

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Ciencias e Ingenierías Físicas y Formales
Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica



Obtención y síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y grafeno para la degradación de tintes

Tesis presentada por el Bachiller:

Lanza Chávez, Fernando Augusto

ORCID: 0009-0002-5494-0906

para optar el Título Profesional de Ingeniero Mecánico

Asesor (a):

Dr. Alcázar Rojas, Herman Enrique

ORCID: 0000-0002-7651-9269

Arequipa – Perú

2024

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INGENIERÍA MECÁNICA

TITULACIÓN CON TESIS

DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 30 de Octubre del 2024

Dictamen: 004662-C-EPIMMEM-2024

Visto el borrador del expediente 004662, presentado por:

2016221722 - LANZA CHAVEZ FERNANDO AUGUSTO

Titulado:

**OBTENCIÓN Y SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES BASADOS EN DIÓXIDO DE TITANIO Y
GRAFENO PARA LA DEGRADACIÓN DE TINTES**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

Título Profesional/Título de Segunda Especialidad/Grado Académico a optar:

INGENIERO MECÁNICO

**29361846 - CHIRE RAMIREZ EMILIO
DICTAMINADOR**



**29685318 - CASTRO VALDIVIA JORGE LUIS
DICTAMINADOR**



**29644724 - CARPIO RIVERA MARCO ANTONIO
DICTAMINADOR**



Obtención y síntesis de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio y grafeno para la degradación de tintes

INFORME DE ORIGINALIDAD

28%

INDICE DE SIMILITUD

5%

FUENTES DE INTERNET

22%

PUBLICACIONES

19%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	Submitted to Universidad Nacional del Centro del Peru Trabajo del estudiante	3%
2	Harita Kumari, Sonia, Suman, Rohit Ranga et al. "A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation", Water, Air, & Soil Pollution, 2023 Publicación	1%
3	Submitted to Universidad Católica de Santa María Trabajo del estudiante	1%
4	"Nanostructured Materials for Environmental Applications", Springer Science and Business Media LLC, 2021 Publicación	1%
5	repositorio.ugto.mx Fuente de Internet	1%
6	Submitted to Monash University Trabajo del estudiante	1%



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi mamá que día a día se esforzó por ayudarme a salir adelante, nunca dejó que me rindiera ni que nada me falte a pesar de todas las adversidades. Y a mi difunto padre, que sé que donde sea que esté espera lo mejor para mí y está orgulloso de la persona en la que me estoy convirtiendo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Católica de Santa María, a través del Dr. Leopoldo Alcázar y del Dr. Hermann Alcázar por haberme permitido ser partícipe del proyecto 2019 - Fondo Docente Tiempo Completo 27495-R-2020 "Ruptura del agua por proceso foto-catalítico, sobre catalizadores a base de grafeno modificados por Óxido de Cobre", el cual me ha permitido desarrollar esta tesis.

A mis compañeros, Melani Riveros, Claudia Revilla, Luis Aguilar y Luis Patiño quienes me apoyaron en todo momento en esta aventura y me permitieron seguir adelante con esta travesía.

A Yanina Rojas por darme su apoyo constante a pesar de los altibajos y problemas afronté.

Agradezco a mi familia también por ayudarme durante el camino en especial a mis tíos Rocío, Markus, Betty y Carlos porque me inspiraron a culminar este trabajo



RESUMEN

La contaminación de aguas es un problema preocupante para la sociedad actual donde toda actividad humana tienen impacto en este recurso vital. Por esta razón, el objetivo principal de este trabajo de tesis se centra en la síntesis, caracterización y evaluación de fotocatalizadores basados en dióxido de titanio dopado con óxido de grafeno reducido y nitrógeno, para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, específicamente Rodamina B. Se llevó a cabo utilizando el método de Hummers para sintetizar óxido de grafeno (GO). Los fotocatalizadores fueron preparados mediante la incorporación de GO en TiO_2 y dopándolo con nitrógeno mediante procesos de sonicación e hidrotermia. Se emplearon técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-Vis y espectroscopía Raman para analizar la morfología, estructura y propiedades de los catalizadores sintetizados. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopía UV-Vis revelaron que los catalizadores de N- TiO_2 -rGO presentaron un menor ancho de banda en comparación con el TiO_2 puro, lo que permitió una mayor absorción de luz en el rango visible. El rendimiento catalítico se evaluó en la degradación de Rodamina B bajo luz solar simulada, donde el compuesto (TiC3-GO) logró un 80% de degradación en 2 horas, superando al TiO_2 puro sintetizado (64% de degradación). El análisis Raman indicó la presencia de defectos y oxidación en el GO, lo que contribuyó a una mejor funcionalización y eficiencia catalítica. Este estudio demuestra el potencial de los compuestos de N- TiO_2 -rGO como fotocatalizadores efectivos para aplicaciones ambientales.

Palabras Clave: Fotocatálisis, Dióxido de titanio, Grafeno, Degradación, Rodamina B

ABSTRACT

Water pollution is a worrying problem for today's society where all human activities have an impact on this vital resource. For this reason, the main objective of this thesis work is focused on the synthesis, characterization and evaluation of photocatalysts based on titanium dioxide doped with reduced graphene oxide and nitrogen, for the degradation of organic pollutants in water, specifically Rhodamine B. It was carried out using the Hummers method to synthesize graphene oxide (GO). The photocatalysts were prepared by incorporating GO into TiO_2 and doping it with nitrogen by sonication and hydrothermal processes. Characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis spectroscopy and Raman spectroscopy were used to analyze the morphology, structure and properties of the synthesized catalysts. The results obtained from UV-Vis spectroscopy revealed that the N- TiO_2 -rGO catalysts presented a narrower band gap compared to pure TiO_2 , which allowed a higher absorption of light in the visible range. The catalytic performance was evaluated in the degradation of Rhodamine B under simulated sunlight, where the compound (TiC3-GO) achieved 80% degradation in 2 hours, outperforming the synthesized pure TiO_2 (64% degradation). Raman analysis indicated the presence of defects and oxidation in GO, which contributed to improved functionalization and catalytic efficiency. This study shows the potential of N- TiO_2 -rGO composites as effective photocatalysts for environmental applications.

Keywords: Photocatalysis, Titanium Dioxide, Graphene, Degradation, Rhodamine B

ÍNDICE

DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTOS	
RESUMEN	
ABSTRACT	
ÍNDICE	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABLAS	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
1 MARCO METODOLÓGICO	5
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	5
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	7
1.2.1 Justificación ambiental.....	7
1.2.2 Justificación tecnológica.....	8
1.2.3 Justificación económica.....	8
1.2.4 Justificación social.....	8
1.3 HIPÓTESIS.....	9
1.4 OBJETIVOS.....	9
1.4.1 Objetivo general.....	9
1.4.2 Objetivos específicos.....	9
1.5 VARIABLES.....	9
1.5.1 Variables independientes.....	9
1.5.2 Variables dependientes.....	9
1.6 ALCANCES.....	9
1.7 LIMITACIONES.....	10
CAPÍTULO II	
2 MARCO TEÓRICO	12
2.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.....	12
2.1 AGUAS RESIDUALES TEXTILES	16
2.1.1 Colorantes textiles.....	18
2.1.2 Técnicas para eliminar colorantes textiles.....	22
2.2 PROCEDIMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN EL TRATAMIENTO DE AGUA 26	
2.2.1 Propiedades del radical hidroxilo: un análisis fisicoquímico.....	26
2.2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA).....	35
2.2.3 Foto-Fenton.....	40
2.2.4 POA basados en ozono.....	41
2.2.5 POA basados en UV.....	42

2.2.6	POA relacionados con Fenton.....	43
2.2.7	Fotocatálisis.....	45
2.3	MECANISMOS DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA	47
2.4	FACTORES OPERATIVOS QUE INFLUYEN EN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA.....	51
2.4.1	Estructura cristalina, forma, tamaño y área superficial del catalizador.....	51
2.4.2	Tiempo y temperatura de reacción	52
2.4.3	Efecto del pH.....	52
2.4.4	Efecto de la intensidad de luz.....	52
2.4.5	Efecto de la cantidad de catalizador	52
2.5	APLICACIONES DE LOS FOTOCATALIZADORES	53
2.5.1	Fotocatalizadores para el tratamiento del agua y las aguas residuales.....	53
2.5.2	Fotocatalizadores para disruptores endocrinos y pesticidas.....	55
2.5.3	Aplicaciones antimicrobianas de fotocatalizadores	57
2.5.4	Degradación de tintes	58
2.6	FOTOCATALIZADORES BASADOS EN GRAFENO.....	60
2.6.1	Métodos de síntesis de grafeno	62
2.6.2	Fotocatalizadores de TiO ₂ /grafeno.....	65
2.6.3	Fotocatalizadores de óxido metálico/grafeno y sulfuro metálico/grafeno	68
2.6.4	Fotocatalizadores de metalato/grafeno.....	68
2.6.5	Otros fotocatalizadores a base de grafeno.....	69
2.7	TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	69
2.7.1	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	69
2.7.2	Microscopia electrónica de transmisión.....	70
2.7.3	Espectroscopia Raman	71
2.7.4	Espectrofotometría Con Esfera Integradora	72
 CAPÍTULO III		
3	DISEÑO METODOLÓGICO	74
3.1	MATERIALES Y EQUIPOS	75
3.1.1	Reactivos	75
3.1.2	Equipos.....	75
3.1.3	Materiales	76
3.2	METODOS DE INVESTIGACION	76
3.2.1	Variables independientes.....	76
3.2.2	Variables dependientes.....	76
3.2.3	Número de ensayos	77
3.3	TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOPIACION DE DATOS	77
3.3.1	Síntesis de Oxido de Grafeno (GO)	77
3.3.2	Preparación de compuesto de N- TiO ₂ -rGO.....	78
3.3.3	Ensayos aplicativos de compuesto	81
 CAPÍTULO IV		
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
4.1	Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM).....	84

4.2 Resultados de microscopía en el óxido de grafeno.....	85
4.3 Resultados de pruebas de Espectrofotometría con esfera Integradora	93
4.4 Resultados de ensayo de Raman en el óxido de grafeno.....	96
4.5 Resultados de porcentaje de degradación de la rodamina B	97
CONCLUSIONES	99
RECOMENDACIONES	100
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101



ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1	Industrias encargadas de descargar efluentes de tintes al medio ambiente 17
Figura 2.2	Sustancias peligrosas utilizadas por las industrias que utilizan tintes 17
Figura 2.3	Estructura química de la rodamina B..... 21
Figura 2.4	Clasificación de los tintes utilizados en la industria 22
Figura 2.5	Métodos para eliminar el color de las aguas residuales textiles 23
Figura 2.6	Representación esquemática de diferentes técnicas de eliminación de tinte... 24
Figura 2.7	Generación de radicales hidroxilos por diferentes métodos 31
Figura 2.8	Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos. 38
Figura 2.9	Mecanismo Indirecto de la fotocatalisis heterogénea 47
Figura 2.10	Cambios en la estructura electrónica de un compuesto con el número de orbitales atómicos 48
Figura 2.11	Mecanismo para la actividad fotocatalítica en la superficie del semiconductor bajo la irradiación de luz..... 49
Figura 2.12	Degradación fotocatalítica de 15 contaminantes emergentes después del primer ciclo (izquierda) y después del quinto ciclo (derecha)..... 54
Figura 2.13	Planta piloto solar CPC que utiliza tubos de vidrio recubiertos de Titania para experimentos de degradación fotocatalítica solar..... 57
Figura 2.14	Inactivación fotocatalítica de bacterias..... 58
Figura 2.15	Eliminación de contaminantes orgánicos. 59
Figura 2.16	Mecanismo fotocatalítico de nanocompuestos CNT/TiO ₂ 60
Figura 2.17	Óxidos metálicos semiconductores con su banda prohibida. 61
Figura 3.1	Esquematación de todo el proceso del trabajo de tesis 74
Figura 3.2	Catalizador en proceso de sonicación: (a), Catalizador después del proceso de hidrotermia (b), Catalizador en filtrado previo al secado (c), Catalizador después del proceso de calcificación. 80
Figura 3.3	Esquema de toma y procesamiento de muestras..... 81
Figura 3.4	Disposición para los experimentos de fotocatalisis 82
Figura 4.1	Micrografías SEM de la muestra TIC2-GO..... 84
Figura 4.2	Micrografías TEM de la muestra de óxido de Grafeno sintetizada 86
Figura 4.3	Micrografías TEM de la muestra de óxido de Grafeno reducido sintetizada .. 87
Figura 4.4	Micrografías SEI de la muestra de óxido de Grafeno sintetizada 89

Figura 4.5	Micrografías SEI de la muestra de óxido de Grafeno reducido sintetizada	91
Figura 4.6	Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC1-GO..	93
Figura 4.7	Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC2-GO..	93
Figura 4.8	Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC3-GO..	93
Figura 4.9	Grafica de Tauc de muestra TIC1-GO.....	94
Figura 4.10	Grafica de Tauc de muestra TIC2-GO.....	94
Figura 4.11	Grafica de Tauc de muestra TIC3-GO.....	95
Figura 4.12	Grafica de Raman de muestra Óxido de grafeno.....	97
Figura 4.13	Grafica de degradación de muestras de fotocatalizadores sintetizados	97
Figura 4.14	Comparativo del colorante antes y después del proceso de degradación	98



ÍNDICE DE TABLAS

	<u>Pág.</u>
Tabla 2.1	Potenciales de oxidación de agentes oxidantes. 26
Tabla 3.1	Número de ensayos..... 77
Tabla 3.2	Esquema resumen de preparación de Grafeno..... 78
Tabla 3.3	Procedimiento de la preparación de N-TiO ₂ -rGO..... 79
Tabla 3.4	Esquema para el experimento de fotocatalisis..... 82



ABREVIATURAS Y LISTAS DE SÍMBOLOS

Abreviaturas

POA	Procesos de Oxidación Avanzada
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
DQO	Demanda Química de Oxígeno
MET	Microscopia Electrónica de Transmision
CVD	Deposición de Vapor químico
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (banda de valencia)
LUMO	Orbital molecular más bajo no ocupado (banda de conducción)
SCE	Electrodo de Calomelanos Saturado
VB	Banda de Valencia
CB	Banda de Conducción
WWTP	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
MWTP	Planta Municipal de Tratamiento de Aguas Residuales
NDMA	1,4 dioxano, n-nitrosodimetilamina
TCEP	tris-2-cloroetil fosfato
EDC	Compuestos Disruptores Endocrinos
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
CNT	Nanocompuesto de Titania y Nanotubos de Carbono
GO	Oxido de Grafeno
MB	Azul de Metileno
RGO	Oxido de Grafeno Reducido
GIC	Compuestos de Intercalación De Grafito
PECVD	Deposición de Vapor Mejorada Por Plasma
RhB	Rodamina-B

Lista de símbolos

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogeno
$KMnO_4$	Permanganato de Potasio
ZnO	Oxido de Zinc
CuO	Oxido de Cobre
$BiOI/MgCrO_4$	Tetraoxocromato (VI) de Magnesio
$ZnO/PbCrO_4$	Oxido de Zinc/ Tetraoxocromato (VI) de Plomo
$C_3N_4/CoWO_4$	Nitruro De Carbono (IV)/ Etraoxowolframato (VI) de Cobalto
MoS_2/NiS_2	Compuesto Binario De Disulfuro De Molibdeno y Disulfuro De Níquel
$ZnFe_2O_4$	Óxido de Hierro de Zinc
TiO_2	Dióxido De Titanio
WO_3	Óxido De Tungsteno
$BiVO_4$	Vanadato de Bismuto
Bi_2WO_6	Tungstato de Bismuto
g- C_3N_4	Nitruro de Carbono Grafítico
CdS	Sulfuro De Cadmio
$Zn_xCd_{1-x}S$	Sulfuro de Zinc-Cadmio
e-	Electrones
h+	Agujeros

-COO⁻ Carboxílico
C₂₈H₃₁ClN₂O₃ Rodamina B



INTRODUCCIÓN

Casi todos los procesos empleados por el hombre para la producción de bienes y servicios conducen contaminantes medioambientales. Estos contaminantes se liberan en el aire, el agua y el suelo y tienen efectos perjudiciales para la salud de las personas, las plantas, los animales y los microbios (Ali, 2010).

El problema de la contaminación del agua sigue siendo una preocupación importante, ya que es el principal responsable de la escasez de agua y el estrés hídrico tanto en las sociedades desarrolladas como en desarrollo. El problema de la contaminación del agua en los últimos años puede estar directamente relacionado con un aumento exponencial de la tasa de urbanización e industrialización (C. Wu et al., 1999). La contaminación del agua puede provenir de fuentes naturales, que podrían resultar de fenómenos naturales como la lluvia ácida o desastres naturales como erupciones volcánicas. Aun así, la mayor parte de la contaminación del agua se origina en fuentes antropogénicas, como la eliminación inadecuada de efluentes industriales y desechos domésticos que, en última instancia, terminan en las aguas superficiales y subterráneas (Amoatey & Baawain, 2019). Se ha observado que los contaminantes del agua son diversos e incluyen una amplia gama de metales pesados como el hierro, el plomo, el arsénico y el selenio (Zamora-Ledezma et al., 2021). Sin embargo, muchos contaminantes detectados en el agua son de naturaleza orgánica y pertenecen a numerosas clases. Ejemplos de tales contaminantes orgánicos incluyen pesticidas provenientes de actividades agrícolas, productos farmacéuticos y de cuidado personal provenientes de industrias farmacéuticas, hospitales y hogares, y tintes orgánicos provenientes de industrias textiles (Som et al., 2020).

El sector textil sigue siendo un sector robusto responsable de más de 800 toneladas de tintes sintéticos al año (Hassaan & Nemr, 2017). Desafortunadamente, más del 10% de este colorante termina en el medio ambiente como componentes de efluentes no tratados o

tratados incorrectamente (Chandanshive et al., 2018). Esto se debe a que cuando se aplican tintes a los materiales textiles, no todas las moléculas de tinte son retenidas por los materiales, y se ha estimado que la pérdida específica de tintes oscila entre el 2 % y el 50 % para tintes básicos y tintes reactivos, respectivamente (Ali, 2010). En las industrias textiles, los efluentes pueden estar en forma líquida o sólida y consisten en agentes quelantes, aceites emulsionantes, agentes suavizantes, tensioactivos, ácidos, agentes promotores y colorantes utilizados en el proceso de teñido. Por lo tanto, el efluente se caracteriza por un pH alto, color intenso, sólidos en suspensión y sólidos disueltos (Yaseen & Scholz, 2019). Desafortunadamente, los tintes textiles en los efluentes se han asociado con muchos problemas ambientales y de organismos vivos. Por ejemplo, impiden el crecimiento de organismos acuáticos y limitan la autodepuración del agua (Lellis et al., 2019). Además, cuando los seres humanos y los animales están expuestos al agua contaminada con tintes textiles, enfrentan muchos peligros para la salud. Así, los impactos negativos de la contaminación del agua por tintes textiles están relacionados con cuestiones de salud, económicas y ambientales. Por ello, se deben aportar soluciones eficientes y sostenibles para eliminar estos tintes textiles del agua contaminada.

Dado que se ha establecido que los tintes textiles persisten como compuestos orgánicos no biodegradables en el medio ambiente y las opciones tradicionales de tratamiento de aguas residuales han demostrado ser ineficaces, se han dedicado esfuerzos concertados para desarrollar métodos novedosos capaces de eliminar por completo los tintes textiles de las aguas residuales. Aunque los colorantes son conocidos por la humanidad desde la antigüedad (Padma S Vankar, 2016), no fue hasta finales del siglo XIX que se comenzaron a fabricar formas sintéticas, junto con compuestos intermedios, provocando alta incidencia de cáncer de vejiga, especialmente, bencidina y 2- naftilamina (R M Christie, 2007).

Los investigadores anteriores adoptaron el proceso de adsorción como un método simple y rentable para la eliminación de tintes de las aguas residuales y exploraron el uso de varios materiales como adsorbentes adecuados. Los ejemplos de tales adsorbentes incluyen nanopartículas de óxido metálico, (Motahari et al., 2015; Yusuf et al., 2022) materiales carbonosos (Yusuf et al., 2022) y biosorbentes de bajo costo derivados de desechos agrícolas.

Desafortunadamente, el proceso de adsorción ha reportado un éxito limitado en este sentido, y también sufre el problema de la generación de contaminantes secundarios (Crini & Lichtfouse, 2019). Recientemente, se han identificado métodos basados en Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que dependen en gran medida del uso de especies reactivas de oxígeno, como radicales hidroxilos y superóxidos como oxidantes potentes, que son capaces de eliminar por completo los tintes textiles de aguas residuales (Garrido-Cardenas et al., 2019). Un ejemplo destacado de POA es el proceso de fotocatalisis que implica el uso de semiconductores de óxido metálico como TiO_2 , (Dao et al., 2021) ZnO , (Boughelout et al., 2018) BiVO_4 , (Mitoraj et al., 2018) Bi_2WO_6 , (Orimolade et al., 2021) Cu_2O (Boughelout et al., 2020) y WO_3 (Alman et al., 2020). Sin embargo, los problemas de la recombinación rápida de los portadores de carga limitan el éxito de la eliminación fotocatalítica de los tintes textiles en las aguas residuales. Esto condujo al desarrollo del proceso de degradación fotoelectrocatalítica, mediante el cual la aplicación del potencial de polarización reduce significativamente el problema de la recombinación espontánea de los portadores de carga fotogenerados en los semiconductores (Fernandez-Ibanez et al., 2021).



