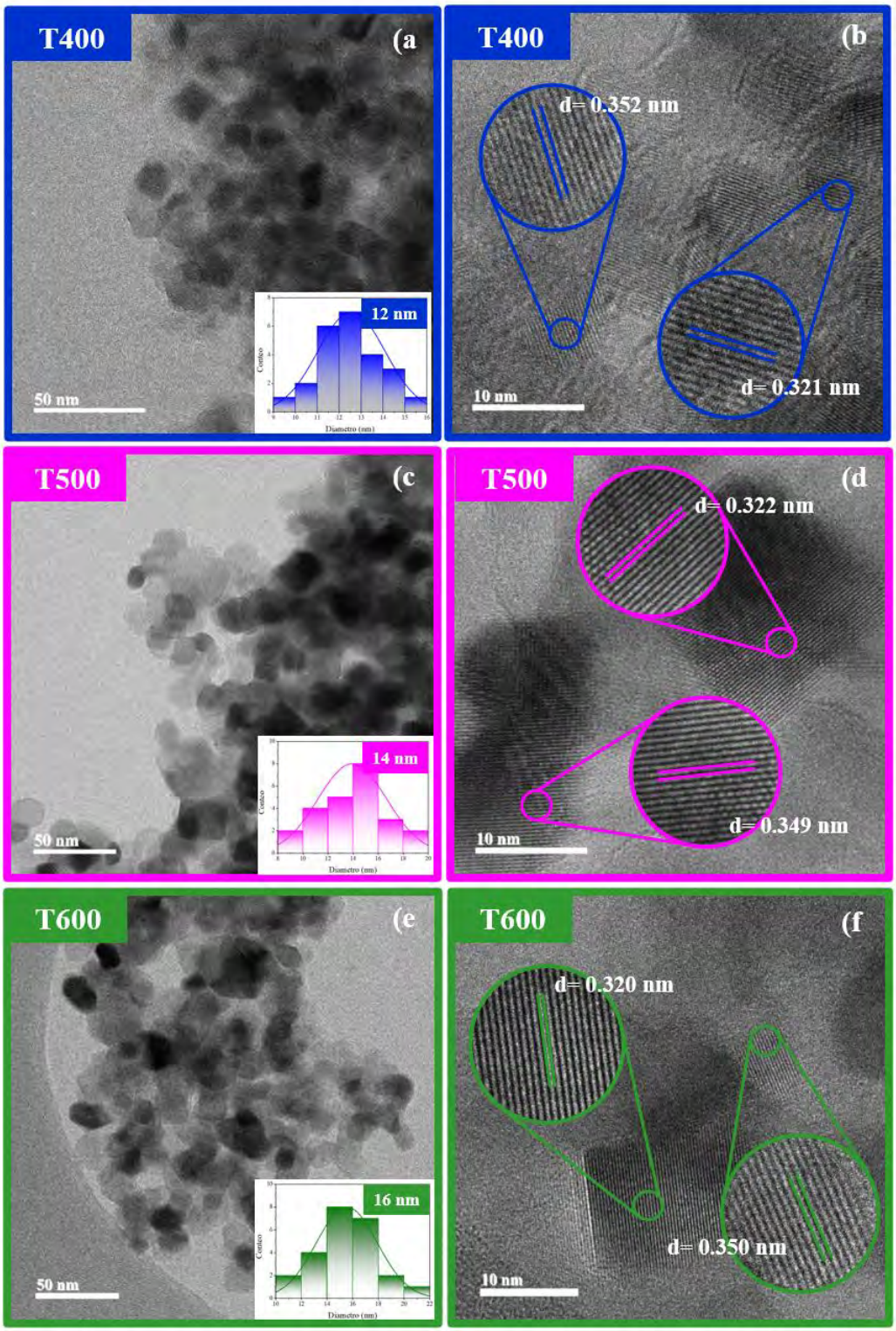


Figura 4.11 *Micrografías TEM-HRTEM con distribución de tamaño y distancia interplanar de las muestras a,b), T400, c,d) T500 y e,f)T600.*

4.3 Actividad fotocatalítica de las NPs de TiO_2

4.3.1 Degradación fotocatalítica de MB empleando luz solar

La **Figura 4.12** muestra la degradación fotocatalítica de MB y las constantes de velocidad de degradación bajo irradiación con luz solar, para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600. En la muestra de TiO_2 (**Figura 4.12a**), durante los primeros 30 minutos en ausencia de luz, no se observa adsorción del MB, debido a que el TiO_2 y el colorante no presentan ninguna interacción entre ellos [109]Cuando el TiO_2 es irradiado con luz, se observa una degradación del 26% en un tiempo de 50 minutos, esto se atribuye a que el TiO_2 presenta un valor de band gap alrededor de 3.25 eV (ver **Figura 4.8**), lo que le permite absorber únicamente la luz UV (5%) de la energía solar. Mientras que las muestras T400, T500 y T600 en los primeros 30 minutos, presentaron un aumento en la adsorción alrededor de 69%, 5% y 22% y una degradación fotocatalítica, alrededor de 26%, 95% y 75% en un tiempo de 50 minutos, respectivamente. Estos resultados se atribuyen a la presencia de vacancias de oxígeno en el material, las cuales fueron generadas por el tratamiento térmico que se les dio a las muestras durante la síntesis [30]. Estos defectos puntuales producen sitios activos que promueven la excitación de e^-, por la generación de estados electrónicos intermedios entre la VB y la CB, de igual forma disminuyen la velocidad de recombinación del par (e^-/ h^+) y actúan como trampas de e^- o h^+ para promover la separación cargas [29], [30].

Las constantes de velocidad de degradación se calcularon utilizando un modelo de primer orden, como la ecuación que se muestra a continuación:

$$\mathrm{Ln}\ (C/C_O) = kKt = kt$$

donde *k* es la constante de degradación, *K* es el coeficiente de adsorción del reactivo y *t* es el tiempo. Según los cálculos realizados, se obtuvieron valores aproximados de k alrededor de 0.00569, 0.04289, 0.10352 y 0.06518 para las muestras TiO_2, T400, T500 y T600, respectivamente (**Figura 4.12b**). En particular, la muestra T500, presentaun valor k ∼18 veces más alto que la muestra TiO_2, esto se atribuye a que con un tratamiento térmico de 500 °C durante la síntesis del material se generan una mayor cantidad de Vo en la superficie del fotocatalizador en comparación con las otras muestras [30], [103].

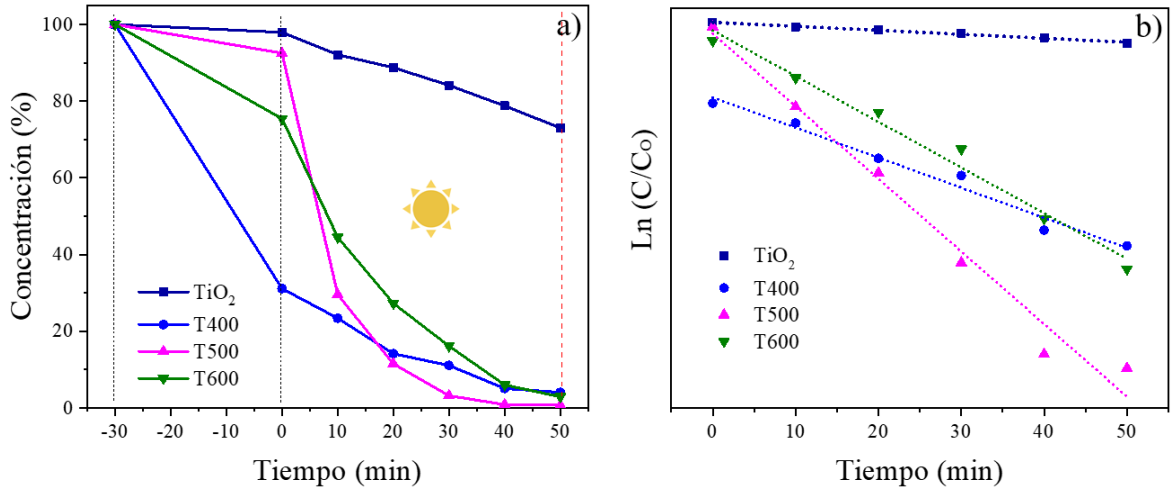


Figura 4.12 a) Degradación fotocatalítica de MB y b) constantes de velocidad de degradación (k) para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600, empleando luz solar.

4.3.2 Degradación fotocatalítica de MB empleando luz visible

La **Figura 4.13** muestra la degradación fotocatalítica de MB y las constantes de velocidad de degradación empleando una lámpara de luz visible para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600). En la muestra de TiO_2 (**Figura 4.13a**), durante los primeros 30 minutos en ausencia de luz visible, no se observa adsorción del MB, debido a que el TiO_2 y el colorante no presentan ninguna interacción entre ellos. Cuando es irradiado con luz visible, se observa una degradación del 8% en un tiempo de 180 minutos, esto se atribuye a que el TiO_2 absorbe únicamente la luz UV, lo que limita su eficiencia en luz visible [88], [109]. Mientras que las muestras T400, T500 y T600 en los primeros 30 minutos, presentaron un aumento en la adsorción alrededor de 80%, 3% y 11% y una degradación fotocatalítica, alrededor de 9%, 17% y 19% en un tiempo de 180 minutos, respectivamente. Estos resultados se atribuyen a la presencia de vacancias de oxígeno en el material, las cuales inducen una banda continua de estados electrónicos intermedios justo por debajo del límite inferior de la banda de conducción, lo que provoca que los electrones puedan ser excitados con luz visible [110].

Según los cálculos realizados, se obtuvieron valores de k alrededor de 0.05161, 0.06477, 0.09701 y 0.10764 para las muestras TiO_2, T400, T500 y T600, respectivamente (**Figura 4.13b**). En particular, la muestra T600, tiene un valor k ~2.1 veces más alto que la muestra

de TiO_2, lo que implica una mayor velocidad en la degradación fotocatalítica del MB. Por lo tanto, la reducción del tiempo de la fotodegradación con luz visible del MB se atribuye a un equilibrio favorable entre la adsorción y la actividad fotocatalítica [111], asociado con una adecuada interacción del MB con la superficie del material y su contacto con los sitios activos [112] . Además, la presencia de Vo que favorecen el aislamiento de los portadores de carga y la generación de especies reactivas responsables de la degradación del colorante [29].

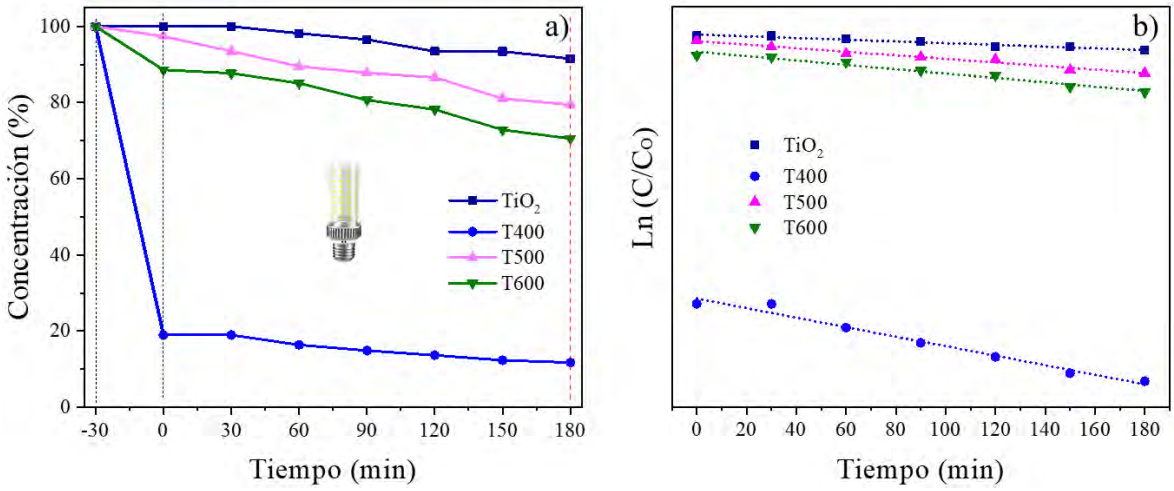


Figura 4.13 *a) Degradación fotocatalítica de MB y b) constantes de velocidad de degradación (k) para las muestras de TiO_2, T400, T500 y T600, empleando una lampara de luz visible.*