CAPÍTULO I

1 MARCO METODOLÓGICO

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La industria textil es uno de los mayores contaminantes a nivel mundial y consume grandes cantidades de combustibles y productos químicos (Bhatia, 2017) (Desore & Narula, 2018). Donde el impacto en el consumo de agua potable en diversas operaciones de su cadena productiva, como lavado, blanqueo, teñido, entre otras es enorme. (Hassan & Carr, 2018).

La industria textil es responsable de una extensa lista de impactos ambientales (Muthu & Li, 2014). Entre los cuales se pueden mencionar, la contaminación del aire producida implica, por ejemplo, la liberación de partículas y polvo, óxidos de nitrógeno y azufre y compuestos orgánicos volátiles. Los retazos de telas e hilados textiles y los envases desechados constituyen los residuos sólidos primarios. Los lodos textiles, por otro lado, revelan problemas relacionados con volúmenes excedentes y composición no deseada, presentando muchas veces altas cargas de materia orgánica, micronutrientes, cationes de metales pesados y microorganismos patógenos (Bhatia, 2017).

Los principales daños que provoca la industria textil al medio ambiente son los derivados de la descarga de efluentes sin tratar a los cuerpos de agua (Bhatia, 2017), que normalmente constituyen el 80% del total de emisiones que produce esta industria (D. M. Wang, 2016). En la composición de la mayoría de las aguas residuales de la industria textil existen niveles relativamente altos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) (Setiadi et al., 2003) . El mayor énfasis debe atribuirse a la gran cantidad de compuestos orgánicos no biodegradables, especialmente colorantes textiles (Orts et al., 2018).

El color asociado a los tintes textiles no solo provoca daños estéticos en los cuerpos de agua (Setiadi et al., 2003), sino que también impide la penetración de la luz a través del agua (Hassan & Carr, 2018), lo que conduce a una reducción de la tasa de la fotosíntesis (Imran et al., 2015) y los niveles de oxígeno disuelto afectando a toda la biota acuática (Hassan & Carr, 2018). Los tintes textiles también actúan como agentes tóxicos, mutagénicos y

cancerígenos (Aquino et al., 2014), persisten como contaminantes ambientales y atraviesan cadenas alimenticias completas proporcionando biomagnificación (Sandhya, 2010), de manera que los organismos en los niveles tróficos más altos muestran niveles más altos de contaminación en comparación con sus presas (Michael C. Newman, 2015). En este sentido, cabe hacer una mención especial a los tintes textiles de tipo azoico que, en torno al 15-50%, no se adhieren al tejido, durante el proceso de teñido, y se vierten en las aguas residuales que se utilizan habitualmente, en los países en desarrollo, para el propósito del riego en la agricultura. El uso de estos compuestos azoicos es muy negativo para las comunidades microbianas del suelo (Imran et al., 2015) y para la germinación y crecimiento de las plantas.

Por tanto, es fundamental utilizar estrategias de tratamiento, con el objetivo de garantizar la sostenibilidad del medio ambiente para las generaciones futuras a través de tecnologías físicas, químicas y biológicas o una combinación de ellas.

Otro agente químico que contamina el agua es la rodamina B, este se ha relacionado con muchos problemas ambientales y riesgos para la salud en humanos y animales. Incluso cuando la concentración de rodamina B en el agua es muy baja (aproximadamente $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), esta impacta con un fuerte color en el agua, haciéndola no apta para uso y consumo doméstico (Adegoke et al., 2022). Los organismos acuáticos sufren mucho por la presencia de rodamina B en las aguas superficiales, ya que impide significativamente la penetración de la luz a las algas y otras plantas en el agua, lo que dificulta el proceso de fotosíntesis.

Además, el contacto con la rodamina B puede dañar los ojos y causar irritación y nocividad oral grave en los seres humanos (Adegoke et al., 2022). Sin embargo, los humanos son susceptibles a mayores riesgos cuando ingieren rodamina B. Los estudios en el campo de la medicina han confirmado que la rodamina B es mutagénica y cancerígena por naturaleza, causando toxicidad en el desarrollo y la simulación en animales y humanos (Hamdaoui, 2011). También se ha asociado con la alteración del sistema nervioso central y otros órganos vitales, incluidos el hígado, el cerebro y los riñones (X. Gao et al., 2016). Por lo tanto, se ha prohibido su uso en las industrias de procesamiento de alimentos (Yahia et al., 2013). No obstante, es fundamental que los efluentes que se originan en las industrias que se ocupan de la rodamina B se sometan a métodos adecuados de tratamiento de aguas residuales para eliminar por completo la rodamina B de ellos antes de verterlos en el medio ambiente. Esto es muy importante ya que la rodamina B tiene una fotocapacidad

razonablemente buena y, por lo tanto, no puede degradarse fácilmente en el medio ambiente con exposición a la luz solar directa.

En Perú, no hay una buena estimación del volumen de aguas residuales que producen las industrias formales e informales. A nivel mundial, los datos sobre aguas residuales industriales son escasos. Sin embargo, se estima que los volúmenes de aguas residuales industriales se duplicarán para el año 2025. Para ese año, se prevé que 1,800 millones de personas vivirán en países o regiones con escasez de agua (Brañez Sánchez, 2018).

Es por ello que este trabajo de tesis se centra en obtener y sintetizar fotocatalizadores de óxido de titanio y grafeno para degradar la Rodamina-B, usando como precursores como; Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2) grafito pulverizado, Permanganato de Potasio ($KMnO_4$) y Isopropóxido de Titanio, para luego formar el compuesto y realizar la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia Raman para corroborar la formación del compuesto de fotocatalizadores, finalmente este compuesto se aplicara para la degradación de tintes textiles.

1.2 JUSTIFICACIÓN

1.2.1 Justificación ambiental

La rodamina B es un colorante sintético que se utiliza en una variedad de industrias, incluyendo la textil, la cosmética y la farmacéutica. Es un contaminante del agua peligroso y persistente que puede tener un impacto negativo en la salud humana y el medio ambiente.

Este se puede encontrar en los tintes textiles porque es un colorante muy efectivo. Es capaz de teñir una variedad de tejidos, incluyendo algodón, lana y seda. También es relativamente económico, lo que lo hace atractivo para los fabricantes de textiles.

Sin embargo, la presencia de rodamina B en los tintes textiles puede ser un problema. Ya que puede ser tóxica para los peces y otros organismos acuáticos. También puede causar problemas de salud en los humanos, incluyendo irritación de la piel, los ojos y los pulmones. En grandes cantidades, puede causar daño al hígado y los riñones.

1.2.2 Justificación tecnológica

La fotocatalisis se perfila como un área de investigación de gran importancia dada la variedad de aplicaciones que pueden tener los fotocatalizadores, pudiendo usarse para la generación de energía o también para la degradación de contaminantes como tintes o fármacos, por mencionar algunos haciendo uso de energía solar. Por esta razón se tiene gran interés en la investigación de este tipo de compuestos buscando optimizar la eficiencia fotocatalítica aprovechando de la mejor manera posible la energía solar.

1.2.3 Justificación económica

En el ámbito económico la investigación de los fotocatalizadores despierta gran interés pues, por un lado, permite la degradación de tintes contaminantes de manera sencilla haciendo uso de radiación solar. Por otro lado, brinda una alternativa en la generación de energía pues pueden utilizarse para la generación de hidrógeno con bajo impacto ambiental y de manera económica comparada con otros métodos pues utiliza energía solar.

1.2.4 Justificación social

En general, las enfermedades proporcionadas por los tintes textiles comprenden desde dermatitis hasta trastornos del sistema nervioso central (S. Khan & Malik, 2018) o pueden estar relacionadas con la sustitución de cofactores enzimáticos que resultan en la inactivación de las actividades enzimáticas mismas (Copaciu et al., 2013).

La toxicidad aguda de los tintes textiles se produce por ingestión oral e inhalación, especialmente por exposición al polvo (Roy Choudhury, 2011), desencadenando irritaciones en la piel y los ojos (R M Christie, 2007). Los trabajadores que producen o manipulan colorantes reactivos pueden tener dermatitis de contacto, conjuntivitis alérgica, rinitis, asma ocupacional u otras reacciones alérgicas (Klaus Hunger, 2003). Estos últimos son el resultado de la formación de un conjugado entre la albúmina sérica humana y el colorante reactivo, que actúa como un antígeno (R M Christie, 2007) produciendo anticuerpos de inmunoglobulina E (IgE), que se combinan con la histamina (Klaus Hunger, 2003).

1.3 HIPÓTESIS

Es posible mejorar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio al doparlo con Grafeno y nitrógeno.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar fotocatalizadores a base de dióxido de titanio, grafeno y nitrógeno para la degradación de tintes textiles y evaluar su rendimiento

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar grafeno a partir del grafito
- Sintetizar el compuesto del oxido de titanio, grafeno y nitrógeno
- Caracterizar el compuesto del oxido de titanio, grafeno y nitrógeno mediante espectroscopia Raman, Microscopia electrónica de transmisión, Microscopia electrónica de barrido y espectrofotometría UV-VIS
- Evaluar el rendimiento del fotocatalizador

1.5 VARIABLES

1.5.1 Variables independientes

- Tiempo de sonicado (h)
- Tiempo de reacción (min)

1.5.2 Variables dependientes

- Porcentaje de degradación (%)
- Grupo funcional en el catalizador

1.6 ALCANCES

En la presente investigación se busca sintetizar un fotocatalizador con base en grafeno reducido dopado con óxidos metálicos para la degradación de tintes. Y realizar una comparación con otros fotocatalizadores existentes en la industria actual. Pudiendo así realizar la remediación de aguas de una forma limpia.

1.7 LIMITACIONES

Se tienen limitaciones principalmente en el marco de la caracterización pues la mayoría de los estudios se realizarán fuera de la universidad. También se debe disponer de laboratorios bien implementados para evaluar y caracterizar los catalizadores sintetizados. Para este fin se tiene un simulador solar adquirido para realizar esta investigación.





CAPÍTULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Los efluentes de diversas fuentes, como domésticos, municipales, industriales, lodos, etc., consisten en muchos compuestos orgánicos no biodegradables, productos químicos xenobióticos, aceite, desechos de petróleo, tintes, etc. El aumento de la industrialización se ha convertido en una fuente importante de contaminación. En particular, las industrias química, textil, papelera, de pesticidas, fertilizantes, etc. vierten sus desechos en cuerpos de agua cercanos sin ningún tratamiento primario, lo que es una de las principales razones para contaminar el agua. La contaminación del agua se está convirtiendo en una grave amenaza para el medio ambiente.

Desde entonces se han utilizado muchos métodos químicos, físicos y biológicos convencionales como adsorción, sedimentación, coagulación, filtración, cloración, ozonización, ósmosis inversa, proceso de desinfección UVC de lodos activados, filtro percolador, zanja de oxidación, laguna aireada, estanques de estabilización, etc. décadas (Pokharna & Shrivastava, 2013); pero estos no son adecuados y/o apropiados para tratar corrientes de aguas residuales a gran escala, ya que requieren una alta inversión de capital, costos de operación y mantenimiento y un área grande (Amin et al., 2014). En segundo lugar, estos métodos no degradan los efluentes hasta el punto deseado para que puedan reciclarse y además requieren un tiempo de análisis de varios días. Por lo tanto, existe una necesidad vital para desarrollar nuevas tecnologías de purificación higiénicamente respetuosas.

Las aguas residuales de las refinerías se componen de diversas concentraciones de hidrocarburos de petróleo alifáticos y aromáticos, que son tóxicos y no se pueden degradar mediante métodos de tratamiento tradicionales. (Saien & Shahrezaei, 2012) trataron las aguas residuales de las refinerías de petróleo utilizando nanopartículas de Titania como fotocatalizador en el proceso UV/ TiO₂.

Los investigadores han apoyado la técnica del proceso de descomposición fotocatalítica para degradar, descomponer y eliminar los contaminantes orgánicos, inorgánicos, difíciles de biodegradar, peligrosos o no peligrosos, en las aguas residuales industriales antes de que se liberen en los cuerpos de agua principales. El proceso de descomposición fotocatalítica

también es denominada oxidación fotocatalítica o fotocatalisis. Este método genera radicales hidroxilos altamente reactivos, que oxidan la materia en solución y la mineralizan completamente en agua, CO₂ y compuestos inorgánicos (Reza et al., 2015).

Se clasifica como un proceso de oxidación avanzada (POA) y se lleva a cabo con la ayuda de óxidos metálicos nanoestructurados o semiconductores de sulfuro como TiO₂, ZnO, SnO₂, SiO₂, CeO₂ (Montini et al., 2016), ZnS (Fang et al., 2011), MnS, CdS, CuS, SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ (Piskunov et al., 2004), hematita (α -Fe₂O₃), Bi₂WO₆ (Rahimi et al., 2016), etc. El POA es una técnica eficaz para la oxidación de contaminantes resistentes, como los compuestos fenólicos (Elango et al., 2015).

La combinación de fotocatalizador y luz ultravioleta tiene el potencial de oxidar contaminantes o compuestos orgánicos peligrosos en productos no tóxicos o menos dañinos, como CO₂ y agua (Chatterjee & Dasgupta, 2005). También puede destruir ciertos microorganismos, es decir, bacterias y algunos virus en el tratamiento secundario de aguas residuales. Malato et al. (2009) ha realizado de manera excelente otras revisiones, incluida la nuestra, y revisó la descomposición y degradación de contaminantes de aguas residuales, la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y la desinfección del agua. Sharma et al., (2010) utilizaron fotocatalizador de TiO₂ en combinación con ferrato [Fe(VI)] para muchas aplicaciones industriales, incluida la degradación de contaminantes recalcitrantes en el tratamiento de agua y aguas residuales. Los POA han demostrado ser un método rentable para la conversión de sustancias o contaminantes peligrosos, incluso si están presentes en cantidades mínimas (nivel de ppm o ppb) en componentes benignos. También evita las consecuencias nocivas de los contaminantes que son altamente tóxicos, persistentes y difíciles de tratar Baruah et al., (2013).

Muchos estudios de laboratorio han informado que las aguas residuales textiles pueden tratarse eficazmente con diferentes Proceso de Oxidación Avanzada (POA), como fotoquímicos (Baban et al., 2003; Turhan & Ozturkcan, 2013), fotocatalisis (ALEBOYEH et al., 2008; Ince & Gönenç, 1997), Fenton (Patel et al., 2013), electroquímicos (Chatzisyneon et al., 2006) y ultrasonido (Tunc Dede et al., 2019). Sin embargo, la mayoría de los estudios se centraron exclusivamente en uno o dos POA, y sólo unos pocos compararon la eficacia de varios POA en el tratamiento de aguas residuales textiles. Además, los POA presentan diferentes costos operativos (incluida la energía eléctrica y los reactivos químicos) que deben considerarse cuando se aplican a escala industrial. Miklos evaluó la

eficiencia energética de los POA emergentes para el tratamiento de agua y aguas residuales y encontró diferencias de costos significativas entre varios tipos de POA (Miklos et al., 2018). Mahamuni y Adewuyi estimaron el costo económico de los POA para el tratamiento de aguas residuales que incorporan ultrasonido (Mahamuni & Adewuyi, 2010). A pesar de la tendencia creciente de publicaciones sobre los costos de operación de los POA durante las últimas dos décadas, hasta donde sabemos, ningún estudio ha comparado los costos del tratamiento de aguas residuales textiles utilizando varios POA. Además, los resultados prometedores de los experimentos de laboratorio han despertado el interés en la implementación de POA a escala industrial. Paździor et al. utilizó dos fábricas textiles en Polonia como estudios de casos industriales para demostrar los beneficios potenciales del uso del método biológico POA para el tratamiento de aguas residuales textiles. Sin embargo, como hasta ahora solo se han informado unos pocos estudios de caso de plantas de tratamiento de aguas residuales textiles a gran escala con POA, existe una brecha de información para las empresas textiles y las agencias reguladoras que buscan adoptar métodos de tratamiento mejorados.

Uno de los colorantes textiles muy utilizado en la industria textil es la rodamina B. En la búsqueda de solucionar el problema de la contaminación del agua debido a la presencia del colorante rodamina B, se han explorado varias opciones de tratamiento de aguas residuales para la decoloración y degradación de la rodamina B en el agua. Estas opciones de tratamiento incluyen procesos basados en principios físicos, biológicos o químicos. Un ejemplo destacado de estas opciones de tratamiento es el proceso de adsorción, que es muy económico y respetuoso con el medio ambiente. Esta adsorción de rodamina B ha estado en curso durante décadas. En la medida en que tiene sus deméritos, los estudios de investigación en esto todavía están en aumento y la elección de los adsorbentes está evolucionando. Recientemente, se ha prestado atención a mejorar la operación de adsorción mediante la incorporación de tecnología de separación por membrana. Por ejemplo, Wang et al. estudiaron la eliminación de rodamina B a través de una membrana adsorbente utilizando un material compuesto que consiste en óxido de grafeno-poli dopamina junto con una membrana de polietersulfona-polietersulfona sulfonada (X. Wang et al., 2021). Se encontró que el proceso de adsorción era quimisorción, y se informó una impresionante capacidad de adsorción de $26,34 \text{ mg g}^{-1}$ para el material compuesto. De manera similar, en otro estudio realizado por Gharbani y Mehrizad, la rodamina B se eliminó a través de un proceso de membrana adsorbente (Gharbani & Mehrizad, 2022). El material empleado fue un

compuesto de nitruros de carbono grafíticos, quitosano y fluoruro de polivinilideno. Se informó que la capacidad máxima de adsorción de rodamina B era de $33,46 \text{ mg g}^{-1}$ lo que también corresponde al 72,74% de eliminación del colorante. Sin embargo, debido a las limitaciones inherentes del proceso de adsorción, otras opciones de tratamiento de aguas residuales en particular avanzan en los procesos de oxidación.

La fotocatálisis, un ejemplo de POA, se ha estudiado ampliamente para eliminar la rodamina B en una solución acuosa. El proceso también es fácil de operar y respetuoso con el medio ambiente. Sin embargo, a diferencia del proceso de adsorción, la fotocatálisis puede mineralizar completamente las moléculas de rodamina B en soluciones acuosas. Aunque se han empleado numerosos tipos de semiconductores de óxidos metálicos prístinos para la eliminación fotocatalítica de rodamina B, la mayoría de los fotocatalizadores recientes son compuestos de dos o más óxidos metálicos con hetero uniones. Por ejemplo, Harish et al. informaron sobre la eliminación fotocatalítica del colorante rodamina B utilizando un compuesto binario de disulfuro de molibdeno y disulfuro de níquel ($\text{MoS}_2/\text{NiS}_2$) (Harish et al., 2021). El nanocompuesto formado por varias partículas esféricas con nano láminas se preparó mediante el método hidrotermal a una temperatura de 180°C durante 24 h. Cuando se aplicaron el material compuesto para la eliminación fotocatalítica de rodamina B bajo iluminación con luz visible, se encontró que el porcentaje de degradación era aproximadamente del 91%. En otro estudio informado por Truong et al., se aplicó con éxito un nanocompuesto de ZnO y CuO para la degradación fotocatalítica de la rodamina B (Truong et al., 2022). El material se preparó mediante el método sol-gel seguido de calcinación. El material logró una eliminación del 98% de la rodamina B mediante fotocatálisis, porcentaje superior al registrado con ZnO y CuO prístinos. Otros compuestos que se han informado recientemente para la degradación fotocatalítica de la rodamina B incluyen ZnO/ ZnFe_2O_4 (Nguyen et al., 2022), BiOI/ MgCrO_4 (Balasurya et al., 2022), ZnO/ PbCrO_4 (Hamza et al., 2022) y $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CoWO}_4$ (Ashiq et al., 2022).