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura en la generación de vacancias de oxígeno en el TiO_2 modificado con extracto de jamaica y su influencia en la fotodegradación solar de azul de metileno. El extracto acuoso de jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) se obtuvo mediante infusión. El cambio en la coloración de los polvos de TiO_2 sintetizado exhiben modificaciones en la estructura cristalina del material y en la estructura electrónica asociada a la generación de vacancias de oxígeno. La concentración de vacancias de oxígeno (masa/superficie), altera las propiedades ópticas, principalmente en la absorción de radiación incidente. La formación de TiO_2 fue confirmada mediante técnicas estructurales, espectroscópicas y morfológicas. Los análisis de FTIR y TGA confirmaron que las nanopartículas sintetizadas no contienen residuos orgánicos del extracto, cuyos resultados no mostraron señales del compuesto orgánico. Los análisis de DRX y espectroscopía Raman, confirmaron la formación de dióxido de titanio con una estructura cristalina en su fase anatasa y una estructura bifásica anatasa/rutilo para las muestras con extracto y tratamiento térmico T400, T500 y T600. La incorporación de extractos produce modificaciones en la absorción óptica, y la muestra T400 presenta un menor ancho de banda prohibida, asociada a defectos estructurales y estados electrónicos inducidos por vacancias de oxígeno. Los análisis de XPS confirman la presencia de titanio y oxigeno como elementos principales, así como las vacancias de oxígeno superficial. Las nanopartículas presentan morfología cuasi-esférica y con tamaños entre 12 a 16 nm. Por medio de las imágenes HRTEM se logró confirmar la presencia de planos cristalográficos con un espaciamiento interplanar correspondiente a las fases anatasa y rutilo del TiO_2. La muestra T500 presentó el mejor desempeño fotocatalítico, alcanzando una degradación del azul de metileno al 100% en un tiempo de 50 minutos bajo irradiación solar. El resultado se obtiene a partir de la sinergia entre la fase mixta anatasa/rutilo y una mayor cantidad de vacancias de oxígeno superficiales, reduciendo la recombinación y favoreciendo la separación de cargas, mejorando significativamente las propiedades fisicoquímicas y el desempeño fotocatalítico.

6 BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Mishra and B. Sundaram, “A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment,” *Mater. Today Proc.*, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.07.147.

[2] M. A. Makhesana, K. M. Patel, and A. Nyabadza, “Applicability of nanomaterials in water and waste-water treatment: A state-of-the-art review and future perspectives,” *Mater. Today Proc.*, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.matpr.2024.01.037.

[3] A. Rafiq *et al.*, “Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution,” May 25, 2021, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.

[4] N. Singh, S. Jana, G. P. Singh, and R. K. Dey, “Graphene-supported TiO2: study of promotion of charge carrier in photocatalytic water splitting and methylene blue dye degradation,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 127–140, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42114-020-00140-w.

[5] P. O. Oladoye, T. O. Ajiboye, E. O. Omotola, and O. J. Oyewola, “Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater,” Dec. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rineng.2022.100678.

[6] S. Muzammal *et al.*, “Polymer-supported nanomaterials for photodegradation: Unraveling the methylene blue menace,” Apr. 01, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ecmx.2024.100547.

[7] R. Al-Tohamy *et al.*, “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety,” Feb. 01, 2022, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.

[8] N. Singh, S. Jana, G. P. Singh, and R. K. Dey, “Graphene-supported TiO2: study of promotion of charge carrier in photocatalytic water splitting and methylene blue dye degradation,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 127–140, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42114-020-00140-w.

[9] E. Brillas and S. Garcia-Segura, “Recent progress of applied TiO2 photoelectrocatalysis for the degradation of organic pollutants in wastewaters,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. 3, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109635.

[10] K. Aziz, A. Naz, S. Manzoor, M. I. Khan, A. Shanableh, and J. Fernandez Garcia, “Visible Light Photodegradation of Glyphosate and Methylene Blue Using Defect-Modified Graphitic Carbon Nitride Decorated with Ag/TiO2,” *Catalysts*, vol. 13, no. 7, Jul. 2023, doi: 10.3390/catal13071087.

[11] L. Escobar-Alarcón and D. A. Solís-Casados, “Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO2 en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa,” *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 14, no. 26, pp. 1e–23e, Oct. 2020, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646.

[12] L. Predoană *et al.*, “Photocatalytic Performance of Sn–Doped TiO2 Nanopowders for Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye,” *Catalysts*, vol. 13, no. 3, Mar. 2023, doi: 10.3390/catal13030534.

[13] I. Jerin, M. A. Rahman, A. H. Khan, and M. M. Hossain, “Photocatalytic degradation of methylene blue under visible light using carbon-doped titanium dioxide as photocatalyst,” *Desalination Water Treat.*, vol. 320, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100711.

[14] U. G. Akpan and B. H. Hameed, “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: A review,” Oct. 30, 2009. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.

[15] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO 2 photocatalysis: Design and applications,” Sep. 2012. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.

[16] M. E. Borges, M. Sierra, E. Cuevas, R. D. García, and P. Esparza, “Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO2 loaded on a natural material for wastewater treatment,” *Solar Energy*, vol. 135, pp. 527–535, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.06.022.

[17] Z. H. Jabbar and S. Esmail Ebrahim, “Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review,” May 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.enmm.2022.100666.

[18] P. C. Nethravathi, Udayabhanu, G. Nagaraju, and D. Suresh, “TiO2 and Ag-TiO2 nanomaterials for enhanced photocatalytic and antioxidant activity: Green synthesis using Cucumis melo juice,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, pp. 841–848. doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.670.

[19] E. R. Silva-Osuna, A. R. Vilchis-Nestor, R. C. Villarreal-Sanchez, A. Castro-Beltran, and P. A. Luque, “Study of the optical properties of TiO2 semiconductor nanoparticles synthesized using Salvia rosmarinus and its effect on photocatalytic activity,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 124, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112039.

[20] P. A. K. Reddy, P. V. L. Reddy, E. Kwon, K. H. Kim, T. Akter, and S. Kalagara, “Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media,” May 01, 2016, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.envint.2016.02.012.

[21] M. Pawar, S. T. Sendoğdular, and P. Gouma, “A brief overview of TiO2 photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO2 photocatalysts system,” 2018, *Hindawi Limited*. doi: 10.1155/2018/5953609.

[22] A. Sarkar and G. G. Khan, “The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures,” Feb. 28, 2019, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c8nr09666j.

[23] I. Ali, M. Suhail, Z. A. Alothman, and A. Alwarthan, “Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO2 nanostructures,” 2018, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c8ra06517a.

[24] Y. F. Rao and W. Chu, “Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without H2O2,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 181–187, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.038.

[25] E. Blanco, J. M. González-Leal, and M. Ramírez-del Solar, “Photocatalytic TiO2 sol-gel thin films: Optical and morphological characterization,” *Solar Energy*, vol. 122, pp. 11–23, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.solener.2015.07.048.

[26] M. A. Mohamed, W. N. W. Salleh, J. Jaafar, A. F. Ismail, and N. A. M. Nor, “Photodegradation of phenol by N-Doped TiO2 anatase/rutile nanorods assembled microsphere under UV and visible light irradiation,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 162, pp. 113–123, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.05.033.

[27] J. P. Jeon, D. H. Kweon, B. J. Jang, M. J. Ju, and J. B. Baek, “Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO2 Catalysts,” Dec. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adsu.202000197.

[28] S. Bai, N. Zhang, C. Gao, and Y. Xiong, “Defect engineering in photocatalytic materials,” Nov. 01, 2018, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.058.

[29] X. Xin, T. Xu, J. Yin, L. Wang, and C. Wang, “Management on the location and concentration of Ti3+ in anatase TiO2 for defects-induced visible-light photocatalysis,” *Appl. Catal. B*, vol. 176–177, pp. 354–362, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.016.

[30] L. Wang, Y. Cai, B. Liu, and L. Dong, “A facile synthesis of brown anatase TiO2 rich in oxygen vacancies and its visible light photocatalytic property,” *Solid State Ion.*, vol. 361, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115564.

[31] Z. Li, S. Wang, J. Wu, and W. Zhou, “Recent progress in defective TiO2 photocatalysts for energy and environmental applications,” Mar. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.rser.2021.111980.

[32] P. Gómez-López *et al.*, “Nanomaterials and catalysis for green chemistry,” Aug. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cogsc.2020.03.001.

[33] H. E. Garrafa-Galvez, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, and P. A. Luque, “Green synthesis of SnO2 nanoparticle using Lycopersicon esculentum peel extract,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1197, pp. 354–360, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.07.052.

[34] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles,” *Results Phys.*, vol. 15, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102807.

[35] N. Suganthi, S. Thangavel, and K. Kannan, “Hibiscus subdariffa leaf extract mediated 2-D fern-like ZnO/TiO2 hierarchical nanoleaf for photocatalytic degradation,” *FlatChem*, vol. 24, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.flatc.2020.100197.

[36] M. S. Navidad-Murrieta, A. Pérez-Larios, J. A. Sanchéz-Burgos, J. A. Ragazzo-Sánchez, G. Luna-Bárcenas, and S. G. Sáyago-Ayerdi, “Use of a Taguchi design in Hibiscus sabdariffa extracts encapsulated by spray-drying,” *Foods*, vol. 9, no. 2, 2020, doi: 10.3390/foods9020128.

[37] S. Nuryanti, S. Matsjeh, C. Anwar, T. J. Raharjo, and B. Hamzah, “Corolla of Roselle (Hibiscus sabdariffa L.) as acid-base indicator,” *European Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 1, pp. 20–24, Mar. 2013, doi: 10.5155/eurjchem.4.1.20-24.620.

[38] A. Alshehri, M. A. Malik, Z. Khan, S. A. Al-Thabaiti, and N. Hasan, “Biofabrication of Fe nanoparticles in aqueous extract of Hibiscus sabdariffa with enhanced photocatalytic activities,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 40, pp. 25149–25159, 2017, doi: 10.1039/c7ra01251a.

[39] S. M. Afanador-Delgado, R. Sevilla-Escoboza, V. F. Marañón-Ruíz, and R. Chiu, “Influence of the anthocyanin concentration in ethanolic extracts of Hibiscus Sabdariffa on thermocavitation: An analysis of the pulse frequency and amplitude,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 132, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106468.

[40] N. Thovhogi, E. Park, E. Manikandan, M. Maaza, and A. Gurib-Fakim, “Physical properties of CdO nanoparticles synthesized by green chemistry via Hibiscus Sabdariffa flower extract,” *J. Alloys Compd.*, vol. 655, pp. 314–320, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.063.

[41] N. Thovhogi, A. Diallo, A. Gurib-Fakim, and M. Maaza, “Nanoparticles green synthesis by Hibiscus Sabdariffa flower extract: Main physical properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 392–396, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.06.076.

[42] M. Chobchun, P. Jutakridsada, P. Thiamsinsangwon, P. Kasemsiri, K. Kamwilaisak, and P. Chindaprasirt, “Characterization of TiO2-activated carbon onto adsorption and photocatalytic properties and its application,” *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 30, no. 4, pp. 30–38, 2020, doi: 10.14456/jmmm.2020.48.

[43] R. S. Dubey, “Temperature-dependent phase transformation of TiO2 nanoparticles synthesized by sol-gel method,” *Mater. Lett.*, vol. 215, pp. 312–317, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.12.120.

[44] M. G. Kim *et al.*, “Effects of Calcination Temperature on the Phase Composition, Photocatalytic Degradation, and Virucidal Activities of TiO2Nanoparticles,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 16, pp. 10668–10678, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00043.

[45] M. Aravind, M. Amalanathan, and M. S. M. Mary, “Synthesis of TiO2 nanoparticles by chemical and green synthesis methods and their multifaceted properties,” *SN Appl. Sci.*, vol. 3, no. 4, Apr. 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04281-5.

[46] H. Shemer, S. Wald, and R. Semiat, “Challenges and Solutions for Global Water Scarcity,” Jun. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/membranes13060612.

[47] J. C. Prata, “A One Health perspective on water contaminants,” *Water Emerging Contaminants and Nanoplastics*, vol. 1, no. 3, Sep. 2022, doi: 10.20517/wecn.2022.14.