Otra opción de tratamiento de aguas residuales que se ha empleado para la eliminación de la rodamina B en el agua es el proceso foto-Fenton. Este proceso es similar al clásico Fenton, donde se utilizan H_2O_2 e iones ferrosos para producir radicales hidroxilos para oxidar compuestos orgánicos (J. A. Khan et al., 2020). Sin embargo, a diferencia del típico proceso Fenton donde se necesita sal ferrosa, en el proceso foto-Fenton, el fotocatalizador semiconductor también sirve como fuente del ion ferroso y también se utiliza una fuente de

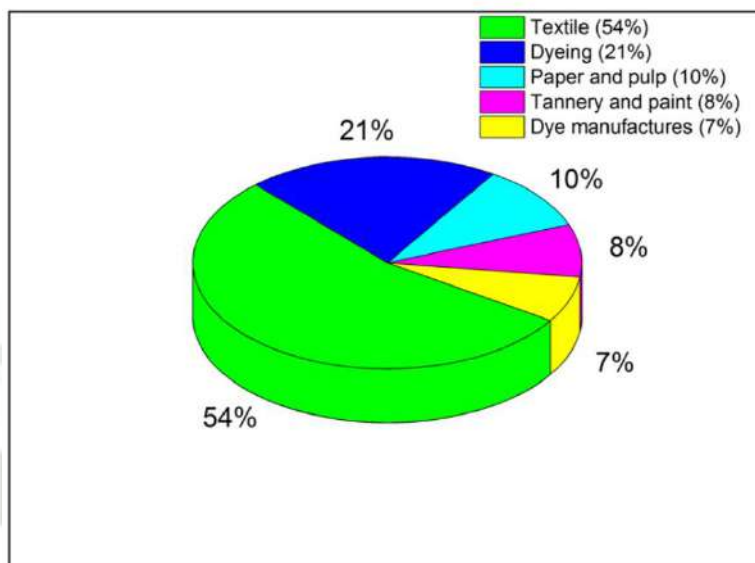
luz. Esta estrategia ayuda a minimizar la rápida recombinación de pares de huecos de electrones fotogenerados en el fotocatalizador. En un estudio de Welter et al. , la degradación de la rodamina B se logró mediante un proceso foto-Fenton utilizando un compuesto de biocarbón de quitina y $ZnFe_2O_4$ (Welter et al., 2022). Este material se preparó usando el método sol-gel, y la presencia de biocarbón en el compuesto promovió una separación de carga eficiente en el $ZnFe_2O_4$. Sorprendentemente, después de 1 h, se logró una decoloración del 100 % de la rodamina B en el proceso de foto-Fenton. En otro estudio de Zhang et al., se utilizó montmorillonita con soporte de hierro y cobre para la eliminación de foto-Fenton del tinte de rodamina B. Se adoptó una estrategia de dos pasos de impregnación y calcinación para la preparación del catalizador. Después de 90 min, se registró una decoloración del 98 % de la rodamina B usando el material. Debido a la gran perspectiva de los procesos Fenton para la degradación de compuestos orgánicos, también se ha estudiado el proceso electro-Fenton para eliminar la colorante rodamina B (Cui et al., 2021; H. Xu et al., 2022).

2.1 AGUAS RESIDUALES TEXTILES

El agua contaminada es un problema grave que tiene consecuencias de largo alcance para el medio ambiente. Numerosos insecticidas, tintes, iones metálicos, sustancias químicas e inorgánicas y otras toxinas contaminan nuestro medio ambiente. La naturaleza no biodegradable y potencialmente peligrosa de los tintes se atribuye en gran medida a la presencia de anillos aromáticos estables en la mayoría de los tintes. Incluso una cantidad traza de tinte puede contaminar un sistema (Kapoor et al., 2021). Por lo tanto, el uso de tintes es uno de los tipos perjudiciales de contaminantes que deben reducirse en el medio ambiente. La mayoría de los tintes son estables en presencia de luz, calor y oxidantes; por lo tanto, no son biodegradables. Los tintes tienen un efecto en la ecología acuática porque alteran el valor estético del hábitat (Kumari et al., 2023). En la figura 2.1 se resume la participación de algunos industrias en la emisión de tintes contaminantes en sus aguas residuales.

Figura 2.1

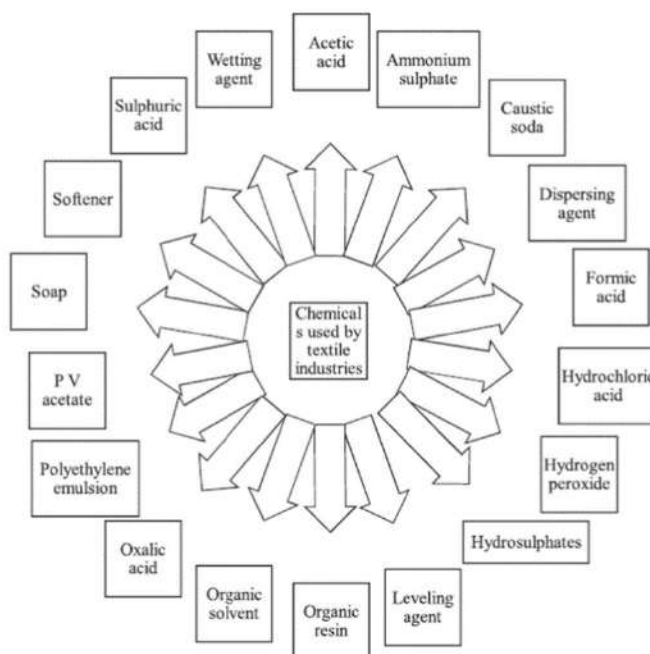
Industrias encargadas de descargar efluentes de tintes al medio ambiente



Nota: (Kumari et al., 2023)

Figura 2.2

Sustancias peligrosas utilizadas por las industrias que utilizan tintes



Nota: (Kumari et al., 2023)

Los tintes y otras sustancias pueden ser contaminantes físicos en las aguas residuales (fijos, volátiles, disueltos y suspendidos). Las aguas residuales pueden contener sustancias orgánicas, inorgánicas o gaseosas como contaminantes químicos. La Figura 2.2 muestra una visión general de los productos químicos utilizados por las industrias textiles, que es la principal fuente de contaminación del agua. Junto con las características físicas y químicas, las características biológicas también prevalecen en el agua contaminada. Los contaminantes biológicos consisten en microorganismos patógenos como bacterias, protozoos y virus que causan impactos intensos y crónicos en la salud (Shon et al., 2006).

2.1.1 Colorantes textiles

Los tintes para acabados textiles son compuestos orgánicos capaces de absorber la radiación luminosa en el rango visible del espectro y de reflejar o difundir radiación complementaria, por un lado, y teñir una sustancia de forma sostenible, por otro lado (Lim et al., 2010). Consisten en grupos cromóforos, auxocromos y estructuras aromáticas conjugadas. Estos grupos tienen propiedades independientes específicas, es decir, el color y la capacidad de fijarse sobre dicho soporte textil, durante el teñido y/o impresión (Rajasimman et al., 2017). Los grupos cromofóricos son grupos insaturados que consisten en átomos o grupos de átomos, en los cuales la disposición de sucesivos enlaces simples y dobles resuena con la forma mesomérica inestable permitiendo así la absorción de rayos de luz (Lim et al., 2010).

La clasificación de los tintes de acabado textil se basa en su estructura química o en su método de aplicación a diferentes sustratos como fibras textiles, papel, cueros y plásticos. Por lo tanto, existen dos tipos de clasificaciones, como la clasificación química y según su aplicación.

Colorantes azoicos

Constituyen la familia más grande, incluido el 70% de la producción anual mundial de tintes sintéticos (Lim et al., 2010; Rajasimman et al., 2017). Se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azo ($-N=N-$) unidos a grupos auxocromos de tipo $-OH$ o $-NH_2$, concretamente los colorantes monoazo, diazo y triazo.

Tintes de antraquinona

Son la clase más importante después de los colorantes azoicos. Sus fórmulas generales derivadas del antraceno muestran que el grupo cromóforo es un núcleo de quinona al que se pueden unir grupos hidroxilo o amino (Franciscon et al., 2009). Este grupo le da a la molécula de tinte una buena resistencia a la luz.

Tintes índigos

Los tintes índigos son derivados del índigo. Así, los homólogos de selenio, azufre y oxígeno del azul índigo provocan importantes efectos hipocrómicos con colores que van del naranja al turquesa (Alkan et al., 2005).

Tintes de xanteno

Están dotados de una intensa fluorescencia cuyo compuesto más conocido es la fluoresceína. Estos tintes son poco utilizados en teñido, pero sí en la técnica del marcaje como marcadores en accidentes marítimos o trazadores en ríos subterráneos.

Colorantes de ftalocianina

Los colorantes de ftalocianina son una familia de colorantes que se obtienen por la reacción de dicianobenceno en presencia de un metal tipo Cu, Ni, Co, Pt. El núcleo de ftalocianina confiere a la molécula una buena solidez a la luz. El colorante más utilizado de esta familia es la ftalocianina de cobre, debido a su alta estabilidad química (Yamagami et al., 2017).

Colorantes nitrados y nitrosados.

Los nitrados y nitrosados son una clase de colorantes muy limitados en número y relativamente antiguos. Todavía se utilizan debido a su precio muy moderado ligado a la simplicidad de su estructura molecular caracterizada por la presencia de un grupo nitro (-NO₂) en posición orto con respecto a un grupo donante de electrones (grupos hidroxilo o amino) (Franciscon et al., 2009).

Colorantes de difenilmetano y trifenilmetano.

Los colorantes de difenilmetano y trifenilmetano representan la categoría menos importante, el difenilmetano es un derivado de la auramina y los trifenilmetanos son el origen de los colorantes sintéticos más antiguos, como la fucsina y el verde de malaquita (X. Wang et al., 2011).

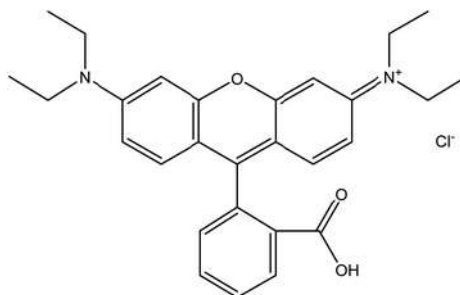
Tintes polimetínicos

También llamadas cianinas, están constituidas por una cadena de polimetino que lleva en sus extremos diversos heterocíclicos (Akiyama et al., 1988).

Rodamina B

Según la nomenclatura de la IUPAC, la rodamina B se denomina N-[9-(orto - carboxifenil)-6-(dietilamino)-3H - xanteno-3-ilideno] cloruro de dietilamonio. Tiene un peso molecular de 479,02 g mol⁻¹ y presenta una absorbancia máxima a una longitud de onda de 554 nm (Üner et al., 2017). Es un colorante rojo básico altamente soluble en agua, y su forma disuelta se puede extraer fácilmente con etanol o butanol. En general, la preparación de rodamina B depende de la modificación de los grupos amino de los compuestos de xanteno a través de una ruta que conecta las unidades para formar un enlace glucosídico (S. Singh et al., 2020). La estructura química típica de la rodamina B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃) se muestra en la Figura 2.3. En condiciones neutras, la forma de espirolactama cerrada/no fluorescente y la forma abierta/fluorescente de rodamina B existen en equilibrio. Sin embargo, en condiciones básicas, se favorece la forma cerrada, que es incolora, mientras que la forma abierta se favorece en condiciones ácidas (Birtalan et al., 2011). El RhB se encuentra entre los tintes básicos de la clase de xanteno más respetuosos con el medio ambiente (Al-Gheethi et al., 2022).

Figura 2.3
Estructura química de la rodamina B



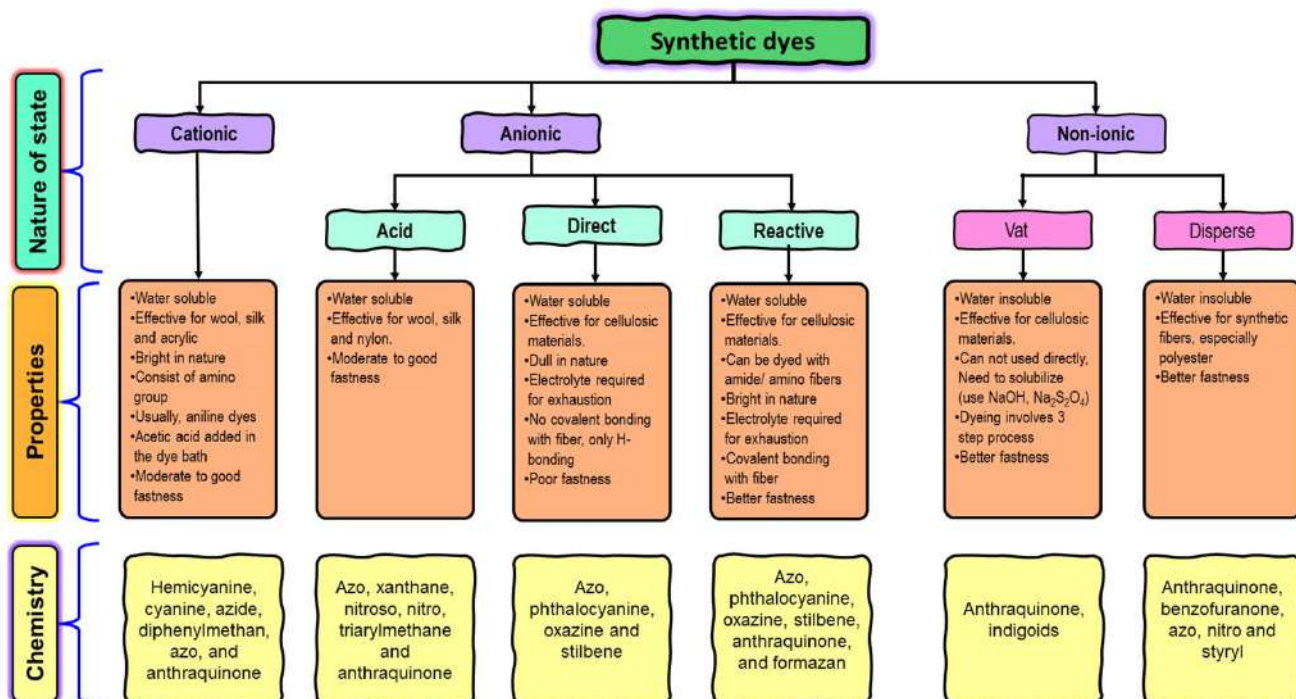
Nota: (Yusuf et al., 2022)

Es ampliamente utilizado como colorante en textiles y alimentos, y también es un conocido rastreador de agua fluorescente (Richardson et al., 2004). Es dañino si es ingerido por seres humanos y animales, y causa irritación en la piel, los ojos y las vías respiratorias (Rochat et al., 1978) La carcinogenicidad, la toxicidad reproductiva y del desarrollo, la neurotoxicidad y la toxicidad crónica para los seres humanos y los animales se han demostrado experimentalmente (Kornbrust & Barfknecht, 1985). Por lo tanto, teniendo en cuenta la naturaleza peligrosa y los efectos dañinos, se consideró que valía la pena hacer esfuerzos sistemáticos para eliminar la rodamina B de las aguas residuales utilizando técnicas fotoquímicas y adsorción sobre dos adsorbentes: carbón activado y cáscara de arroz.

La rodamina B (RhB) se utiliza para hacer bolígrafos, pinturas, cuero, láseres de tinte, láminas de carbono, tintas de almohadillas de sello, galletas y fuegos artificiales (Imam & Babamale, 2020).

La Figura 2.4 presenta un resumen de los tipos de tintes, así como algunas de sus propiedades y características químicas.

Figura 2.4
Clasificación de los tintes utilizados en la industria



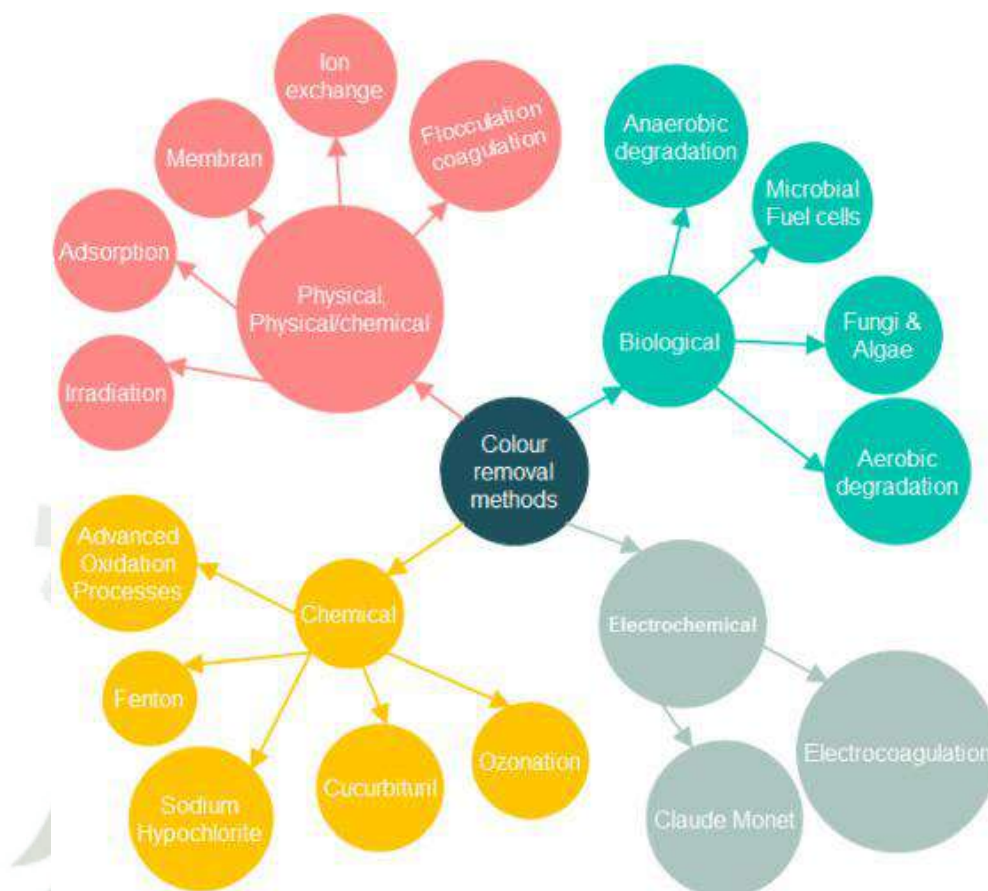
Nota: (Periyasamy, 2024)

2.1.2 Técnicas para eliminar colorantes textiles

Las técnicas de eliminación de tintes implican procesos de equalización y sedimentación como procedimientos preliminares de purificación de agua desde la década de 1990. Los procedimientos de los lechos filtrantes de degradación de lodos activados y tintes se han mejorado para dar técnicas de eliminación más efectivas. La adsorción, el tratamiento biológico, el tratamiento electroquímico y el POA son los métodos más comunes utilizados para la eliminación de tintes hoy en día, como se ve en la Figura 2.5.

Figura 2.5

Métodos para eliminar el color de las aguas residuales textiles



Nota: (Al-Gheethi et al., 2022)

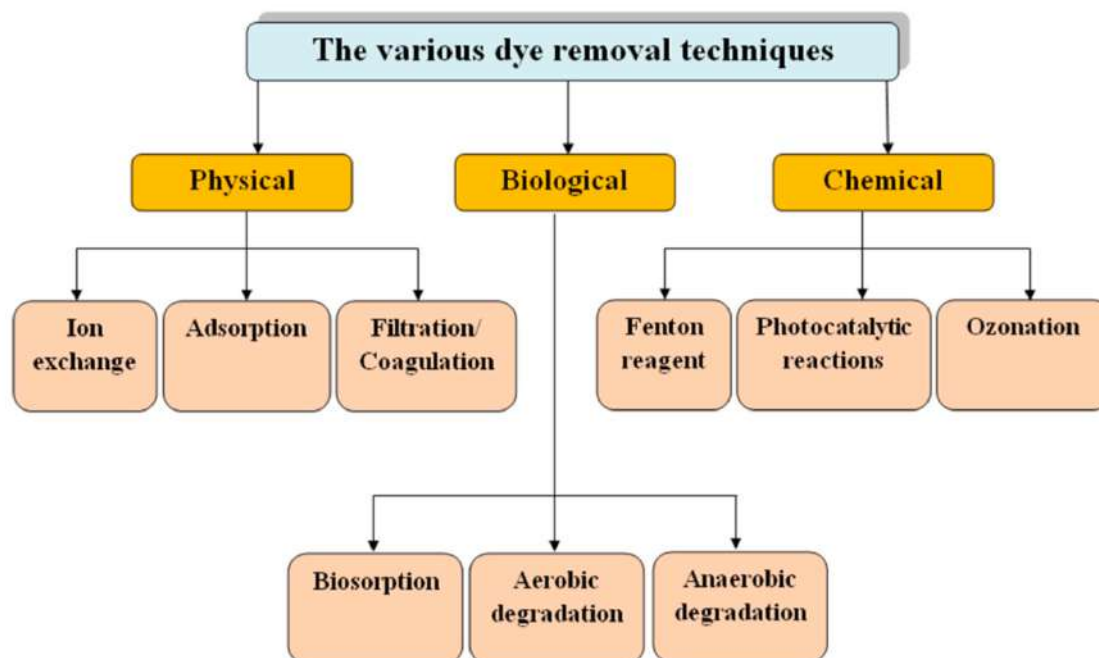
Los métodos biológicos como el anaeróbico-aeróbico (Manavi et al., 2017), la degradación enzimática y la adsorción por biomasa microbiana se utilizan ampliamente como métodos de eliminación de tintes (Bayomie et al., 2020; Noman et al., 2020). Se realiza una mezcla de procesos aeróbicos y anaeróbicos antes de la eliminación en el sistema de agua natural, conocido como el procedimiento estándar. La técnica fue seleccionada como el método de eliminación de tintes.

Los otros métodos de eliminación de tintes incluyen la adsorción por la biomasa de microorganismos y la degradación enzimática. La eficiencia de estos métodos oscila entre el 76 y el 90,1 % (Rodríguez Couto, 2009).