[48] L. de J. Velázquez-Chávez, I. A. Ortiz-Sánchez, J. A. Chávez-Simental, G. A. Pámanes-Carrasco, A. Carrillo-Parra, and M. E. Pereda-Solís, “Influencia de la contaminación del agua y el suelo en el desarrollo agrícola nacional e internacional,” *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 25, Sep. 2022, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2022.482.

[49] A. Panhwar, A. Sattar Jatoi, S. Ali Mazari, A. Kandhro, U. Rashid, and S. Qaisar, “Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review,” *Waste Management Bulletin*, vol. 1, no. 4, pp. 158–163, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.wmb.2023.09.002.

[50] M. Aliste *et al.*, “Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown,” *J. Environ. Manage.*, vol. 266, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110565.

[51] O. J. Paredes-Vilca, L. Jiménez Diaz, J. Dávila García, and J. Apaza Cruz, “Contaminación y pérdida de biodiversidad por actividades mineras y agropecuarias: estado del arte,” *Revista de Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research*, vol. 26, no. 1, pp. 56–66, Jan. 2024, doi: 10.18271/ria.2024.594.

[52] Y. Li *et al.*, “Multi-pollutant assessment of river pollution from livestock production worldwide,” *Water Res.*, vol. 209, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.watres.2021.117906.

[53] M. Barozzi *et al.*, “Implementation of Magnetic Nanostructured Adsorbents for Heavy Metals Separation from Textile Wastewater,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 18, Sep. 2022, doi: 10.3390/su141811785.

[54] G. Kim, P. G. Kang, E. Kim, and K. Seo, “Application of Best Available Techniques to Remove Air and Water Pollutants from Textile Dyeing and Finishing in South Korea,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, Feb. 2022, doi: 10.3390/su14042209.

[55] D. A. Yaseen and M. Scholz, “Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review,” Feb. 04, 2019, *Center for Environmental and Energy Research and Studies*. doi: 10.1007/s13762-018-2130-z.

[56] E. Forgacs, T. Cserháti, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004, doi: 10.1016/j.envint.2004.02.001.

[57] L. Nambela, L. V. Haule, and Q. Mgani, “A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants,” *J. Clean. Prod.*, vol. 246, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119036.

[58] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” Jan. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/w14020242.

[59] T. Cwalinski *et al.*, “Methylene blue—current knowledge, fluorescent properties, and its future use,” Nov. 01, 2020, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/jcm9113538.

[60] R. Kishor *et al.*, “Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.105012.

[61] R. Paper, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : A review,” vol. 97, pp. 1061–1085, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.05.001.

[62] A. K. Verma, R. R. Dash, and P. Bhunia, “A review on chemical coagulation / fl occulation technologies for removal of colour from textile wastewaters,” *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1, pp. 154–168, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.09.012.

[63] M. Kobya, O. T. Can, and M. Bayramoglu, “Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes,” vol. 100, pp. 163–178, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X.

[64] V. K. Gupta, “Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.017.

[65] S. S. Madaeni and Y. Mansourpanah, “Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey,” vol. 161, pp. 13–24, 2004.

[66] K. Vijayaraghavan and Y. Yun, “Bacterial biosorbents and biosorption,” vol. 26, pp. 266–291, 2008, doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.

[67] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,” *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.

[68] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,” vol. 53, pp. 51–59, 1999.

[69] P. Taylor, J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. Mackay, “Critical Reviews in Environmental Science and Technology Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fent,” no. August 2012, pp. 37–41, doi: 10.1080/10643380500326564.

[70] P. R. Gogate and A. B. Pandit, “A review of imperative technologies for wastewater treatment I : oxidation technologies at ambient conditions,” vol. 8, no. 03, pp. 501–551, 2004, doi: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.

[71] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” vol. 1, no. March, pp. 1–21, 2000.

[72] A. D. Terna, E. E. Elemike, J. I. Mbonu, O. E. Osafile, and R. O. Ezeani, “The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 272, p. 115363, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.MSEB.2021.115363.

[73] A. Dolgonos, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier, “Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method,” *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 43–48, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jssc.2016.05.010.

[74] M. S. S. Danish *et al.*, “Photocatalytic applications of metal oxides for sustainable environmental remediation,” *Metals (Basel).*, vol. 11, no. 1, pp. 1–25, Jan. 2021, doi: 10.3390/met11010080.

[75] X. Li *et al.*, “Recent Progress in Metal Oxide-Based Photocatalysts for CO2 Reduction to Solar Fuels: A Review,” Feb. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules28041653.

[76] A. M. Amanulla and R. Sundaram, “ScienceDirect Green synthesis of TiO 2 nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications,” 2019. [Online]. Available: www.sciencedirect.com

[77] M. Nasirian, Y. P. Lin, C. F. Bustillo-Lecompte, and M. Mehrvar, “Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide using non-metal doping methods under

visible light: a review," Sep. 01, 2018, *Center for Environmental and Energy Research and Studies*. doi: 10.1007/s13762-017-1618-2.

[78] E. Silva, C. G. Alvarado-Beltrán, A. Gaxiola, V. M. Orozco-Carmona, P. A. Luque, and A. Castro-Beltrán, "A new green procedure to obtain and photosensitize SnO2, in one step, for solar photocatalysis using natural dyes," *Ceram. Int.*, vol. 49, no. 11, pp. 16732–16739, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.02.034.

[79] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, and X. Chen, "Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting," *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 2485–2534, 2015, doi: 10.1039/c4ta04461d.

[80] U. Diebold, "<(Surf.Sci.Rep.)[2003]The surface science of titanium dioxide.pdf>," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 1, pp. 53–229, 2002, [Online]. Available: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572902001000

[81] J. Schneider *et al.*, "Schneider et al. - 2014 - Understanding TiO 2 Photocatalysis Mechanisms and Materials(2).pdf," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 9, p. 9919−9986, 2014.

[82] Z. Zafar *et al.*, "Recent Development in Defects Engineered Photocatalysts: An Overview of the Experimental and Theoretical Strategies," *Energy and Environmental Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 68–114, 2022, doi: 10.1002/eem2.12171.

[83] M. Elahifard, M. R. Sadrian, A. Mirzanejad, R. Behjatmanesh-Ardakani, and S. Ahmadvand, "Dispersion of defects in TiO2 semiconductor: Oxygen vacancies in the bulk and surface of rutile and anatase," *Catalysts*, vol. 10, no. 4, Apr. 2020, doi: 10.3390/catal10040397.

[84] M. Wajid Shah *et al.*, "Facile Synthesis of Defective TiO 2-x Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-light Photocatalysis," *Sci. Rep.*, vol. 5, Oct. 2015, doi: 10.1038/srep15804.

[85] F. S. Ansari and S. Daneshjou, "Optimizing the green synthesis of antibacterial TiO2 - anatase phase nanoparticles derived from spinach leaf extract," *Sci. Rep.*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-73344-5.

[86] M. Rani and U. Shanker, “Green synthesis of TiO2 and its photocatalytic activity,” *Handbook of Smart Photocatalytic Materials: Fundamentals, Fabrications and Water Resources Applications*, pp. 11–61, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-819051-7.00002-6.

[87] T. Pushpamalini, M. Keerthana, R. Sangavi, A. Nagaraj, and P. Kamaraj, “Comparative analysis of green synthesis of TiO2 nanoparticles using four different leaf extract,” in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2020, pp. S180–S184. doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.438.

[88] X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, “Defective TiO2 with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3601–3614, 2013, doi: 10.1039/c3nr00476g.

[89] M. Al-Amin, S. Chandra Dey, T. U. Rashid, M. Ashaduzzaman, and S. M. Shamsuddin, “Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide,” *International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET*, vol. 2, pp. 14–21, 2016, [Online]. Available: www.ijlret.com‖www.ijlret.com

[90] S. C. Yadav, A. Sharma, R. S. Devan, and P. M. Shirage, “Role of different counter electrodes on performance of TiO2 based dye-sensitized solar cell (DSSC) fabricated with dye extracted from Hibiscus Sabdariffa as sensitizer,” *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 124, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112066.

[91] A. Kubiak *et al.*, “Synthesis of titanium dioxide via surfactantassisted microwave method for photocatalytic and dye-sensitized solar cells applications,” *Catalysts*, vol. 10, no. 5, May 2020, doi: 10.3390/catal10050586.

[92] A. Amoozadeh, E. Tabrizian, and S. Shahjoee, “Nickel(II) Schiff base complex supported on nano-titanium dioxide: A novel straightforward route for preparation of supported Schiff base complexes applying 2,4-toluenediisocyanate,” *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 33, no. 9, 2019, doi: 10.1002/aoc.4956.

[93] X. W. Li, R. G. Song, Y. Jiang, C. Wang, and D. Jiang, “Surface modification of TiO 2 nanoparticles and its effect on the properties of fluoropolymer/TiO 2 nanocomposite

coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 761–768, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.03.167.

[94] G. Liu, Y. Wang, Q. Xue, Y. Wen, X. Hong, and K. Ullah, "TiO2/Cu-MOF/PPy composite as a novel photocatalyst for decomposition of organic dyes," Feb. 01, 2021, *Springer*. doi: 10.1007/s10854-020-05151-3.

[95] K. N. Okeke, S. C. Onwubu, G. C. Iwueke, and I. O. Arukalam, "Characterization of hibiscus sabdariffa fiber as potential reinforcement for denture acrylic resins," *Revista Materia*, vol. 23, no. 4, 2018, doi: 10.1590/s1517-707620180004.0550.

[96] H. E. Garrafa-Gálvez *et al.*, "Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO2-RGO nanocomposite," *Chem. Phys.*, vol. 521, pp. 35–43, May 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.01.013.

[97] E. Assayehegn *et al.*, "In Situ Driven Formation of Anatase/Brookite/Rutile Heterojunction N/TiO2 Nanocrystals as Sustainable Visible-Light Catalysts," *Global Challenges*, Oct. 2024, doi: 10.1002/gch2.202400174.

[98] G. Li, R. Huang, C. Zhu, G. Jia, S. Zhang, and Q. Zhong, "Effect of oxygen vacancies and its quantity on photocatalytic oxidation performance of titanium dioxide for NO removal," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 614, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126156.

[99] D. K. Muthee and B. F. Dejene, "Effect of annealing temperature on structural, optical, and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles," *Heliyon*, vol. 7, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07269.

[100] F. D. Hardcastle, "Raman Spectroscopy of Titania (TiO_2) Nanotubular Water-Splitting Catalysts," *J. Ark. Acad. Sci.*, vol. 65, Jan. 2011, doi: 10.54119/jaas.2011.6504.

[101] M. A. Gatou, E. Fiorentis, N. Lagopati, and E. A. Pavlatou, "Photodegradation of Rhodamine B and Phenol Using TiO2/SiO2 Composite Nanoparticles: A Comparative Study," *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 15, Aug. 2023, doi: 10.3390/w15152773.

[102] X. Liu, G. Zhu, X. Wang, X. Yuan, T. Lin, and F. Huang, “Progress in Black Titania: A New Material for Advanced Photocatalysis,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 17, Sep. 2016, doi: 10.1002/aenm.201600452.

[103] X. Bi *et al.*, “Tuning oxygen vacancy content in TiO2 nanoparticles to enhance the photocatalytic performance,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 234, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.ces.2021.116440.

[104] A. S. AlShammari, M. M. Halim, F. K. Yam, and N. H. M. Kaus, “Synthesis of Titanium Dioxide (TiO2)/Reduced Graphene Oxide (rGO) thin film composite by spray pyrolysis technique and its physical properties,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 116, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105140.

[105] Y. Zhang *et al.*, “TiO2/BiOI p-n junction-decorated carbon fibers as weavable photocatalyst with UV–vis photoresponsive for efficiently degrading various pollutants,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 415, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129019.

[106] L. Guodong, M. Mamat, F. Xiaerding, and W. Zhen, “Photocatalytic degradation of methylene blue by Nd-doped titanium dioxide thin films,” *Nanotechnol. Rev.*, vol. 13, no. 1, Sep. 2024, doi: 10.1515/ntrev-2024-0071.