Cada año, la creación mundial de tintes textiles se evalúa en más de 10.000 toneladas y aproximadamente 100 toneladas de tintes se entregan a las aguas residuales de manera consistente (Semeraro et al., 2015). No solo eso, sino que la industria textil es actualmente la más contaminante de todo el mundo. Por lo tanto, la producción textil es la principal causa de efectos ambientales adversos (Lellis et al., 2019). Los tintes tienen la capacidad de absorber la radiación de la luz en el rango de la región visible (380-700 nm). Cuando la luz blanca se refleja en una superficie o se difunde o se transmite, cambia de luz blanca a color como resultado de la absorción selectiva de energía por átomos particulares (grupos cromofóricos). Para decirlo de otra manera, un tinte es una sustancia con la capacidad de absorber algunas radiaciones de luz y, posteriormente, reflejar colores complementarios. Antes de mediados del siglo XIX, los materiales naturales como la raíz de remolacha se utilizaban como fuentes de tintes. Los tintes naturales podrían adquirirse de insectos, plantas, minerales y animales. La biodegradación se puede utilizar para tratar las aguas residuales producidas por los tintes naturales, ya que suelen ser menos peligrosas y alérgicas que los tintes sintéticos (Sivakumar et al., 2009).

Figura 2.6

Representación esquemática de diferentes técnicas de eliminación de tinte



Nota: (Kumari et al., 2023)

En los últimos años, se han realizado varias técnicas físicas, químicas y biológicas como la filtración por membrana, la precipitación, el intercambio de iones, la destilación, la electrólisis, la electrodiálisis, la flotación, la adsorción convencional, el intercambio de iones, la oxidación química, el tratamiento biológico, la adsorción asistida por ultrasonidos y la coagulación química para tratar los efluentes de los colorantes y eliminar los tintes de las soluciones acuosas (Karimi-Maleh et al., 2020; Katheresan et al., 2018). Las técnicas para eliminar el tinte por medios físicos, químicos y biológicos se ilustran en la Figura 2.6.

Dado que tenemos muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales, es necesario explorar métodos altamente eficientes y más baratos para proporcionar acceso seguro al agua a todos los seres humanos. Entre todos estos métodos, la fotocatalisis ha ganado mucha atención, ya que es el método más efectivo y respetuoso con el medio ambiente hasta la fecha. Los marcos fotocatalíticos con brecha de banda requerida, alta estabilidad, gran superficie y morfología adecuada son de extrema importancia. El proceso fotocatalítico se puede llevar a cabo con una variedad de materiales diferentes; sin embargo, TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , ZrO_2 y ZnO generalmente se consideran los fotocatalizadores más efectivos en esta categoría.

Las técnicas de eliminación de tintes implican procesos de equalización y sedimentación como procedimientos preliminares de purificación de agua desde la década de 1990. Los procedimientos de los lechos filtrantes de degradación de lodos activados y tintes se han mejorado para dar técnicas de eliminación más efectivas. La adsorción, el tratamiento biológico, el tratamiento electroquímico y el POA son los métodos más comunes utilizados para la eliminación de tintes hoy en día.

2.2 PROCEDIMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN EL TRATAMIENTO DE AGUA

2.2.1 Propiedades del radical hidroxilo: un análisis fisicoquímico

El agua, indispensable para todas las actividades humanas, genera aguas residuales que no siempre se tratan adecuadamente. Para eliminar contaminantes químicos de alta toxicidad o baja biodegradabilidad, se buscan nuevos métodos de tratamiento.

Los POA, que utilizan radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) como agentes oxidantes, son una opción prometedora para el tratamiento de aguas contaminadas. Estos radicales son eficientes para degradar contaminantes orgánicos y pueden generarse a presión y temperatura ambiente, lo que los hace atractivos para el tratamiento de agua residual (Rodríguez Peña et al., 2020).

Radical hidroxilo

Los radicales, moléculas con un electrón desapareado, son altamente reactivos. Los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), descubiertos en 1934, son especialmente reactivos por su composición (hidrógeno y oxígeno) y roban fácilmente átomos de hidrógeno de otras moléculas para formar agua. Presentes en la atmósfera, son uno de los agentes oxidantes más fuertes, solo por debajo del F_2 . En la Tabla 2.1 se presentan los potenciales de oxidación de diversos agentes oxidantes.

Tabla 2.1
Potenciales de oxidación de agentes oxidantes.

Oxidante	E°/V	Oxidante	E°/V
F_2	3.06	KMnO_4	1.70
$\cdot\text{OH}$	2.80	HO_2^-	1.70
O_2	2.42	HOCl	1.49
O_3	2.01	Cl_2	1.27
H_2SO_5	1.81	ClO_2	1.27
H_2O_2	1.76	O_2	1.20

Nota:(Jones, 1999)

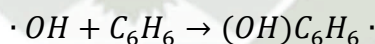
Reactividad del radical hidroxilo

Dentro de la esfera de las reacciones químicas significativas que se producen en el agua está la del radical hidroxilo libre $\cdot\text{OH}$. Éste resulta de la descomposición reactiva del agua, lo que ilustra sus potentes propiedades oxidantes. Las reacciones de los radicales hidroxilos son indispensables tanto en los sistemas químicos como en los biológicos. Específicamente en los sistemas químicos, estas reacciones pueden ser pasos integrales implicados en la hidroxilación y oxidación de sistemas acuosos-orgánicos. Se trata del proceso de oxidación de iones inorgánicos y complejos iónicos, así como de la base de los procesos de polimerización.

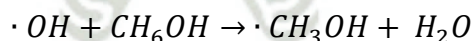
Las reacciones químicas del radical hidroxilo que se producen en el agua pueden clasificarse en cuatro tipos distintos.

Adición: En este proceso químico, el radical hidroxilo se une a un compuesto insaturado, ya sea de naturaleza alifática o aromática, culminando en la formación de un producto de radicales libres.

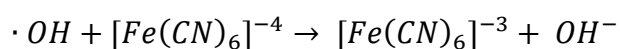
Un caso ejemplar es su adición a compuestos aromáticos, que da lugar a la creación de varios radicales ciclohexadienilo:



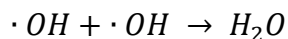
Abstracción de hidrogeno: Se lleva a cabo el proceso de formación de un radical libre y agua.



Transferencia de electrones: Como resultado, se forman iones en un estado de valencia superior, y la oxidación de un ion monovalente da lugar a un átomo o a un radical libre. Además, este proceso también implica la generación de iones hidróxido.



Interacción radical: El radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo o, alternativamente, interactúa con un radical distinto. Puede sufrir una combinación o desproporción para dar lugar a un producto estable.



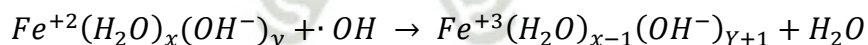
Reactividad con metales

La principal diferencia entre la reactividad del $\cdot OH$ y el O_2 ; frente a los metales es que el $\cdot OH$ actúa como un potente oxidante, mientras que el O_2 ; puede ser oxidado o reducido por los metales. Esto implica que el radical $\cdot OH$ podría facilitar potencialmente el acceso a estados de oxidación peculiares de los metales. A la inversa, el superóxido podría ser desmutado catalíticamente por ciertos metales y complejos metálicos.

El radical $\cdot OH$ tiene la capacidad de reaccionar con complejos metálicos a través de una serie de modos distintos. Puede asimilarse al metal o extraer un átomo de hidrógeno de una molécula de agua ligada o de un ion OH . Podría sufrir una transferencia de electrones en la esfera externa (mecanismo no verificado), o podría unirse para luego extirpar un átomo de H de un ligando antes de proceder a la transferencia de electrones al metal.

Complejos de hierro

La reacción que tiene lugar entre los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) y los iones ferrosos, de Fe^{2+} a Fe^{3+} , procede a una velocidad media de $K_{49} = 3,5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ dentro del intervalo de pH de 1,0 a 7,0.

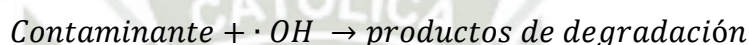
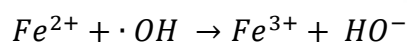
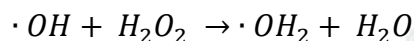
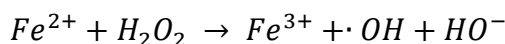


El mecanismo más probable implica la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical $\cdot OH$.

Por el contrario, cuando el ion ferroso está completamente unido por cianuro $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$, su interacción con $\cdot OH$ se produce prácticamente bajo control de difusión; $k = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$. En este caso, la extracción de un átomo de H por el radical $\cdot OH$ resulta inviable: en consecuencia, el proceso adopta un enfoque de corta duración o avanza a través de un procedimiento de transferencia de electrones (Rodríguez Peña et al., 2020).

Reacción de fenton

Mediante la aplicación de la reacción de Fenton, se emplean iones ferrosos para interactuar con el peróxido de hidrógeno. Este proceso da lugar a la producción de radicales hidroxilos que funcionan como agentes oxidantes, contribuyendo significativamente a la degradación de los contaminantes orgánicos.



Esta forma de tratamiento presenta ciertos inconvenientes en el momento de la aplicación, ya que requiere niveles específicos de pH de 2,8-3,0 para facilitar la reacción. Esto suele culminar en una demanda de acidificación y posterior neutralización. Además, cuando el peróxido de hidrógeno y el hierro se introducen externamente, estos componentes elevan el coste debido a sus elementos de compra, almacenamiento y transporte.

Además, existe un problema relativo al impacto ambiental generado por la producción descentralizada de H_2O_2 junto con los altos niveles de utilización de sales de hierro que generan lodos, que posteriormente requieren tratamiento (Moreira et al., 2017). En consecuencia, han surgido soluciones alternativas que se adhieren al principio básico de reacción de Fenton, como Electro-Fenton, Fenton-like, Foto-Fenton y Bioelectro-Fenton.

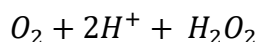
Los exámenes muestran que el oxidante incorporado dentro de la química de Fenton no tiene por qué ser únicamente H_2O_2 -HClO también puede reaccionar con Fe^{2+} a través de un tipo de reacción de Fenton creando grandes cantidades - volumen de OH (Czapski et al., 1993).

Además de esto, otros iones metálicos catalíticos activos como el cromo, el cobre, el cobalto, el manganeso y el rutenio son capaces de descomponer directamente el H_2O_2 en $\cdot OH$ a través de rutas convencionales asociadas con los principios de Fenton (Bokare & Choi, 2014).

Electro - fenton

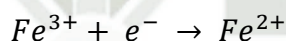
El proceso Electro-Fenton (EF) es reconocido como el más renombrado y prevalente tratamiento de oxidación avanzada, fundado en la química de la reacción de Fenton (Moreira et al., 2017). Este procedimiento abarca:

Electro generación in situ de H_2O_2 en un cátodo carbonoso al que se suministra oxígeno puro o aire.

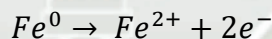


Infusión del catalizador Fe^{2+} en la solución

Reducción catódica de Fe^{3+} a Fe^{2+} , lo que da lugar a una producción continua de reactivo de Fenton.



Una alternativa aún más rentable es el electro generación de hierro mediante la utilización de un ánodo de hierro de sacrificio.



Reacción fenton-like

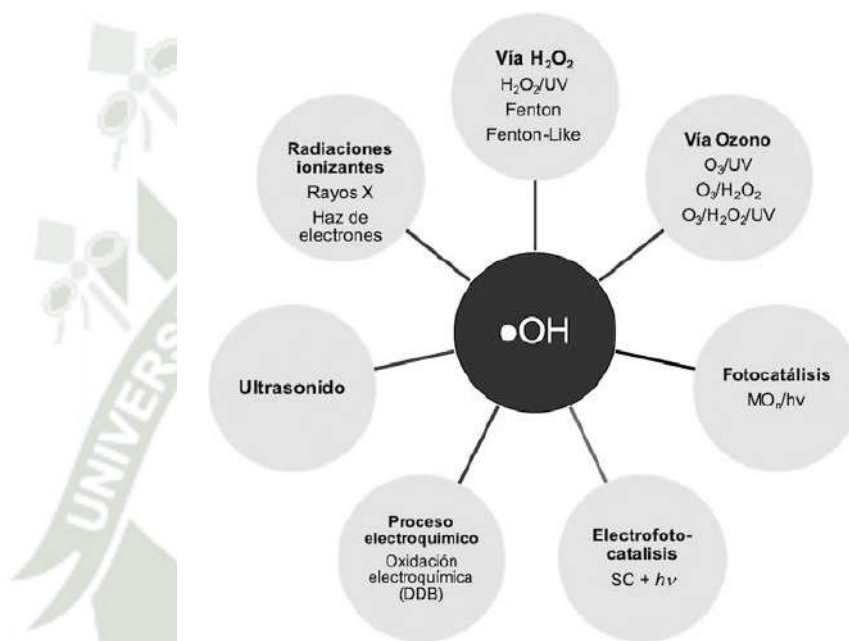
Una alternativa aún más rentable, consiste en la producción de hierro mediante electro generación, utilizando un ánodo de sacrificio de hierro. Estos nuevos catalizadores deben poseer múltiples estados de oxidación, ya que las especies catalíticamente activas con un estado de oxidación específico pueden regenerarse fácilmente a partir de las formas inactivas mediante un sencillo proceso redox.

Para lograr este objetivo, tanto los estados redox activos como los inactivos deben permanecer estables en una amplia gama de niveles de pH para evitar la precipitación de las especies catalíticas. Los elementos que incorporan numerosos estados oxidativos descomponen eficazmente el H_2O_2 de forma concurrente a pH neutro en condiciones de reacción tanto homogéneas como heterogéneas (Bokare & Choi, 2014). Esta característica representa una de sus principales ventajas, ya que permite operaciones dentro de una escala

de pH más amplia en comparación con las especificadas anteriormente en los procesos Fenton tradicionales (pH 2,8-3,0). Entre otros metales que también podrían utilizarse se encuentran el cobalto y el cobre en forma de estado de oxidación bajo. En la Figura 2.7 se presenta un resumen de los métodos de generación de radicales hidroxilo.

Figura 2.7

Generación de radicales hidroxilos por diferentes métodos



Nota: (Rodríguez Peña et al., 2020)

Reactividad con compuestos orgánicos

Herbicidas: En el ámbito del tratamiento de efluentes, los herbicidas tienen una importancia significativa debido a su naturaleza resistente y a su resistencia a la biodegradación. Por lo tanto, los recientes avances en los tratamientos de oxidación se han centrado específicamente en estos compuestos, con el objetivo de su mineralización en varios casos. Un ejemplo ilustrativo es el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), un herbicida fenoxi muy utilizado en la gestión de diversas malezas de hoja ancha. Cabe señalar que este herbicida sistemático ha sido clasificado como moderadamente tóxico por la Organización Mundial de la Salud, ya que ha demostrado tener importantes efectos nocivos sobre el sistema nervioso de personas y animales.

Su descomposición se produce a través de varios métodos: fotólisis sin ayuda; electrólisis con ánodos BDD; irradiación UV - cada uno evidenciando vías potenciales de degradación a través de radicales hidroxilo -OH. En este escenario, la eliminación de su grupo alquilo unido domina entre otras rutas, seguida de la adición de la especie -OH que conduce a la formación de 4-clororesorcinol.

Sin embargo, en condiciones de cloruro, la sustitución del cloro da lugar a compuestos clorofenólicos catalizados en gran medida por átomos de cloro activos. Considerando el medio sulfato donde sólo los oxidantes primarios -OH son operativos tras la formación de 4-clororesorcinol, la hidroxilación consecutiva del anillo aromático allana el camino para la generación de hidroquinona que finalmente se oxida en benzoquinona.

Reacciones de radicales hidroxilos

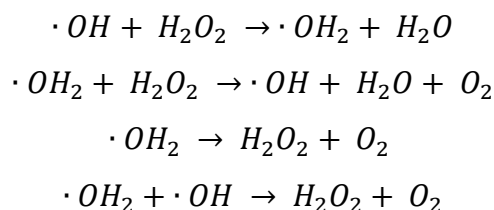
Los mecanismos postulados de las reacciones de los radicales -OH son complejos. No obstante, en la mayoría de las condiciones, el radical -OH suele reaccionar mediante adición a un enlace carbono-carbono insaturado, sustitución de anillos aromáticos, abstracción de átomos de hidrógeno u oxidación mono-electrónica (Gligorovski et al., 2015).

Cuando se producen radicales hidroxilos mediante la adición de agentes oxidantes para el tratamiento de aguas residuales, como en el caso del peróxido de hidrógeno, debe prestarse especial atención a la dosis aplicada. En particular, el peróxido de hidrógeno es un producto químico "verde" que produce agua y gas oxígeno como subproductos y se ha utilizado ampliamente en diversos campos, como el blanqueo de la pasta de papel y el blanqueamiento textil (Zavala, 2020).

Sin embargo, si se añade más H_2O_2 del óptimo -es decir, si hay un exceso de H_2O_2 - se desencadenan reacciones competitivas con efectos inhibidores que conducen a una reducción de la velocidad de degradación al tiempo que se genera el radical perhidroxilo (-OH₂).

El exceso de peróxido de hidrógeno actúa como captador de radicales hidroxilos formando radicales perhidroxilo (-OH₂) menos reactivos, lo que disminuye su reactividad (Baxendale & Wilson, 1957).

Las reacciones siguientes muestran cómo el exceso de H_2O_2 conduce a la formación de radicales $\cdot OH_2$ y a una disminución del poder oxidativo del proceso (Baxendale & Wilson, 1957).



La ventaja de la conversión de $\cdot OH$ en HO_2/O_2 por peróxido de hidrógeno, es la generación de oxígeno en condiciones anaeróbicas. Este sistema puede usarse para producir oxígeno en ambientes con bajo contenido de oxígeno, lo cual es útil en aplicaciones como la biorremediación de sitios contaminados.

Mientras que la desventaja es la interferencia por iones metálicos de transición. En presencia de cantidades desconocidas de estos iones, pueden ocurrir reacciones de tipo Fenton que generan resultados erróneos.

Técnicas de detección y cuantificación.

Las reacciones de los radicales $\cdot OH$ con compuestos orgánicos pueden ocurrir en gases, líquidos o en superficies (heterogéneas). Son procesos complejos que forman varios productos intermedios parcialmente oxidados. Debido a que estos intermedios son muy inestables, es necesario medirlos en tiempo real, es decir, mientras aún existen. Las técnicas de medición deben ser sensibles a cambios rápidos en la concentración de radicales y a su duración.

Algunos métodos para detectar y cuantificar los radicales $\cdot OH$ son:

- **Radiolisis por pulsos:** Se generan radicales $\cdot OH$ mediante un pulso de radiación ionizante.
- **Métodos de competencia cinética:** Se compete la reacción del radical $\cdot OH$ con un compuesto conocido para determinar su concentración.
- **Fluorescencia inducida por láser:** Se utiliza un láser para excitar los radicales $\cdot OH$ y se mide la fluorescencia emitida.

- **Resonancia electrónica de espín (ESR):** Se mide la señal de ESR de los radicales $\bullet\text{OH}$ atrapados en una trampa de espín.

Cuantificación de $\bullet\text{OH}$ en el agua

Una estrategia para cuantificar los radicales hidroxilos en procesos de oxidación avanzados y sistemas biológicos consiste en utilizar dimetilsulfóxido (DMSO), debido a su alta solubilidad, baja volatilidad y rápida reacción con los radicales hidroxilo. Después de la reacción con los radicales hidroxilos, el DMSO se degrada formando radicales metilo y ácido metanosulfínico como productos intermedios principales. El radical metilo formado por la reacción del DMSO con los radicales hidroxilos luego reacciona con el oxígeno para producir formaldehído. La relación estequiométrica de la reacción sugiere que 2 moles de radicales hidroxilos generan 1 mol de formaldehído. Se emplea experimentalmente la pendiente de la concentración de formaldehído en función del tiempo para cuantificarlos (Sahni & Locke, 2006).

Además, existen métodos indirectos, como el que se basa en la detección mediante cumarina. Los radicales hidroxilos reaccionan con la cumarina produciendo varias hidroxicumarinas, siendo la 7-hidroxicumarina el único producto que emite fluorescencia. Su producción es específica y proporcional a la concentración de radicales hidroxilos y puede medirse mediante fluorescencia a 450 nm, utilizando una curva de calibración (Gilles et al., 2018).

Otro método para determinar la concentración de radicales hidroxilos es mediante la cuantificación de productos hidroxilados utilizando Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) y curvas de calibración de los analitos. Por ejemplo, se puede utilizar ácido salicílico como captador de hidroxilo y medir sus productos hidroxilados, como el ácido 2,3-dihidroxibenzoico y el ácido 2,5-dihidroxibenzoico. Se ha establecido que el ácido 2,3-dihidroxibenzoico se produce en mayor cantidad que el ácido 2,5-dihidroxibenzoico cuando los radicales hidroxilos se generan químicamente, mientras que el ácido 2,5-dihidroxibenzoico predomina cuando los radicales hidroxilo se producen electroquímicamente (Saha & Kumar Gupta, 2018).

Elovitz y Von Gunten (1999) proponen un método indirecto basado en el uso de un compuesto sonda, como el ácido p-clorobenzoico (PCBA), que reacciona fácilmente con los

radicales hidroxilo, pero no con el ozono (O_3). Cuando este compuesto está presente en el agua junto con un eliminador, el consumo de radicales hidroxilos proviene de ambos. Se define una constante $R_{ct} = [\cdot OH]/[O_3]$ como la relación entre las exposiciones a los radicales hidroxilos y al ozono, para estimar la concentración de radicales hidroxilo durante la reacción (Khuntia et al., 2015)

Algunos métodos directos implican la Radiolisis para generar los radicales hidroxilos. En este enfoque, primero se determinan las constantes de velocidad de crecimiento de pseudo primer orden para la reacción de los radicales hidroxilos con un micro contaminante, ajustando la cinética de crecimiento exponencial a la absorbancia en función del tiempo para diferentes concentraciones. Luego, las constantes de velocidad de los radicales hidroxilos se determinan trazando linealmente las constantes de velocidad de pseudo primer orden frente a la concentración del micro contaminante (Mandal, 2018).

2.2.2 Procesos de oxidación avanzada (POA)

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son procedimientos fisicoquímicos que operan a presiones y temperaturas cercanas a las condiciones ambientales. Son capaces de ocasionar cambios significativos en la estructura química de contaminantes mediante una actividad poco selectiva pero altamente activa, involucrando la generación de especies altamente oxidantes. En particular, promueven la formación de altas concentraciones de radicales hidroxilos ($\cdot OH$), los cuales poseen un alto potencial de oxidación (2,8 V) capaz de mineralizar completamente los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono. Por lo tanto, el desarrollo y optimización de estos procesos para mejorar la degradación de contaminantes orgánicos ha suscitado un gran interés. Además, los POA pueden operar solos o en conjunto con otros procesos fisicoquímicos y biológicos para aumentar la biodegradabilidad y reducir la toxicidad del agua, mejorando así la eficiencia del tratamiento.

Los POA comprenden una gama de tecnologías que abarcan todos los procesos catalíticos y no catalíticos que aprovechan la alta capacidad oxidante del radical hidroxilo, diferenciándose en la forma en que se genera dicho radical. Se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Pignatello et al., 2006a), siendo la principal distinción entre

ambos la necesidad de una fuente de luz (natural o artificial) para la generación eficaz de radicales hidroxilos en los procesos fotoquímicos.

En este contexto, a finales de la década de 1990, la aplicación de electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en la electrólisis de aguas residuales demostró una eficacia elevada en comparación con otros tipos de electrodos ampliamente utilizados hasta entonces (Perret et al., 1999). Estudios revelaron que el radical hidroxilo, generado a partir de la oxidación del agua sobre la superficie del electrodo, desempeñaba un papel fundamental en la degradación de compuestos orgánicos mediante electrólisis (Perret et al., 1999). A partir de estas investigaciones, la oxidación anódica con este tipo de material electrodo comenzó a considerarse como un POA. Por otro lado, se observó que la combinación del proceso Fenton con la tecnología electroquímica daba lugar a procesos igualmente eficientes, también basados en la producción y uso de radicales hidroxilos. Esto condujo a una nueva categoría de POA: Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (POEA). Los POEA pueden clasificarse en procesos de superficie o procesos volumétricos, dependiendo de dónde se produzca la formación masiva de radicales hidroxilos y, por lo tanto, los principales mecanismos de oxidación de los contaminantes.

El electrodo de diamante dopado con boro (DDB) exhibe propiedades electrocatalíticas excepcionales, como una alta conductividad térmica, gran estabilidad y una amplia ventana electroquímica (V. Fisher et al., 1998). Estas características facilitan la disipación de calor generada en los procesos electroquímicos (efecto Joule), protegiendo al electrodo de posibles cambios estructurales. Además, garantizan que el diamante sea un material adecuado para la electro síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos altamente oxidantes en comparación con otros materiales, como los electrodos basados en óxidos de plomo o estaño, que son igualmente eficientes pero susceptibles al ataque químico de estos compuestos oxidantes, lo que puede incluso llevar a la liberación de componentes tóxicos del propio electrodo. Sin embargo, la característica más destacada de los electrodos DDB es su amplia ventana electroquímica, que permite obtener rendimientos eléctricos elevados y desarrollar procesos que podrían ser enmascarados por la oxidación del agua con otros tipos de electrodos (Sopaj et al., 2015).

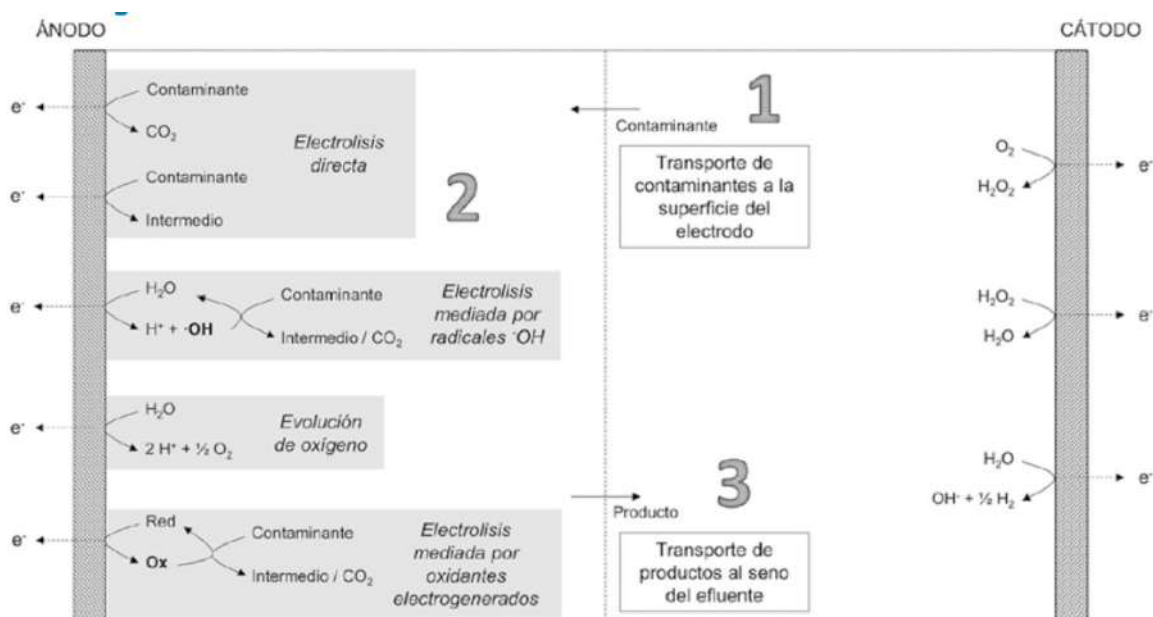
Desde el punto de vista termodinámico, la reacción de menor potencial eléctrico prevalece sobre la de mayor potencial. Sin embargo, el potencial real al que ocurre una

reacción difiere del valor teórico termodinámico debido a lo que se denomina sobrepotencial, que es la diferencia entre ambos y depende principalmente del material anódico utilizado en el proceso. Por lo tanto, es crucial seleccionar un material que favorezca la eliminación de materia orgánica persistente sobre la generación de oxígeno por la oxidación del agua, que es la reacción principal del proceso. En este sentido, muchos autores consideran que los electrodos de diamante conductor son óptimos para este tipo de reacciones (Maciej Serda et al., 2013).

La degradación de contaminantes mediante electrólisis puede ocurrir mediante dos mecanismos diferentes: oxidación directa o mediada (Panizza & Cerisola, 2009; Rajkumar & Kim, 2006). La prevalencia de uno u otro depende de las condiciones operativas durante el tratamiento, principalmente de la densidad de corriente aplicada. Bajas densidades de corriente favorecen principalmente los mecanismos de oxidación directa, mientras que las altas densidades de corriente favorecen los mecanismos de oxidación mediada. Esto se debe a la alta concentración de radicales hidroxilos generados al aumentar la densidad de corriente (Marselli et al., 2003), lo que promueve la oxidación de los compuestos orgánicos por el ataque de estos radicales. Es importante destacar que los radicales hidroxilos generados no interactúan con la superficie del diamante, sino directamente con los contaminantes presentes en el efluente cerca del electrodo, ya que la vida útil de estos radicales es muy corta. Por lo tanto, estos materiales (electrodos de diamante conductor de electricidad) se clasifican como electrodos no activos.

Por otro lado, otros materiales como los ánodos de óxidos de titanio e iridio (generalmente conocidos como electrodos de óxidos metálicos mixtos o MMO) favorecen la adsorción de los radicales hidroxilos en su superficie, lo que reduce la eficacia de la degradación de compuestos orgánicos. A estos materiales se les denomina electrodos activos (Perret et al., 1999)

Figura 2.8
Mecanismos de oxidación de compuestos orgánicos.



Nota:(Rodríguez Peña et al., 2020)

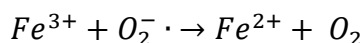
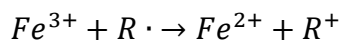
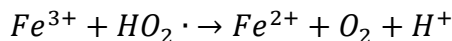
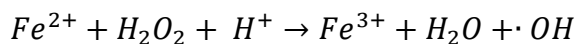
La transferencia de contaminantes desde la solución hasta las proximidades del ánodo ocurre en tres etapas distintas como se muestra en la Figura 2.8 (Barrera-Díaz et al., 2014)

- Transporte del contaminante desde la disolución hasta la superficie del electrodo.
- Reacción electroquímica (oxidación directa o mediada).
- Transporte del producto oxidado de regreso a la disolución.

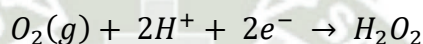
Los procesos electroquímicos volumétricos de oxidación avanzada se caracterizan por producir radicales hidroxilos en el líquido circundante, es decir, mediante reacciones químicas que no tienen lugar cerca de la superficie del electrodo.

Una de las reacciones más relevantes es aquella que se da entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el hierro (II), conocida como reacción de Fenton primera ecuación. Este proceso se lleva a cabo de manera óptima en un rango de pH entre 2,8 y 3,0, donde además se produce la regeneración del catalizador homogéneo, lo que permite que su concentración sea inferior a 1 mM (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). El catalizador (Fe^{2+}) se añade a la solución en forma de sales inorgánicas, aunque también es posible utilizar otros catalizadores

homogéneos como Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} o Ag^+ , aunque son menos comunes debido a su menor eficacia o mayor toxicidad (García-Segura et al., 2016; Balci et al., 2009).



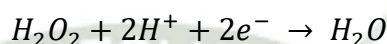
Durante el proceso electro-Fenton, la producción de H_2O_2 se produce mientras se reduce el oxígeno en la superficie del cátodo.



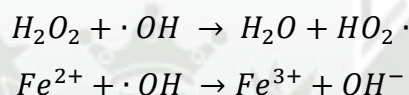
Un aspecto crucial en el proceso electro-Fenton es la selección del material utilizado como cátodo. Algunos materiales favorecen selectivamente la ruta de dos electrones, posiblemente debido a la ausencia de sitios catalíticos que promuevan la adsorción disociativa de la molécula de oxígeno. En general, se considera que los materiales carbonosos son los más idóneos debido a sus características favorables (selectividad, disponibilidad comercial, impacto ambiental) para constituir la fase activa de los cátodos en la producción de peróxido de hidrógeno. Se han utilizado diversos materiales carbonosos con éxito, como el grafito, tela de carbono, esponja de carbono, carbono vítreo reticulado o fieltro de carbono. Es importante destacar que se ha observado un efecto sinérgico en electrodos fabricados mediante la combinación de carbono y politetrafluoroetileno (PTFE) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Además del material del electrodo, el proceso electro-Fenton está influenciado por las condiciones operativas y el diseño del reactor. La densidad de corriente regula la cinética de las reacciones electroquímicas y suele ser un parámetro clave para determinar el tamaño del reactor y, por lo tanto, el costo de inversión. Por tanto, se considera que este es el principal parámetro de operación del proceso electro-Fenton, y afecta significativamente a la generación de H_2O_2 , ya que no solo controla la síntesis de H_2O_2 sino también la regeneración de Fe^{2+} y, por lo tanto, la producción de radicales hidroxilos (Barrera-Díaz et al., 2014; Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

Por lo general, se utiliza la densidad de corriente límite como punto de referencia, es decir, el valor de densidad de corriente a partir del cual el transporte de O_2 a la superficie del cátodo no es suficiente para mantener la producción de H_2O_2 . Por encima de este valor, el exceso de carga se destinaría a reacciones parásitas como la evolución de hidrógeno o, peor aún, a la reducción de H_2O_2 a agua, ecuación siguiente. Esta última reacción es crucial ya que implica la degradación del producto deseado. Por lo tanto, trabajar por encima de la densidad de corriente límite resulta en velocidades de producción iguales o incluso menores, junto con un mayor consumo de energía.



Por otro lado, las altas densidades de corriente favorecen la generación de radicales hidroxilos; sin embargo, también promueven reacciones secundarias que llevan a la oxidación de los reactivos Fenton.



La elección del material anódico en reactores no compartimentados también puede afectar la estabilidad del H_2O_2 en la solución debido a los procesos de oxidación en la superficie del ánodo. Los materiales anódicos más comúnmente empleados en investigaciones sobre el proceso electro-Fenton son el platino (Pt) y el diamante dopado con boro (DDB).

2.2.3 Foto-Fenton

Los procesos de oxidación avanzados (POA) se propusieron por primera vez para el tratamiento de agua potable en la década de 1980 (Glaze, 1987; Glaze et al., 2008), que se definen como los procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilos ($\cdot OH$) en cantidad suficiente para efectuar la purificación del agua. Posteriormente, el concepto de POA se ha extendido a los procesos oxidativos con radicales sulfatos ($SO_4^{\cdot -}$). A diferencia de los oxidantes comunes como el cloro y el ozono, que tienen una doble función de descontaminación y desinfección, los POA se aplican principalmente para la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos en el agua y las aguas residuales. Aunque se ha estudiado la inactivación de patógenos y los indicadores patogénicos por POA

(Cho et al., 2005; Ikai et al., 2010), rara vez se emplean para la desinfección porque estos radicales tienen una vida media demasiado corta (del orden de microsegundos), por lo que los tiempos de detención necesarios para la desinfección son prohibitivos debido a las concentraciones de radicales extremadamente bajas (Tchobanoglous et al., 2011). Cuando se aplican POA para el tratamiento de aguas residuales, se espera que estos radicales, como poderoso agente oxidante, destruyan suficientemente los contaminantes de las aguas residuales y los transformen en productos menos tóxicos e incluso no tóxicos, proporcionando así una solución definitiva para el tratamiento de aguas residuales (Huang et al., 1993).

El radical hidroxilo es el agente oxidante más reactivo en el tratamiento del agua, con un potencial de oxidación entre 2,8 V (pH 0) y 1,95 V (pH 14) frente al SCE (electrodo de calomelanos saturado, el electrodo de referencia más utilizado) (Tchobanoglous et al., 2011) $\text{OH}\cdot$ tiene un comportamiento muy no selectivo y reacciona rápidamente con numerosas especies con constantes de velocidad del orden de 10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Los radicales hidroxilos atacan los contaminantes orgánicos a través de cuatro vías básicas: adición de radicales, abstracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales (Solarchem Environmental Systems, 1994) Sus reacciones con compuestos orgánicos producen radicales centrados en carbono ($\text{R}\cdot$ o $\text{R}\text{--}\text{OH}\cdot$). Con O_2 , estos radicales con centros de carbono pueden transformarse en radicales peroxilo orgánicos ($\text{ROO}\cdot$). Todos los radicales reaccionan además acompañados de la formación de especies más reactivas como H_2O_2 y superóxido (O_2^-), lo que lleva a la degradación química e incluso a la mineralización de estos compuestos orgánicos. Debido a que los radicales hidroxilos tienen una vida útil muy corta, sólo se producen in situ durante la aplicación mediante diferentes métodos, incluida una combinación de agentes oxidantes (como H_2O_2 y O_3), irradiación (como luz ultravioleta o ultrasonido) y catalizadores (como Fe^{2+}) (Huang et al., 1993).

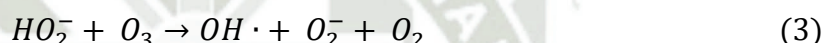
2.2.4 POA basados en ozono

El ozono (O_3) es en sí mismo un oxidante fuerte con un potencial de oxidación de 2,07 V frente al SCE. Sin embargo, la oxidación directa de O_3 es una reacción selectiva, con constantes de velocidad de reacción típicas de $1,0 \times 10^0 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en la que el O_3 reacciona preferentemente con la forma ionizada y disociada de compuestos orgánicos, en lugar de la forma neutra. En determinadas condiciones, se produce $\text{OH}\cdot$ a partir de O_3 para

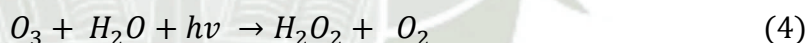
iniciar la oxidación indiscriminada (mecanismos indirectos). Se han propuesto diferentes mecanismos detallados para explicar la compleja generación de $\text{OH}\cdot$, y la reacción general que involucra la generación de $\text{OH}\cdot$ se expresa a continuación



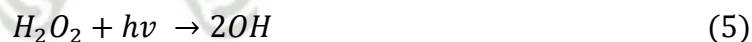
En presencia de otros oxidantes o irradiación, el rendimiento de $\text{OH}\cdot$ puede mejorarse significativamente. Por ejemplo, en el llamado sistema peroxona ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), la descomposición de O_3 y la producción de $\text{OH}\cdot$ se ven favorecidas por el hidróperóxido (HO_2^-) producido a partir de la descomposición de H_2O_2 .



En la irradiación de O_3 /ultravioleta (UV), se genera H_2O_2 como oxidante adicional principalmente a través de la fotólisis de O_3 .



Como consecuencia, el $\text{OH}\cdot$ puede generarse, como mínimo, a través de tres vías: (a) ozonización, como se indica en la Ecuación (1); (b) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Ecuaciones (2) y (3); y (c) fotólisis de H_2O_2 , como se muestra en la ecuación (Gottschalk et al., 2009).

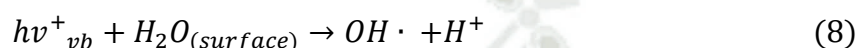
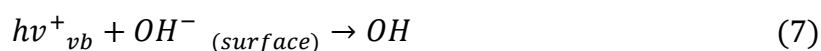


2.2.5 POA basados en UV

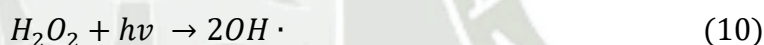
Los radicales hidroxilos pueden iniciarse mediante fotones en presencia de catalizadores u oxidantes. El catalizador más común es el dióxido de titanio (TiO_2), un semiconductor de tipo RO. Las partículas de TiO_2 se excitan para producir huecos positivos en la banda de valencia ($h\nu^{+}_{vb}$) con capacidad oxidativa y electrones negativos en la banda de conducción (e^{-}_{cb}) con capacidad reductora, de la siguiente manera:



Con las reacciones de OH^- , H_2O y O_2^- en la superficie de TiO_2 , estos huecos y electrones pueden formar radicales hidroxilos.



En presencia de oxidantes como H_2O_2 o O_3 , se puede producir $OH \cdot$ adicional bajo la irradiación UV. Por ejemplo, una molécula de H_2O_2 se escinde mediante irradiación UV para generar dos $OH \cdot$.

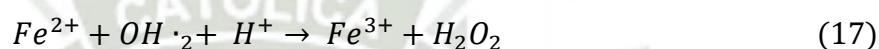
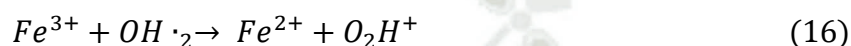
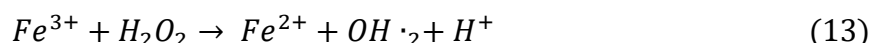
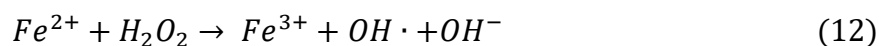


Además, a una longitud de onda inferior a 242nm, también se puede producir $OH \cdot$, posiblemente mediante fotólisis de H_2O (Tang, 2003).



2.2.6 POA relacionados con Fenton

Entre estos metales que son capaces de activar el H_2O_2 y producir radicales hidroxilos en agua, el hierro es el más utilizado. En el llamado proceso Fenton, el H_2O_2 reacciona con Fe^{2+} para generar fuertes especies reactivas. Las especies reactivas producidas se reconocen tradicionalmente como radicales hidroxilos, aunque se proponen otras sustancias como los iones ferry. La química relacionada con Fenton para el tratamiento de agua y aguas residuales se ha discutido en detalle en otra parte. Los mecanismos radicales de Fenton clásicos implican principalmente las siguientes reacciones:



OH· se genera a partir de (12) mediante transferencia de electrones. Sin embargo, el OH·-producido puede ser eliminado por cualquiera de los reactivos de Fenton como se muestra en las Ecuaciones (13) y (14). Por lo tanto, es necesario determinar experimentalmente la relación molar óptima entre iones de hierro y peróxido de hidrógeno para minimizar la eliminación no deseada. Aunque la Ecuación (13) indica que el Fe³⁺ producido a partir de la ecuación. (12) se puede reducir a Fe²⁺, el hierro no puede ser un catalizador en el sistema Fenton porque la constante de velocidad en la ecuación (13) es varios órdenes de magnitud menor que la de la ecuación (12). En consecuencia, Fe³⁺. Forma lodos de hierro en condiciones típicas de tratamiento de agua y aguas residuales. Los lodos deben eliminarse por separado, lo que aumenta la complejidad del tratamiento y los costes operativos. Es de destacar que la generación de radicales hidroxilos durante la reacción de Fenton es más efectiva solo en condiciones de pH ácido. Como resultado, la aplicación de la reacción de Fenton para el tratamiento de aguas residuales está restringida en la práctica.