[107] T. Kalaivani and P. Anilkumar, “Role of Temperature on the Phase Modification of TiO2 Nanoparticles Synthesized by the Precipitation Method,” *Silicon*, vol. 10, no. 4, pp. 1679–1686, Jul. 2018, doi: 10.1007/s12633-017-9652-8.

[108] S. Phromma, T. Wutikhun, P. Kasamechonchung, T. Eksangsri, and C. Sapcharoenkun, “Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of synthesized TiO2 nanoparticles via wet ball milling sol-gel method,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 3, Feb. 2020, doi: 10.3390/app10030993.

[109] U. K. Saint *et al.*, “Effect of pH on photocatalytic degradation of methylene blue in water by facile hydrothermally grown TiO2 nanoparticles under natural sunlight,” *JCIS Open*, vol. 19, no. August, p. 100150, 2025, doi: 10.1016/j.jciso.2025.100150.

[110] J. Zhang, L. Zhang, J. Zhang, Z. Zhang, and Z. Wu, “Effect of surface/bulk oxygen vacancies on the structure and electrochemical performance of TiO2 nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 642, pp. 28–33, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.096.

[111] E. M. Kutorglo *et al.*, “Water-soluble polymers stabilize defects in a new peroxo-titania: visible light-active y-TiO2 for photocatalytic pollutant degradation and hydrogen production,” *Catal. Sci. Technol.*, 2025, doi: 10.1039/d4cy00724g.

[112] X. Zhang, T. Feng, S. Wu, T. Chen, and Y. Tang, “The adsorption-photocatalytic cooperative mechanism for efficient degradation of methylene blue by SDBS modified ZnTi-LDH,” *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 726, p. 137736, Dec. 2025, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2025.137736.

7 ANEXOS

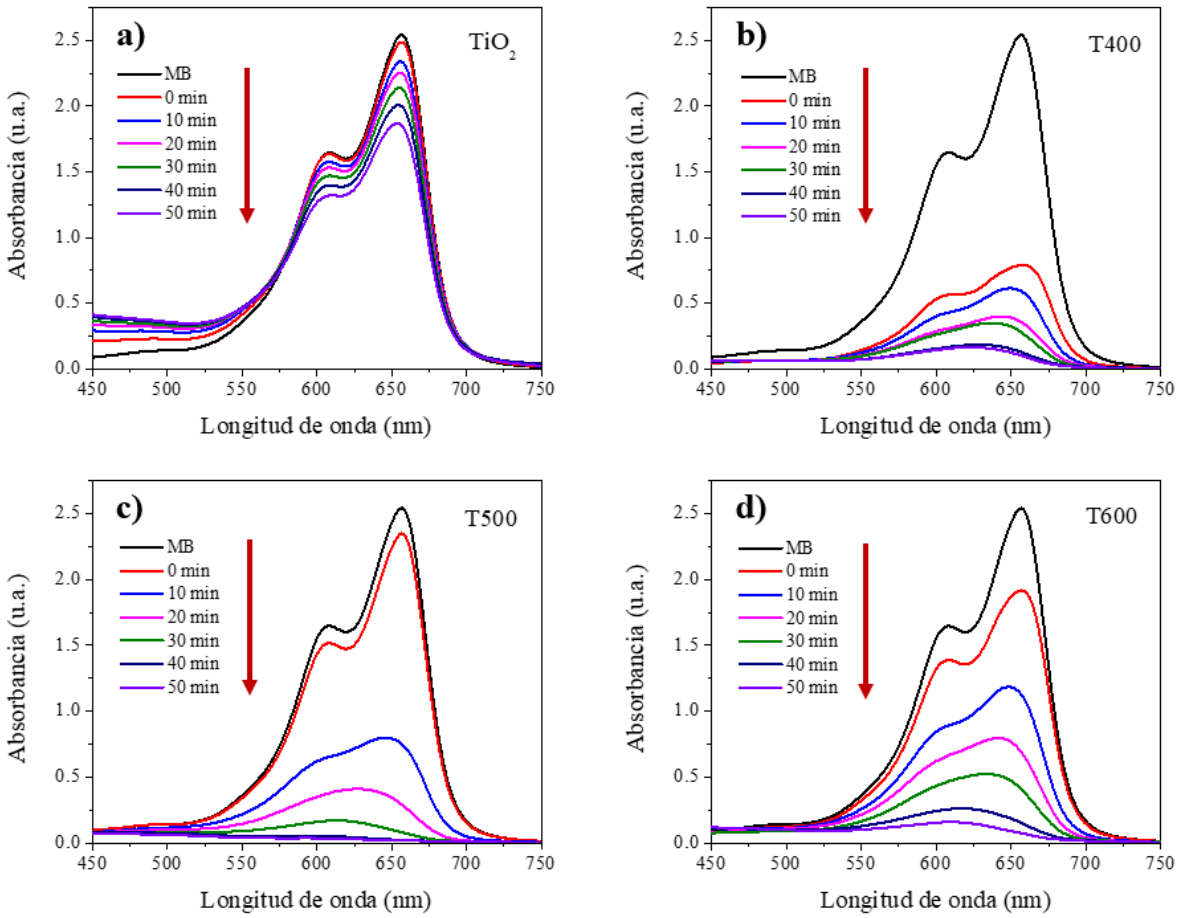


Figura 7.1 *Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica del MB utilizando luz solar de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600.*

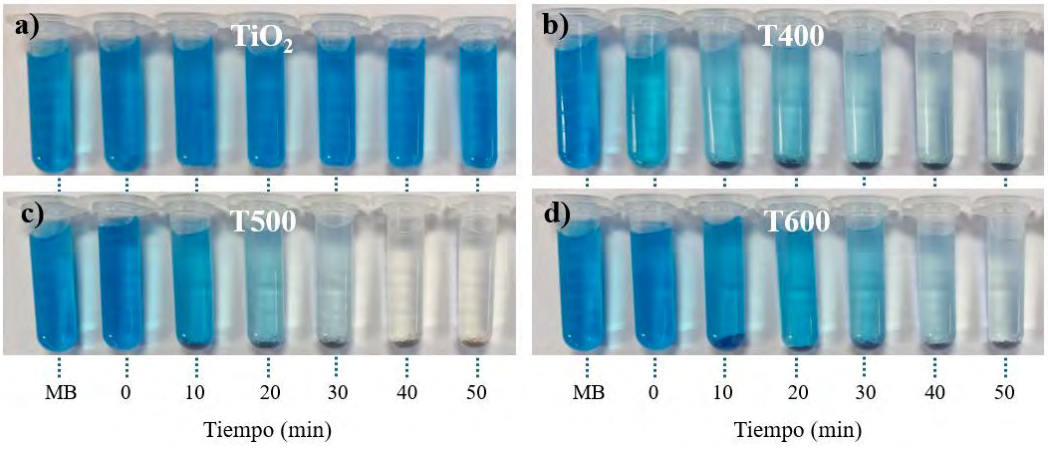


Figura 7.2 *Fotografías de la degradación fotocatalítica del MB bajo irradiación solar de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600.*