Basado en el esquema de tratamiento Fenton clásico, se proponen tres procesos Fenton modificados, incluido el sistema tipo Fenton, el sistema foto-Fenton y el sistema electro-Fenton. En la reacción tipo Fenton, el Fe²⁺ es reemplazado por ion férrico (Fe³⁺), es decir, la serie de reacciones en el sistema Fenton se inicia a partir de la ecuación. (13) en el sistema tipo Fenton, en lugar de la ecuación. (12) en el tratamiento tradicional Fenton. En la reacción

foto-Fenton, se aplica irradiación UV con el sistema Fenton tradicional con el objetivo principal de mejorar la reducción inducida por UV del Fe^{3+} disuelto a Fe^{2+} . En la reacción electro-Fenton, uno o ambos reactivos Fenton pueden generarse mediante métodos electroquímicos (Pignatello et al., 2006b).

2.2.7 Fotocatálisis

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: “foto” relacionada con fotón, y “catalizador”, que es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia. Por tanto, los fotocatalizadores son materiales que modifican la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. Este fenómeno se conoce como fotocatalisis. La fotocatalisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando la luz y un semiconductor. Todos los fotocatalizadores son básicamente semiconductores. La fotocatalisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz.

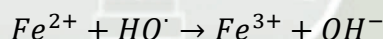
Los fotocatalizadores se activan mediante el uso de la luz solar. Esta reacción contiene un semiconductor tanto solo como en mezcla con organizadores metálicos, orgánicos y organometálicos por fascinación de la luz. En el proceso fotocatalítico se producen dos reacciones, ambas muy beneficiosas para la degradación de la contaminación. Estas dos reacciones son la oxidación y la reducción. Los huecos fotogenerados reaccionan con H_2O y oxidan el agua para la producción de radicales hidroxilos. Mientras tanto, los electrones fotoexcitados (e^-) aceptan otros e^- por reducción y generan aniones radicales superóxido. En la fotocatalisis no solo existe una interacción entre la luz y el catalizador, sino que también intervienen los fotones (es decir, los competidores de los tipos catalíticamente activos asistidos por fotones) (Nabi et al., 2020; Tahir et al., 2019).

Para cada una de las reacciones preferidas, el semiconductor debe tener un hueco de banda apropiado y un potencial de valencia y de borde de banda de conducción adecuado (Akhtar et al., 2020; Rafique et al., 2020). Para que un fotocatalizador sea eficiente, su banda de conducción debe ser más negativa y su banda de valencia debe ser más negativa con respecto al electrodo de hidrogeno natural. La mayoría de los fotocatalizadores solo pueden absorber la luz UV durante el proceso de fotocatalisis, lo que reduce la eficacia de los materiales (Oelgemöller & Hoffmann, 2016).

Las reacciones fotocatalíticas pueden clasificarse en dos tipos en función del aspecto del estado físico de los reactivos.

Fotocatálisis homogénea

Cuando un semiconductor y el reactivo están en la, misma fase, es decir, gas, sólido o líquido. La fotocatalisis homogénea consiste en un ensamblaje de catalizadores moleculares solubles que incluyen un sistema de absorción de luz (fotosensibilizador), sitios catalíticos para procesos de oxidación y reducción, todo en una sola forma (solución). Los complejos de metales de transición son fotocatalizadores homogéneos comunes porque muestran una estabilidad adecuada y una banda prohibida electrónica para realizar una fotocatalisis homogénea (Mrowetz et al., 2004). Los procesos frecuentemente utilizados por fotocatalizadores homogéneos contienen ozono y proceso foto-fenton (es decir, Fe⁺ y Fe⁺/H₂O₂ sistemas). A través de estas reacciones se sigue la formación de radicales OH mediante el proceso del ozono.



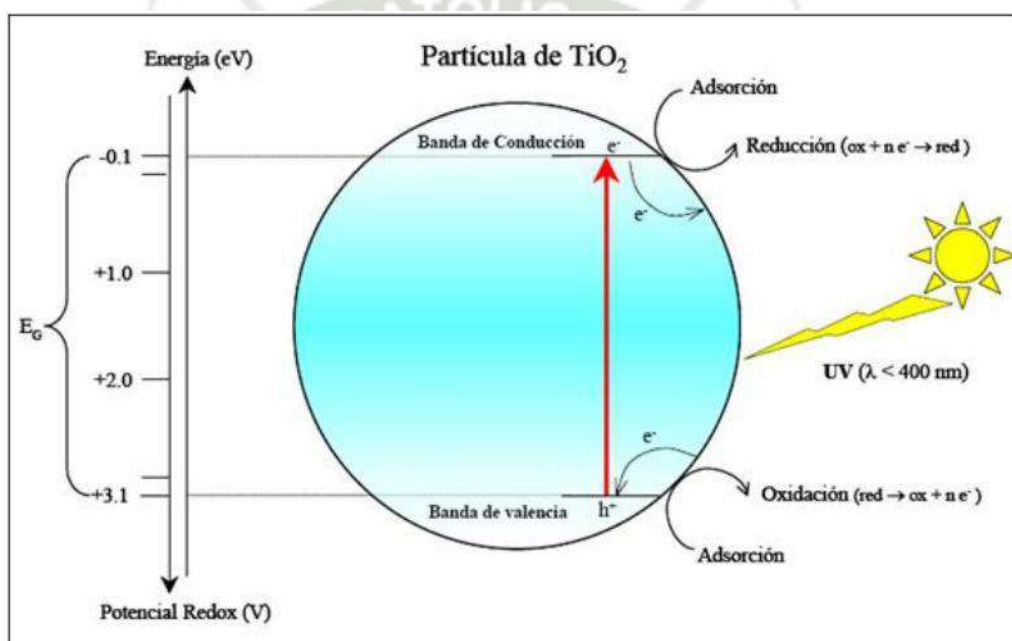
Estas reacciones se utilizan para transformar la energía solar en combustible accesible y limpio en forma de hidrógeno molecular. Se han realizado grandes avances en la fabricación catalítica fotoinducida de H₂ mediante catalizadores moleculares homogéneos (Hoffmann et al., 1995). Los catalizadores centrados en metales no valiosos como el hierro bioinspirados, las cabaloximas, los ditiolanos, la trisbipiridina y el complejo de cobalto tienen un gran potencial para fabricar H₂ (Tahir et al., 2018).

Fotocatálisis heterogénea

Cuando tanto el semiconductor como el reactivo se encuentran en fases diferentes. La fotocatalisis heterogénea es superior a la homogénea en la mayoría de los casos por su mayor estabilidad, fácil separación y reciclabilidad de los fotocatalizadores. Los fotones de la fotocatalisis heterogénea contienen la superficie de materiales semiconductores. Entre todos los fotocatalizadores semiconductores accesibles, el dióxido de titanio (TiO₂) es el más

utilizado en fotocatalisis heterogénea (Darkwah & Ao, 2018). El TiO_2 tiene una productibilidad fotocatalítica extraordinaria, estabilidad en situaciones extremas y capacidades de borde de banda adecuadas (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Los fotocatalizadores heterogéneos tienen muchas ventajas. La estabilidad química en medio líquido, la no toxicidad, el bajo coste y la no selectividad de la actividad catalítica son las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea sobre la homogénea (H. Liu et al., 2012).

Figura 2.9
Mecanismo Indirecto de la fotocatalisis heterogénea



Nota:(Malato et al., 2009)

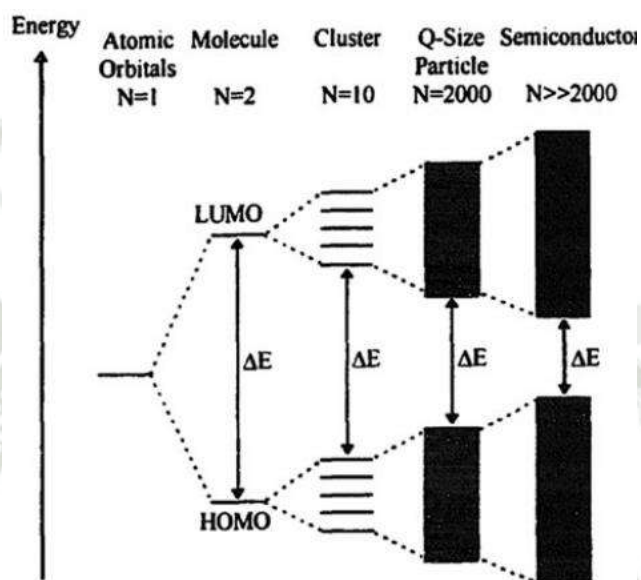
2.3 MECANISMOS DE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA

En los electrones la reacción química usualmente ocurre debido a la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Donde el número de orbitales en la HOMO (Orbital molecular más alto ocupado (banda de valencia)) y el LUMO (Orbital molecular más bajo no ocupado (banda de conducción)) la energía para cambiar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción disminuirá, tal como se observa en la Figura 2.10. Con la irradiación de luz con energía igual o mayor a la brecha de bandas

del catalizador semiconductor los electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia (Y. Zhang et al., 2023).

Figura 2.10

Cambios en la estructura electrónica de un compuesto con el número de orbitales atómicos

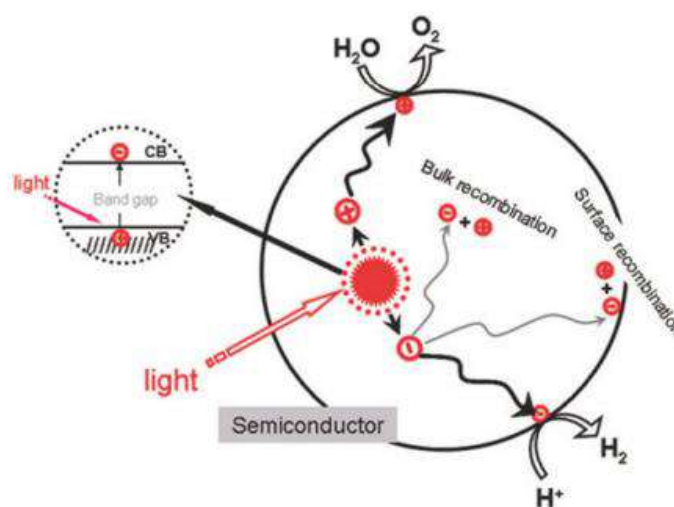


Nota:(Mills & Le Hunte, 1997)

Estos electrones y huecos fotogenerados pueden recombinarse liberando calor de 10 a 100 nanosegundos (Hoffmann et al., 1995). La recombinación de los electrones y huecos es la causa de la baja eficiencia cuántica del fotocatalizador. Si se provee de suficiente tiempo a los huecos y electrones antes de que se recombinen entonces estos acarreadores de carga migran a la superficie del catalizador y pueden realizar un cambio de carga para comenzar las reacciones redox con los agentes contaminantes. La banda de valencia contiene un alto poder de oxidación teniendo un potencial redox de +1.0 a +3.5V dependiendo del semiconductor y pH. Por lo tanto, la presencia de un hueco tiene un rol importante en la degradación foto catalítica del contaminante presente en la superficie del catalizador. Tal como se observa en la Figura 2.11.

Figura 2.11

Mecanismo para la actividad fotocatalítica en la superficie del semiconductor bajo la irradiación de luz.



Nota:(Ganapathy & Alagan, 2024)

En general un fotocatalizador debe tener algunas características básicas, como que deben ser activos bajo luz ultravioleta y visible o solar, también deben ser estables ante la foto corrosión, no tóxicos y baratos (Y. Zhang et al., 2023).

Se ha llevado a cabo una amplia investigación con relación a los procesos de degradación fotocatalítica de sustancias contaminantes. En un enfoque, los electrones y huecos generados por la luz pueden directamente facilitar las reacciones de reducción, oxidación y descomposición de los contaminantes. En otro enfoque, estos electrones y huecos generados por la luz pueden interactuar con oxígeno molecular adsorbido (O_2) y grupos hidroxilo en la superficie ($-OH$), así como con agua adsorbida, lo que conduce a la formación de aniones radical superóxido (O_2^-) y radical hidroxilo (OH), respectivamente. Estas especies reactivas de oxígeno (ROS) tienen la capacidad de reaccionar aún más con contaminantes orgánicos, promoviendo así la completa mineralización de estos compuestos. Es importante destacar que los radicales O_2^- y H^+ también podrían desempeñar un papel en la formación de radicales OH . En consecuencia, se sostiene la creencia de que las tasas de producción de los radicales O_2^- y OH están estrechamente ligadas a la eficacia de la degradación fotocatalítica de los contaminantes. Esto ofrece una nueva perspectiva para

impulsar los procesos de degradación fotocatalítica de las sustancias contaminantes (Li et al., 2018).

Los fotocatalizadores adecuados para usos prácticos en contextos ambientales deben ser asequibles, seguros, duraderos, sensibles a la luz visible y eficaces. Siguiendo estos requisitos esenciales, es posible realizar una evaluación de los fotocatalizadores potenciales para la eliminación de contaminantes. El dióxido de titanio (TiO_2), un semiconductor estable, no tóxico y económico, ha sido ampliamente investigado para aplicaciones ambientales debido a sus propiedades sobresalientes. Tiene una actividad fotocatalítica excelente, ya que puede llevar a cabo tanto la reducción de oxígeno (O_2) como la oxidación de grupos hidroxilo superficiales (H_2O) para generar especies reactivas de oxígeno (ROS), gracias a su banda de energía adecuada (Wen et al., 2017). Específicamente, el zinc (ZnO) muestra una actividad comparable en la generación de radicales O_2^- y $\cdot\text{OH}$. No obstante, su limitada estabilidad bajo la acción de la luz, que conlleva la liberación de iones Zn^{2+} , reduce considerablemente sus posibilidades de aplicaciones extensas (Qi et al., 2017) En efecto, las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) pueden experimentar una disolución sustancial incluso en ausencia de luz. Durante la última década, los nanomateriales basados en nitruro de carbono grafitico ambientalmente seguro ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) han ganado reconocimiento por ser una familia prometedora de semiconductores de próxima generación para la fotocatálisis impulsada por luz visible. Esto se debe a su estructura bidimensional (2D) única, propiedades electrónicas ajustables y notable estabilidad química. Sin embargo, es importante notar que los huecos generados por la luz en $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no pueden inducir la oxidación de los grupos superficiales $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ para formar radicales $\cdot\text{OH}$. Cualquier radical $\cdot\text{OH}$ generado por $\text{g-C}_3\text{N}_4$ es el resultado de una transformación adicional de los radicales $\cdot\text{O}_2^-$ (Wen et al., 2017) Adicionalmente, es relevante resaltar que ciertos semiconductores activados por luz visible con niveles elevados de energía en su banda de valencia (VB), como el óxido de tungsteno (WO_3), el vanadato de bismuto (BiVO_4) y el tungstato de bismuto (Bi_2WO_6), exhiben una destacada capacidad para oxidar los grupos $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ en la superficie, generando radicales $\cdot\text{OH}$. Esto sugiere que podrían tener aplicaciones prometedoras en la restauración del entorno. Específicamente, los fotocatalizadores basados en bismuto y sensibles a la luz visible resultan atractivos para abordar cuestiones de fotocatálisis en el ámbito ambiental.

En contraste, se desaconseja el uso de sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc-cadmio ($\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$) y semiconductores a base de plata (Ag) para la remediación ambiental, debido

a la toxicidad del cadmio (Cd), el alto coste de la plata (Ag) y la baja estabilidad de estos materiales. En consecuencia, queda claro que un enfoque exhaustivo en la identificación de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) debería recibir una mayor atención en las investigaciones relacionadas con la fotocatalisis en la remediación ambiental (X. Li et al., 2018).

En líneas generales, los procesos de fotocatalisis con cambio de energía libre de Gibbs descendente ($\Delta G < 0$) son estimulados principalmente por las especies reactivas de oxígeno (ROS) generadas por los fotocatalizadores excitados bajo iluminación. En contraste, la fotosíntesis, que implica reacciones con cambio de energía libre ascendente ($\Delta G > 0$), es principalmente impulsada por electrones y huecos generados por la luz con potenciales redox relativamente elevados. Estos deben corresponder a las ubicaciones adecuadas de la banda de conducción (CB) y de valencia (VB).

En este contexto, es evidente que la degradación fotocatalítica es mucho más factible desde el punto de vista termodinámico en comparación con los desafiantes procesos de fotosíntesis artificial. Un ejemplo de esto es la producción fotocatalítica de hidrógeno (H_2) a partir de la división del agua o la reducción de dióxido de carbono (CO_2) para la generación de combustibles de hidrocarburos, ambos procesos que implican cambios energéticos desfavorables ($\Delta G > 0$). Por lo tanto, recientemente, los esfuerzos de investigación se han centrado en mejorar la velocidad de las reacciones fotocatalíticas más que en cumplir con los requisitos termodinámicos (S. G. Kumar & Rao, 2017)

2.4 FACTORES OPERATIVOS QUE INFLUYEN EN LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA

2.4.1 Estructura cristalina, forma, tamaño y área superficial del catalizador

La estructura de un catalizador juega un rol clave en conseguir una actividad fotocatalítica superior. Por ejemplo, el TiO_2 , teniendo tres fases como son, anatasa, rutilo y brookita, siendo la anatasa la fase más notable debido a su estabilidad, la posición de la banda de conducción y el alto grado de hidroxilación y poder absorbente (M. M. Khan et al., 2013). También la morfología es otro factor de gran importancia, Wang mostró que la estructura afecta a la eficiencia del fotocatalizador debido a la variación del área superficial (Y. Wang et al., 2008).

2.4.2 Tiempo y temperatura de reacción

Diversos investigadores demostraron la relación entre la dependencia de la actividad foto catalítica y el tiempo de reacción. La reacción fotocatalítica del TiO_2 cuando la temperatura está por sobre los 80°C mejorará la combinación de electrón-hueco y el proceso de recombinación y desorción de los reactantes. La dependencia de la tasa de degradación es reflejada por la baja temperatura de activación. Comparada con las reacciones térmicas ordinarias. Debido a la activación fotónica, el calor no es requerido para los sistemas fotocatalíticos y puede operar a temperatura ambiente. La temperatura óptima de operación para el TiO_2 está en el rango de $20 - 80^\circ\text{C}$. Cuando la temperatura es de 0°C hay un incremento en la energía de activación aparente. Este rango óptimo depende principalmente en la energía de activación del material en la reacción fotocatalítica (J. Zhang et al., 2018).

2.4.3 Efecto del pH

El pH de la solución en reacciones fotocatalíticas es un factor vital dado que da una explicación clara de los cambios de las propiedades superficiales del fotocatalizador (Neppolian et al., 2002). Realiza la degradación del reactivo Azul 4 en diferentes condiciones de pH. Los resultados mostraron que existe una menor eficiencia de degradación en soluciones ácidas debido a que el tinte ralentiza por la alta concentración de protones. Por otro lado, en un medio alcalino ($\text{pH} > 10$) la existencia de iones hidroxilos desactivan los productos ácidos que son producidos por la reacción de foto degradación. Además, hubo una baja inesperada de la degradación en un rango de pH de 11 a 13 debido a que los radicales hidroxilos son rápidamente recogidos y no reaccionan con los tintes (Neppolian et al., 2002).

2.4.4 Efecto de la intensidad de luz

La tasa de degradación se relaciona con la probabilidad de la formación de radicales OH en la superficie del catalizador y la probabilidad de radicales OH reaccionando con las moléculas de tinte (J. Zhang et al., 2018).

2.4.5 Efecto de la cantidad de catalizador

Diferentes autores muestran que la cantidad ideal de catalizador es entre 400-500 mg/l. Solo se tiene una pequeña mejoría o empeoramiento cuando se incrementó la concentración

hasta 2000 mg/l. Esto se debe a la disponibilidad de sitios en la superficie del TiO_2 . Y la penetración de la luz en la suspensión. Se observó aglomeración y sedimentación de partículas de TiO_2 cuando se tiene una concentración mayor a 2000 mg/l de TiO_2 . Por otro lado, un aumento continuo de la tasa de degradación del Negro Reactivo 5 se encontró hasta los 3500 mg/l- La concentración crucial depende de la geometría. Las condiciones de trabajo del foto reactor y el tipo de lámpara UV (Potencia y Longitud de onda). Para evitar excesos de catalizador y también para asegurar una absorción total de fotones de luz para una foto mineralización óptima. La cantidad de fotocatalizador es dependiente de la concentración inicial del soluto (J. Zhang et al., 2018).