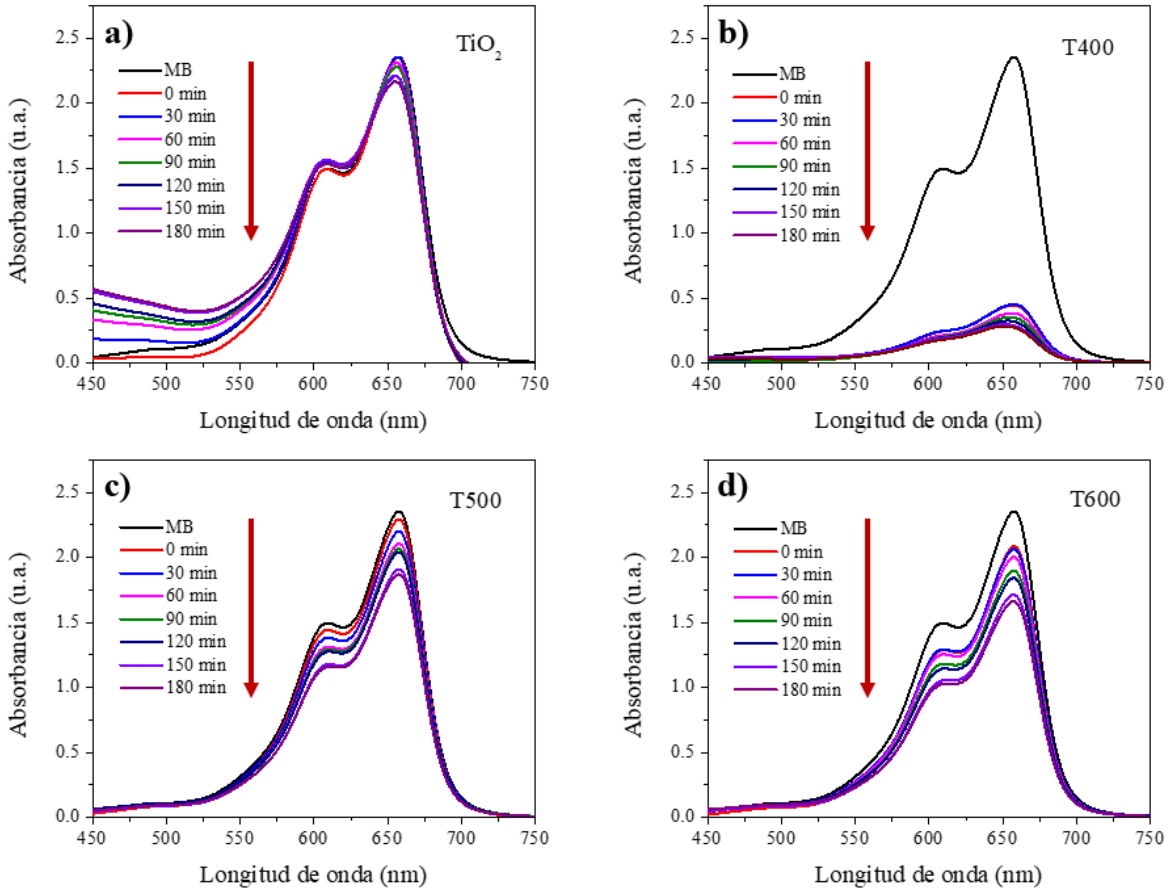


Figura 7.3 *Espectros UV-Vis de la degradación fotocatalítica del MB utilizando una lampara de luz visible de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600.*

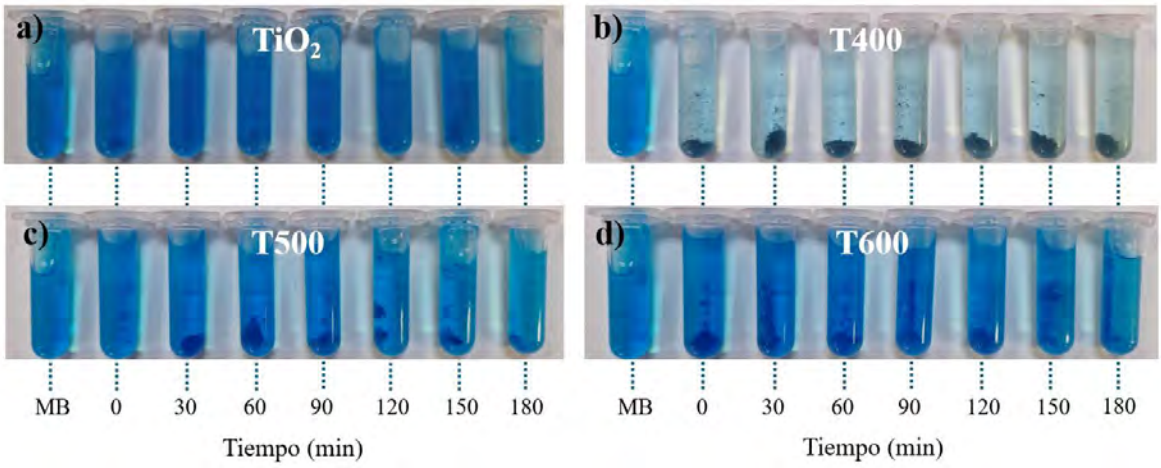


Figura 7.4 *Fotografías de la degradación fotocatalítica del MB mediante lampara de luz visible de las muestras de a) TiO_2, b) T400, c) T500 y d) T600.*