2.5 APLICACIONES DE LOS FOTOCATALIZADORES

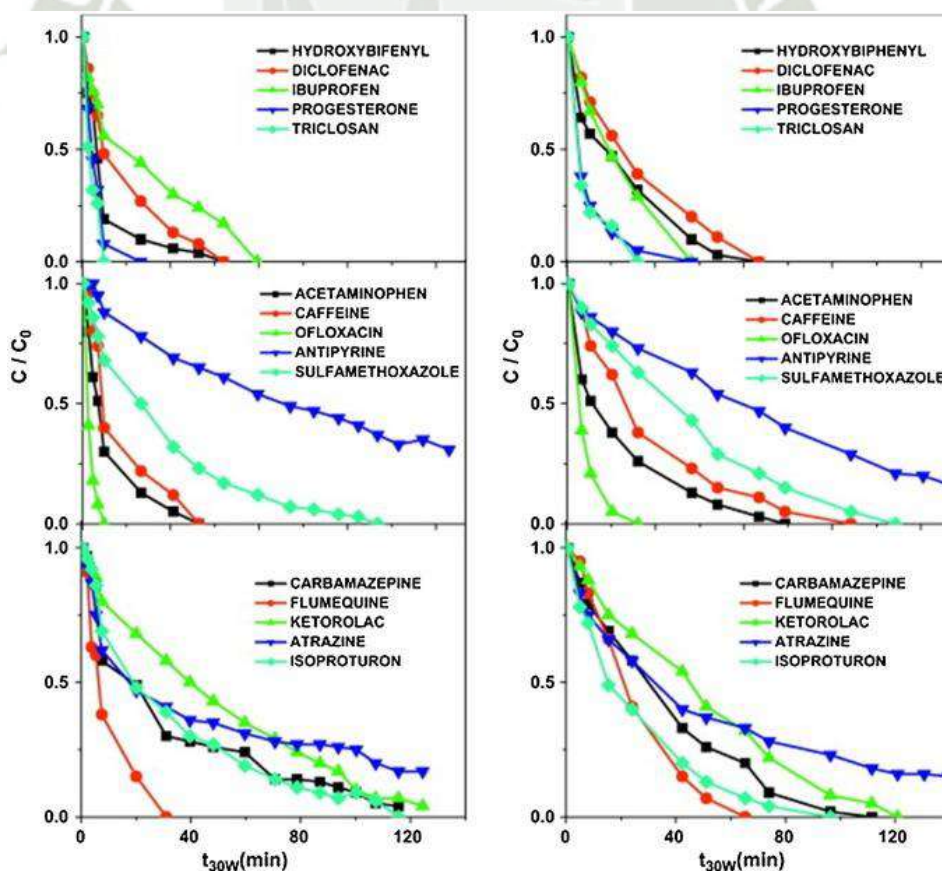
2.5.1 Fotocatalizadores para el tratamiento del agua y las aguas residuales

Los recursos de agua dulce, como lagos, ríos y aguas subterráneas, están contaminados con una variedad de contaminantes orgánicos, inorgánicos y microbianos. Los contaminantes orgánicos incluyen productos químicos industriales y agrícolas; productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (Fagan et al., 2016). Entre estos contaminantes, los productos farmacéuticos son de particular preocupación porque alteran la actividad metabólica de la biota viva y podrían causar cambios bioquímicos graves (Cesaro & Belgiorno, 2016; E. Kumar & Holt, 2014; Petrie et al., 2015) Además, el agua contaminada con antibióticos y microbios conduce a la aparición de bacterias resistentes a los antibióticos que representan una grave amenaza para la salud humana (Marti et al., 2014). Se informa de más de 200 tipos diversos de productos químicos farmacéuticos en todo el mundo en diferentes sistemas fluviales (Hughes et al., 2013). El efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales se considera la fuente principal de estos contaminantes (Gaw et al., 2014; Kay et al., 2017; Nakada et al., 2017). Además, las partículas suspendidas y los lodos generados en las tierras de cotanas de coarten se concentran con contaminantes y se aplican directamente en los campos agrícolas como estiércoles (Fagan et al., 2016) . Estos hechos revelan la ineficiencia de los métodos convencionales de tratamiento de agua que se emplean en los WWTP y la necesidad de optar por una tecnología avanzada de tratamiento de agua, como la fotocatalisis de TiO_2 .

La fotocatalisis de TiO₂ ha surgido como una prometedora tecnología de tratamiento de agua y aguas residuales. Se evaluó la fotocatalisis UV/TiO₂ para la degradación simultánea de cinco contaminantes diferentes, como 1,4 dioxano, n-nitrosodimetilamina (NDMA), tris-2-cloroetil fosfato (TCEP), gemfibrozilo y 17β estradiol. En condiciones optimizadas, la dosis de pH 5,0 y TiO₂ de 1,5 g de L⁻¹ 77 % 1,4 dioxano, 92 % para NDMA, 45 % TCEP, 95 % de gemfibrozilo y 93 % 17β de estradiol se degradó en 30 minutos. Curiosamente, relativamente menos compuestos solubles en agua (gemfibrozilo y 17β estradiol) se degradaron más rápido que los otros contaminantes examinados (Alvarez-Corena et al., 2016). El estudio concluyó que, aparte de los sitios activos en la superficie, otros parámetros como el pH inicial, la concentración inicial, la intensidad de la luz, la interacción de varios parámetros relacionados con las propiedades de la superficie, la estructura del fenol y el efecto de adsorción de los productos intermedios también afectan el rendimiento del sistema (Pino & Encinas, 2012).

Figura 2.12

Degradación fotocatalítica de 15 contaminantes emergentes después del primer ciclo (izquierda) y después del quinto ciclo (derecha).



Nota: (Byrne et al., 2018)

La TiO_2 inmovilizada en sustrato de vidrio se aplicó con éxito para la degradación fotocatalítica solar de 15 contaminantes emergentes (acetaminofén, antipirina, atrazina, carbamazepina, diclofenaco, flumequina, hidroxibifenilo, ibuprofeno, isoproturón, ketorolaco, ofloxacina, progesterona, sulfametoxazol y triclosano) presentes en efluentes simulados y reales de la Planta Municipal de Tratamiento de Aguas Residuales (MWTP) a concentraciones ambientalmente relevantes en un colector parabólico compuesto piloto. La eliminación significativa ($\sim 85\%$) de estos contaminantes se logró en 120 minutos, lo que revela la posible aplicación de esta tecnología para los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Miranda-García et al., 2011), como se ve en la Figura 2.12.

Todos estos estudios demuestran la capacidad superior de la fotocatalisis de TiO_2 para degradar una clase diversa de contaminantes orgánicos que no se eliminan mediante métodos tradicionales de tratamiento de agua. Además de los contaminantes orgánicos, los inorgánicos tóxicos también se pueden eliminar mediante la fotocatalisis de TiO_2 . La fotocatalisis de TiO_2 se ha considerado como un método eficiente para la remediación de las aguas residuales contaminadas con arsenita y cromo hexavalente tóxico (George et al., 2016; Litter, 2017; Pena et al., 2005; Shaham-Waldmann & Paz, 2016; Y. Wang et al., 2016; Yoon & Lee, 2005). La oxidación de As(III) a As(V) está mediada por la transferencia de electrones entre As(III) y el agujero positivo fotogenerado (Pena et al., 2005). Como enfoque alternativo, el tratamiento simultáneo de oxidación-coagulación catalizada por rayos UV de aguas residuales contaminadas con arsenito con sulfato de titanio oxidado eficazmente como As(III) tóxico a As(V) no tóxico en el rango de pH 4-6 (Y. Wang et al., 2016). Los nanotubos de TiO_2 formados en sustratos de malla de titanio fabricados en un reactor de disco giratorio fueron capaces de reducir simultáneamente el cromo hexavalente tóxico a cromo trivalente no tóxico, así como los productos químicos que alteran el sistema endocrino oxidado bajo irradiación solar (Byrne et al., 2018).

2.5.2 Fotocatalizadores para disruptores endocrinos y pesticidas

El sistema endocrino es la colección de glándulas como la glándula pituitaria, la glándula tiroides, las glándulas paratiroides, las glándulas suprarrenales, el páncreas, los ovarios (en las mujeres) y los testículos (en los hombres) que producen hormonas involucradas en la regulación del metabolismo, el crecimiento y el desarrollo, la función, la reproducción, el sueño y el estado de ánimo. Los Compuestos Disruptores Endocrinos

(EDC) son un grupo peligroso de sustancias químicas que causan cambios indeseables en la actividad bioquímica del sistema endocrino, lo que conduce a graves consecuencias para la salud. Es importante destacar que estos productos químicos peligrosos están siendo descargados en los sistemas de agua por diversas actividades humanas que causan graves problemas de salud y medio ambiente. Los EDS se distinguen ampliamente en: pesticidas (por ejemplo, DDT, diclorodifeniltricloroetano); compuestos halogenados y aromáticos (por ejemplo, dioxinas); metales pesados (por ejemplo, cadmio); alquilofenoles (por ejemplo, bisfenol A); ftalatos (por ejemplo, dibutil ftalato); esteroides (por ejemplo, genistéina); y conservantes (por ejemplo, parabenos) (Cesaro & Belgiorno, 2016; Gmurek et al., 2017; Laganà et al., 2004; Sornalingam et al., 2016)

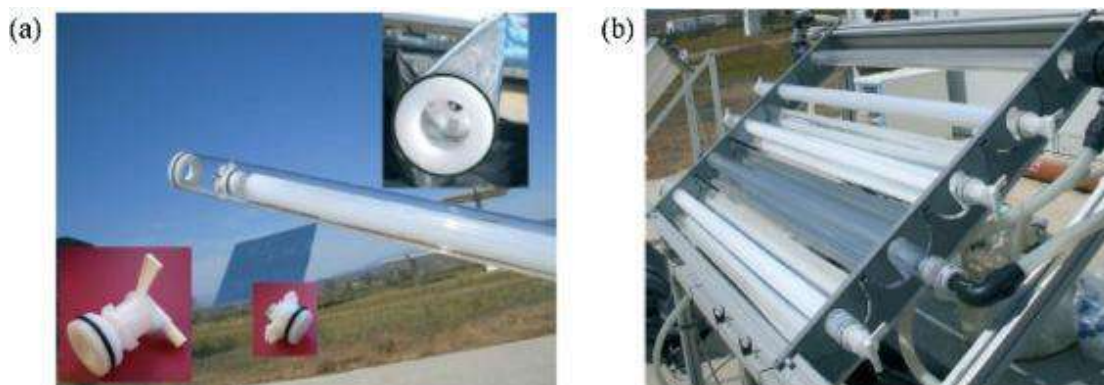
La degradación fotocatalítica de los EDC es un enfoque prometedor para eliminar una variedad de EDC del agua contaminada. Recientemente se ha revisado una cuenta completa sobre el progreso en este campo (Cesaro & Belgiorno, 2016; Gmurek et al., 2017; Laganà et al., 2004; Sornalingam et al., 2016). La fotocatalisis mediada por nanomateriales de óxido metálico, como TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , SnO_2 y Fe_2O_3 y Bi_2WO_6 , fueron útiles para degradar los contaminantes que alteran el sistema endocrino. Los atributos deseables como la alta eficiencia, la estabilidad química y fotográfica, el bajo costo, la disponibilidad comercial y la biocompatibilidad de TiO_2 lo convierten en un fotocatalizador más preferido y estudiado activamente para eliminar los EDC (Sornalingam et al., 2016).

Los pesticidas o productos químicos orgánicos empleados para matar plagas que afectan a la productividad de los cultivos son inevitablemente útiles para la humanidad. Sin embargo, debido al uso excesivo y a la mala gestión, estos productos químicos contaminan los ecosistemas de agua dulce a través de la escorrentía agrícola y persisten durante un período muy largo en el suelo y los cuerpos de agua (Ghosh et al., 2015; Grung et al., 2015) La mayoría de estos agroquímicos son de naturaleza hidrofóbica, lo que plantea un desafío particular en las reacciones de degradación oxidativa acuosa. La degradación fotocatalítica de los pesticidas que utilizan TiO_2 se ha considerado como un enfoque eficaz para aliviar la contaminación por pesticidas. Los pesticidas de tipo carbamate, como el oxamilo y el metomilo, se adsorbieron bien en las superficies de TiO_2 que en la irradiación se mineralizaron de manera eficiente en los iones CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^- (Hidaka et al., 2010). Los pesticidas como el tiabendazol, el imazalil y el acetamiprid se degradaron de manera efectiva utilizando un reactor fotocatalítico solar TiO_2 inmovilizado. En la Figura

2.13. se da una planta piloto solar de CPC que utiliza tubos de vidrio de TiO_2 para experimentos de degradación fotocatalítica solar.

Figura 2.13

Planta piloto solar CPC que utiliza tubos de vidrio recubiertos de Titania para experimentos de degradación fotocatalítica solar.



Nota:(Keane et al., 2014)

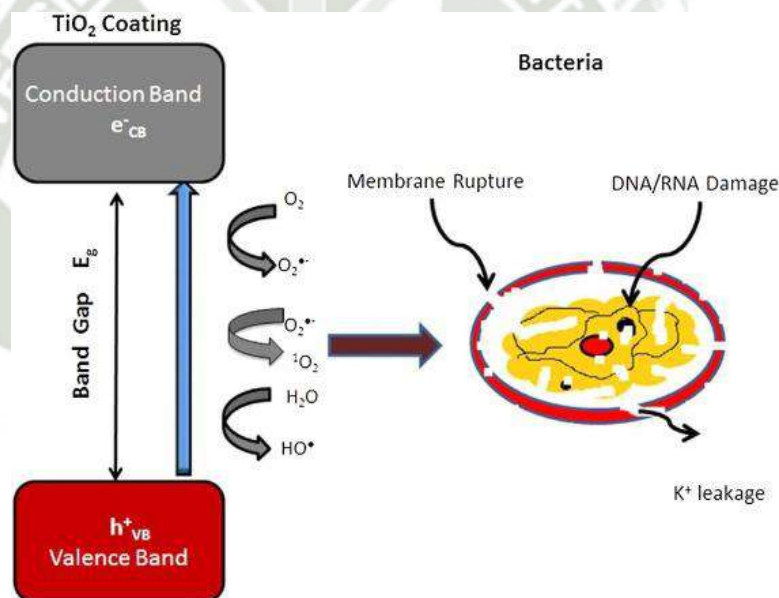
Se emplearon materiales de TiO_2 activos de luz visible dopados con nitrógeno soportados en micropartículas de sulfuro de zinc fosforescente para degradar la atrazina, un contaminante altamente persistente. El pH de la solución y la concentración del catalizador desempeñaron un papel importante en la eficiencia de degradación de este proceso (Sacco et al., 2015). El análisis de los intermedios de degradación de la atrazina reveló que las desquilaciones y la oxidación de la cadena de alquilo son las reacciones clave de este sistema fotocatalítico. El ácido cianúrico es un intermedio de degradación común producido en el tratamiento fotocatalítico de la atrazina (McMurray et al., 2006; Qin et al., 2010). Es importante destacar que el ácido cianúrico es resistente a los radicales hidroxilos y se sabe que persiste después del tratamiento fotocatalítico. Curiosamente, en la degradación de la atrazina por el sulfuro de zinc fosforescente, no se produjo ácido cianúrico TiO_2 . Además, tampoco se observó la descloración de la atrazina (Sacco et al., 2015). Estos hallazgos indican el mecanismo de degradación único de este nuevo sistema fotocatalítico.

2.5.3 Aplicaciones antimicrobianas de fotocatalizadores

Ha habido un gran número de estudios que han utilizado con éxito semiconductores por sus propiedades antimicrobianas (Malato et al., 2009; McMurray et al., 2006; Qin et al., 2010). Como se discutió anteriormente, el dopaje es uno de los métodos para mejorar la

actividad fotocatalítica. Ha habido un gran número de dopantes que se han examinado específicamente para la inactivación de bacterias, algunos ejemplos incluyen nitrógeno (Dunnill et al., 2011) nitrógeno-plata, (Ashkarran et al., 2014; P. Wu et al., 2010) nitrógeno-cobre (M. B. Fisher et al., 2013), azufre (Yu et al., 2005), carbono (Etacheri et al., 2013), níquel (Yadav et al., 2014) y cobre (Fagan et al., 2016). El mecanismo fotocatalítico que inactiva las bacterias comienza con la ruptura de la membrana celular, lo que hace que los componentes internos de la bacteria se filtren de las áreas que se han roto los componentes que se han filtrado son oxidados por sitios fotocatalíticos como se puede observar en la Figura 2.14.

Figura 2.14
Inactivación fotocatalítica de bacterias.

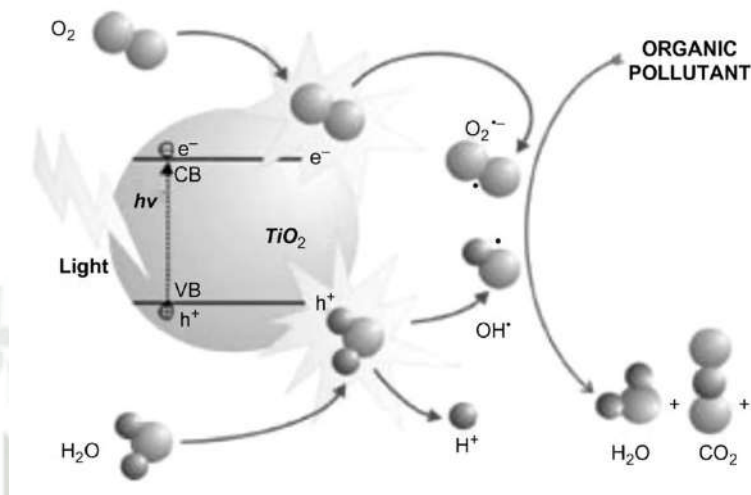


Nota:(Ganguly et al., 2018)

2.5.4 Degradación de tintes

Recientemente, la fotocatalisis ha atraído la atención de la comunidad científica de todo el mundo para la degradación de contaminantes de residuos orgánicos, y también para resolver o superar los problemas relacionados con la energía y el medio ambiente Ibadon & Fitzpatrick, (2013), En la Figura 2.15 se observa el mecanismo de degradación de un contaminante orgánico .

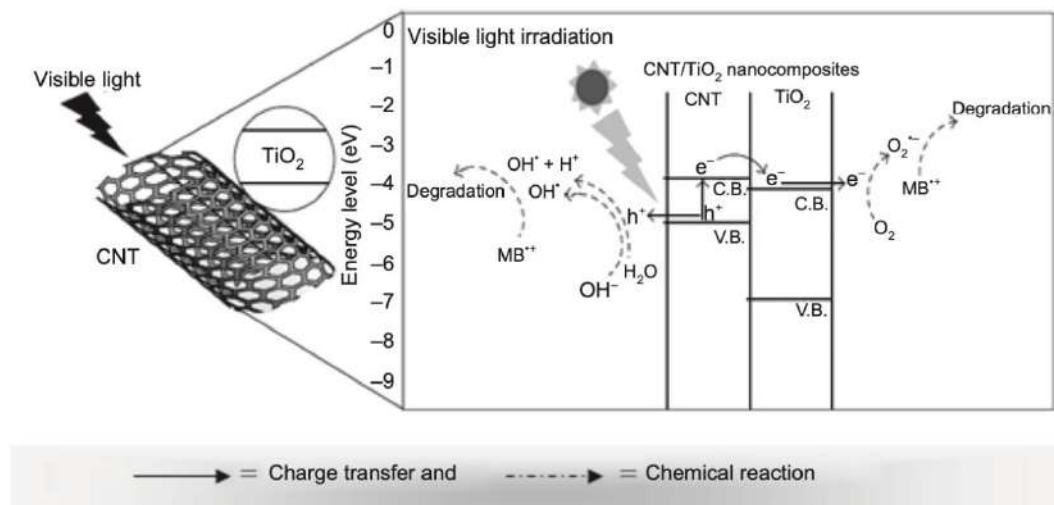
Figura 2.15
Eliminación de contaminantes orgánicos.



Nota:(Ameta et al., 2018)

Las moléculas de tinte tienen estructuras diferentes y son muy poco o nada biodegradables. La eliminación de moléculas de tinte de las aguas residuales requiere la ruptura completa de los enlaces insaturados conjugados en las moléculas (Pinotti et al., 1997). Se ha demostrado que la descontaminación de aguas residuales o la degradación del contenido de tintes mediante degradación fotocatalítica de tintes orgánicos utilizando fotocatalizadores es un método excelente (Gaya & Abdullah, 2008). Las nanopartículas desempeñan un papel crucial en la catálisis heterogénea, ya que mineralizan completamente los contaminantes peligrosos en materiales inofensivos (Z. Yan et al., 2014).

Se han llevado a cabo importantes investigaciones sobre la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos mediante el uso de TiO_2 (Ohko et al., 1997). El nanocompuesto de Titania y nanotubos de carbono (CNT) muestra un aumento en la eficiencia de degradación del azul de metileno porque el CNT evita la aglomeración de Titania y, por lo tanto, aumenta el área superficial. Además, conduce a la transferencia de electrones en los compuestos (Wongaree et al., 2015). El nanocompuesto absorbe la luz, crea un agujero en CNT y transfiere electrones al CB de Titania. El hueco cargado positivamente reacciona con una molécula de agua para producir iones OH^- y radicales $\bullet\text{OH}$. Simultáneamente, el fotocatalizador reacciona con el oxígeno disuelto para generar iones radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$ que pueden degradar el azul de metileno como se ve en la Figura 2.16.

Figura 2.16*Mecanismo fotocatalítico de nanocompuestos CNT/TiO₂.*

Nota: (Ameta et al., 2018)

2.6 FOTOCATALIZADORES BASADOS EN GRAFENO

El grafeno es un material bidimensional que consiste en una sola capa de átomos de carbono. Debido a sus fascinantes propiedades como su extrema resistencia mecánica, alta conductividad térmica, capacidad de transporte electrónico y propiedades ópticas. El grafeno se hizo cada vez más interesante en los estudios de los materiales. A comparación de los materiales comunes, el grafeno puede ser diseñado a escala atómica para sintetizar el material deseado o los compuestos mejorados con grafeno que se desee.

Muchos materiales se pueden utilizar para el proceso fotocatalítico, pero los óxidos metálicos, específicamente el óxido de titanio (TiO₂), el óxido de cerio (CeO₂), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de circonio (ZrO₂), el óxido de manganeso (MnO₂) y el óxido de estaño (SnO₂) tal como se ve en la Figura 2.17, se consideran excelentes fotocatalizadores en esta clase debido a su alta estabilidad en un amplio rango de pH, mayor eficiencia, bajo costo, fácil disponibilidad, menos toxicidad, ser ecológico y agujeros fotogenerados altamente oxidantes (Alam et al., 2018; Keerthana et al., 2021; Shaheen et al., 2020; K. Singh et al., 2018). Sin embargo, hay varios inconvenientes de la utilización de estos óxidos metálicos para la degradación fotocatalítica, como la mineralización incompleta y una brecha de banda amplia (Vaiano et al., 2018; B. Wang et al., 2019), que limitan significativamente su actividad fotocatalítica. Además, un factor importante en la degradación del tinte es el

transporte rápido de electrones y agujeros (Rachna et al., 2021; Xia et al., 2017). Sin embargo, la recombinación rápida de electrones (e-) y agujeros (h+) reduce en gran medida su potencial de degradación fotocatalítica (J. Liu et al., 2019; Rachna et al., 2021). Por lo tanto, la eficacia fotocatalítica de los óxidos de metal puro no estaba al alta. Con el fin de mejorar su eficiencia, se han investigado los óxidos metálicos dopados de tierras raras, los nanocompuestos de óxido metálico, las nanoestructuras núcleo-cáscara de óxidos metálicos, etc. (Chandra Joshi et al., 2022; Shanmuganathan et al., 2020).

Figura 2.17
Óxidos metálicos semiconductores con su banda prohibida.

Metal Oxides	Band Gap E_g (eV)
ZnO	3.4
Fe ₂ O ₃	2.0
MnO ₂	1.3
WO ₃	2.7
ZrO ₂	5.0
TiO ₂	3.0
SnO ₂	3.7
CeO ₂	3.2
MnO	3.8
FeO	2.4

Nota: (Kumari et al., 2023)

2.6.1 Métodos de síntesis de grafeno

Se pueden dividir los métodos de síntesis de grafeno en dos grandes grupos, la aproximación de arriba hacia abajo, la cual tiene que ver con la descomposición de un precursor (Grafito) en capas atómicas. Y la aproximación de abajo hacia arriba, que utiliza las moléculas como si fueran bloques de construcción las cuales fueron obtenidas de fuentes alternativas (Edwards & Coleman, 2012).

Los métodos de arriba hacia abajo incluyen la exfoliación mecánica, molienda de bolas, sonicación y exfoliación electroquímica. Los métodos de abajo hacia arriba contienen deposición de vapor químico, crecimiento epitaxial en carburo de silicio, crecimiento de fundiciones de metal-carbón, deposición entre otros.

Métodos de arriba hacia abajo.

Exfoliación mecánica

El grafeno fue inicialmente separado por el método de pelado mecánico. Consiste en usar una cinta adhesiva para presionar la hoja grafito pirolítico altamente orientado en otra superficie y “pelarlo” repetidamente hasta obtener una capa o varias capas de grafeno. Andre Gelm y Konstantin Novoselov obtuvieron grafeno monocapa por primera vez usando este método (Novoselov et al., 2004). El grafeno obtenido de esta forma es de alta calidad debido a la limitada cantidad de grafito procesado, es por esto por lo que el grafeno obtenido de esta forma suele ser usado para realizar estudios y no para su uso comercial (Edwards & Coleman, 2012).

Intercalación de Grafito.

Se puede realizar de dos formas, añadiendo pequeñas moléculas entre las capas de grafito, o atacando las moléculas o polímeros en las hojas por enlaces no covalentes. Creando compuestos de intercalación de grafito (GIC). El ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno fueron utilizados como el intercalante y el oxidante en el GIC en el equipo de An. El grafeno esferoidizado natural fue convertido satisfactoriamente en tanto nanoplacas de grafito y grafeno (An et al., 2017).

Grafeno derivado químicamente.

La conversión química de grafito a grafeno fue una ruta trabajable hasta ahora. Altas cantidades de polvo y nano escamas pueden ser obtenidas por reducción química. El grafeno obtenido de esta forma este método es más viable que la aproximación de abajo hacia arriba para la producción a larga escala de grafeno. La razón es que el grado de exfoliación del grafito expandible es menor usando este método. El GO puede ser obtenido fácilmente por este método exfoliando óxido de grafito mediante sonicación.

Se pueden dividir en tres métodos principales la preparación del óxido de grafito el cual será precursor para la exfoliación (Poh et al., 2012). El método de Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), el método de Brodie (Hofmann & König, 1937) y el método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958), siendo este último el más popular siendo modificado por diferentes investigadores (Habte et al., 2019).

En general consiste en primero, Oxidación del grafito usando oxidantes fuertes como ácido sulfúrico, ácido nítrico y permanganato de potasio. Durante este proceso de oxidación los grupos funcionales de oxígeno son interpenetrados entre las capas de grafito, haciendo que el espacio entre las capas de grafito aumente, facilitando los siguientes procesos. Luego de ser expuesto a sonicación por un periodo de tiempo, capas simples o múltiples de GO pueden ser formadas. Finalmente, el GO es reducido con reductores fuertes como hidracina o una solución acuosa de borohidruro de sodio (Pinto et al., 2013).

Aproximación de abajo hacia arriba.

Deposición de Vapor químico (CVD)

En este método se utiliza un gas orgánico que contiene carbón como material base. Este es el método más efecto para la producción de capas de grafeno. Siendo considerado uno de los métodos con el mayor potencial para la producción a gran escala. Este método es el más prometedor para la producción de grafeno de alta calidad con alta área (Ani et al., 2018). Se puede clasificar en dos tipos, CVD térmico y CVD en plasma(Hu et al., 2021) . La diferencia entre ambos está en las formas de reducir la temperatura de crecimiento. La deposición de

vapor mejorada por plasma (PECVD) ofrece otra ruta de síntesis de grafeno a una menor temperatura diferente al CVD térmico.

En general el proceso consiste en: Hacer pasar gases como metano y etanol en una superficie de cobre y níquel calentados en sustratos metálicos a alta temperatura. Enfriar los materiales cuando la reacción continua terminó. Muchas capas o capas unitarias de grafeno son formadas en la superficie del sustrato en el proceso de enfriamiento. Dependiendo de factores como el factor de enfriamiento y la cantidad de carbón disuelto (Batzill, 2012).

Crecimiento epitaxial.

Crecimiento epitaxial en carburo de silicio.

Este método consiste en que átomos de silicio son evaporados de la superficie del carburo de silicio escapando de la superficie durante el calentamiento de cristales simples de carburo de silicio a altas temperaturas ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los átomos de carbono remanentes son reconstruidos en una forma preensamblada, resultando en sustratos basados en grafeno (赵, 2018). El grafeno obtenido por este método es ideal para ser usado en transistores debido a que se pueden obtener delgadas láminas de grafeno con un tamaño mayor a $50\text{ }\mu\text{m}$ (Caldwell et al., 2010).

Crecimiento a partir de fundiciones de metal-carbono.

Este método de crecimiento epitaxial reacciona con la superficie de transición catalíticamente activa del metal. Este método es similar a la aproximación del CVD. Requiere de condiciones de ultra vacío. Consiste en pasar un hidrocarburo en un sustrato de metal de transición como Pt, Ir, Ru y Cu. El grafeno es preparado por la deshidrogenación catalítica del gas absorbido por calentamiento. Comparando este método con el CVD, este último cuenta con una ventaja debido a que se puede realizar a menor temperatura (Shen et al., 2019).

2.6.2 Fotocatalizadores de TiO₂/grafeno

El agua es crucial para la supervivencia y el desarrollo de todos los seres vivos. Sin embargo, este precioso recurso está siendo contaminado en estos días más que nunca, ya que enormes cantidades de contaminantes tóxicos se están descargando en los cuerpos de agua (Mehandia et al., 2020). Por ejemplo, la Rodamina B (RhB) es uno de los efluentes industriales más ubicuos. Es particularmente difícil y peligroso degradarlo mediante el despliegue de técnicas convencionales, no solo porque es un tinte peligroso, sino porque también genera aromáticos cancerígenos (Ismail et al., 2018). Mientras tanto, las técnicas avanzadas de proceso de oxidación (como la catálisis heterogénea, la fotocatalisis, la foto electrocatálisis, la oxidación electroquímica y Fenton) han desempeñado un papel indispensable en la neutralización de dichos tintes persistentes (Ahmed & Mohamed, 2022; B. Zhang et al., 2022). Peculiarmente debido a su alta inertidad química, su fuerte poder de oxidación y su abundancia, la TiO₂ sigue siendo un fotocatalizador prometedor para abordar estos problemas ambientales (Kumari et al., 2023). Es una sustancia inorgánica sólida blanca, que comprende titanio y oxígeno en su estructura y se encuentra en la naturaleza como tres fases cristalinas principales: anatasa, rutilo y brookita. Estructuralmente, la anatasa surge del intercambio de esquinas del octaédrico a lo largo de los planos (001) que resulta en un tetragonal; mientras que, el rutilo emerge del intercambio de bordes a lo largo de los planos (001) que termina en una estructura tetragonal (Pelaez et al., 2012). Mientras tanto, en el caso brookita, tanto el borde como el intercambio de esquinas forman un ortorrómbico.

Desde el desarrollo temprano de la tecnología fotocatalítica en la década de 1970, el TiO₂ constituye el fotocatalizador dominante debido a su alta eficiencia, bajo costo y buena estabilidad. Los compuestos de TiO₂/grafeno con actividades fotocatalíticas mejoradas se consideran actualmente como uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones fotocatalíticas.

Combinación de P25 con grafeno: El acoplamiento de P25 con grafeno ha sido ampliamente investigado, con una mejora obvia del rendimiento fotocatalítico (Y. Zhang & Pan, 2011). Los nanocompuestos de P25/grafeno de unión químicamente han sido fabricados a través de una reacción hidrotermal de un solo paso, con aproximadamente 1 % en peso de contenido de grafeno. Debido a la distribución de los grupos de ácido carboxílico en GO, las

nanopartículas de P25 se dispersaron en el soporte de carbono y tenían una tendencia a acumularse a lo largo de las arrugas y los bordes. Los compuestos de P25/grafeno mostraron una mejora significativa en la foto degradación del azul de metileno (MB) en comparación con P25, y también mostraron mayores eficiencias que los compuestos de P25/CNT por aprox. 20% (H. Zhang et al., 2010). En otra investigación, Fan et al. fabricaron compuestos P25-RGO mediante la reducción de hidracina, la foto reducción asistida por rayos UV y un método hidrotérmico. Estos compuestos de P25/RGO mostraron diferentes actividades fotocatalíticas para la evolución del H_2 , en el orden de P25-RGO-hidrotérmica > P25-RGO foto reducción > P25-RGO-hidrazina. A modo de comparación, se emplea un procedimiento similar para preparar un compuesto P25-CNT. Se reveló que el compuesto P25-RGO es más efectivo que el compuesto P25-CNT para la evolución de H_2 . Zhang y sus compañeros también han investigado las diferencias entre los fotocatalizadores compuestos de P25/CNT y la degradación en fase gaseosa del benceno y la degradación en fase líquida de los tintes (Y. Zhang et al., 2010). Sugirieron que el TiO_2 /grafeno era en esencia el mismo que otros materiales compuestos de TiO_2 /carbono (nanotubos de carbono, fullerenos y carbón activado) para mejorar la actividad fotocatalítica de TiO

Estos resultados contradictorios indican la complejidad de los fotocatalizadores basados en grafeno. Después de todo, la propiedad fotocatalítica integrada de los compuestos a base de grafeno está influenciada por varios factores, como la propiedad eléctrica del grafeno, el contacto interfacial y la transferencia de carga entre el grafeno y las nanopartículas. En cuanto al RGO con una estructura sp^2 parcialmente restaurada, también se debe mencionar la pérdida de conductividad causada por los defectos (Park & Ruoff, 2009). El acoplamiento de fotocatalizadores a grafeno de alta calidad es desafiante pero deseable (X. Yan & Li, 2011). La estructura 2-D única de las láminas de grafeno beneficia el anclaje eficiente de los fotocatalizadores semiconductores en su superficie (Kamat, 2010). Hasta cierto punto, el contacto interfacial mejorado lo convierte en una mejor opción para el soporte catalítico (Mas-Ballesté et al., 2011).

Crecimiento de TiO_2 en el grafeno:

Con el fin de fabricar fotocatalizadores de alta eficiencia, muchos grupos se dedican al crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 en el grafeno a través de rutas *in situ* (K. Zhou et al., 2011). Los efectos de un revestimiento uniforme y un fuerte acoplamiento entre TiO_2 y GO

en la degradación de la rodamina B (RhB) han sido estudiados por Liang y sus compañeros de trabajo. La constante de velocidad aparente de la mezcla simple de P25/grafeno ($k = 0,09 \text{ min}^{-1}$) fue menos de la mitad de la de los fotocatalizadores híbridos de TiO_2 /grafeno in situ ($0,2 \text{ min}^{-1}$) (Liang et al., 2010). Chen et al. investigó la influencia del estrés interfacial en la propiedad de los compuestos de TiO_2 /GO. Encontraron que la formación de un semiconductor de tipo p y tipo n se podía ajustar a través de la concentración de TiO_2 . Cuando GO formó un semiconductor de tipo p, se podía observar claramente una hetero unión p/n. Las pruebas de actividad fotocatalítica mostraron que los semiconductores formados por GO en la superficie de los fotocatalizadores podrían actuar como sensibilizante y mejorar su rendimiento fotocatalítico de luz visible (Chen et al., 2010). También se ha investigado la influencia del contenido de grafeno y la atmósfera de calcinación en las actividades fotocatalíticas. Se demostró un mejor rendimiento que el de P25 para la evolución de H_2 para los compuestos de TiO_2 /grafeno y se observó la actividad más alta para la muestra con 5 % de grafeno. Las muestras calcinadas en una atmósfera de nitrógeno mostraron actividades más altas que las calcinadas en el aire.

Películas compuestas de TiO_2 /grafeno: Las películas fotocatalíticas se encuentran entre las mejores candidatas para aplicaciones fotocatalíticas, debido a sus características de fácil fijación, reciclaje y restauración. Se encontró una mayor eficiencia de la foto degradación después de recubrir películas de TiO_2 con GO (Yoo et al., 2011). Se relacionó con la separación de carga eficiente y el transporte entre la conjugación π gigante y la estructura plana. Du y sus compañeros de trabajo acoplaron películas de Titania macro-mesoporosa ordenadas jerárquicamente al grafeno, a través de un método de autoensamblaje confinado (Du et al., 2011). Las imágenes MEB y MET de las películas de Titania macro-mesoporosa encontró que la existencia de macroporos interconectados en películas mesoporosas mejoró significativamente el transporte de masas a través de la película, redujo la longitud del canal de mesoporo y aumentó el área de superficie accesible dentro de la película delgada. Las constantes de velocidad aparentes para las películas macromesoporosas sin y con grafeno eran aproximadamente 11 y 17 veces más altas que las de las películas de Titania mesoporosas puras.

2.6.3 Fotocatalizadores de óxido metálico/grafeno y sulfuro metálico/grafeno

Se han fabricado muchos fotocatalizadores no basados en TiO_2 . Se ha informado que muchos compuestos de óxido metálico mostraron capacidades fotocatalíticas similares, como ZnO , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , etc. (Miyachi et al., 2002). Entre estos, el ZnO a menudo se considera como una alternativa favorable al TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas. El método de crecimiento *in situ* se ha utilizado para combinar nanopartículas de ZnO con GO, que podrían convertirse en nanoarquitecturas de ZnO /grafeno después de la reducción química (B. Li & Cao, 2011). Con un contenido de 2 % en peso de grafeno, Xu *et al.* lograron 4 veces la mejora de la actividad fotocatalítica, en comparación con la del ZnO prístino (T. Xu et al., 2011). También se ha informado del crecimiento *in situ* de Fe_3O_4 en el grafeno, utilizando como estabilizador (Sun et al., 2011). Tomando las ventajas combinadas del grafeno y las nanopartículas magnéticas, estos nanocompuestos exhibieron una excelente eficiencia de eliminación y una rápida separación de la solución acuosa por un campo magnético externo.

Recientemente, se ha informado de la decoración del grafeno con un fotocatalizador familiar impulsado por la luz visible. Se encontró que el porcentaje de peso óptimo de grafeno en los cúmulos de CdS /nanocompuestos de grafeno era del 1,0 % en peso, lo que resultó en una alta tasa de producción fotocatalítica de H_2 de $1,12 \text{ mmol h}^{-1}$. La eficiencia cuántica aparente correspondiente se acercó al 22,5% a 420 nm (Q. Li et al., 2011).

2.6.4 Fotocatalizadores de metalato/grafeno

Recientemente, se ha dedicado interés a las aplicaciones fotocatalíticas de los metalatos, un tipo de óxidos más complejos (Abe, 2010). La combinación de BiWO_6 con grafeno ha atraído mucha atención, ya que se considera como el fotocatalizador impulsado por la luz visible más importante entre los óxidos basados en Bi_{3+} (L. Zhang et al., 2011). La interacción electrónica y el equilibrio de carga entre el grafeno y Bi_2WO_6 llevaron al cambio del nivel de Fermi y disminuyó el potencial de banda de conducción. La actividad fotocatalítica mejorada de las nanoarquitecturas de BiWO_6 /grafeno se atribuyó al cambio negativo en el nivel de Fermi y a la alta eficiencia de migración de los electrones fotoinducidos (E. Gao et al., 2011). Durante la reacción de división fotoelectroquímica del agua, se observó una notable mejora de 10 veces después de la incorporación de BiVO_4 con el grafeno (Ng et al., 2010). Del mismo modo, el rendimiento fotocatalítico de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

también se ha mejorado 4 veces después de su cooperación con el 1% de grafeno (F. Zhou et al., 2011).

2.6.5 Otros fotocatalizadores a base de grafeno

También se ha explorado el acoplamiento del grafeno a varios otros nanomateriales. Zhu y sus compañeros de trabajo fabricaron fotocatalizadores plasmónicos impulsados por la luz visible basados en nanocompuestos Ag/AgX (X = Br, Cl)/GO, logrando una mejor actividad fotocatalítica y una excelente estabilidad (Zhu et al., 2011). En otra investigación, GO y RGO fueron pilares con CNT mediante el uso de acetonitrilo como fuente de carbono en el método de deposición química por vapor. La estructura porosa única y la excepcional propiedad de transferencia de electrones dieron como resultado la excelente actividad de luz visible del compuesto de RGO con pilares de CNT (L. L. Zhang et al., 2010). Xiong et al. investigaron el efecto de la modificación de RGO con especies de cobre cristalino. La especie de cobre actuó como un relé de electrones, pasando los electrones excitados del RGO al oxígeno adsorbido. Las especies reactivas de oxígeno generadas continuamente llevaron a la degradación de RhB bajo irradiación de luz visible (Xiong et al., 2011).

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existen diversas técnicas de caracterización utilizadas durante la presente tesis las cuales explicarán a continuación.

2.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica altamente adaptable empleada para obtener imágenes de alta resolución y detalles precisos de la superficie de muestras. Esta forma de microscopía electrónica utiliza un haz de electrones enfocado para escanear la superficie de una muestra y producir imágenes con una resolución mucho mayor en comparación con la microscopía óptica. La resolución de los dispositivos SEM puede variar desde menos de 1 nanómetro hasta varios nanómetros.

En un microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM en inglés), se proyecta y se escanea un flujo concentrado de electrones sobre la superficie de una muestra, y luego se recogen las diversas señales producidas utilizando detectores especializados. Los electrones en el haz interactúan con los átomos dentro de la muestra, lo que genera varias señales que

proporcionan información sobre la topografía y la composición de la superficie. Las imágenes resultantes se visualizan en tiempo real en un monitor externo mediante un software que correlaciona la posición del haz con la intensidad de los electrones detectados por el(los) detector(es). Los dos tipos más comunes de detectores utilizados para obtener imágenes de alta resolución en un SEM son el detector de electrones secundarios (SED) y el detector de electrones retro dispersados (BSD). Para realizar análisis de composición superficial, se pueden utilizar detectores de espectroscopia de rayos X (EDS) con dispersión de energía. La resolución y los modos de imagen disponibles en última instancia son determinados por la configuración específica del SEM.

El SEM puede analizar directamente una amplia variedad de materiales sólidos. Sin embargo, los materiales biológicos y las muestras aislantes a menudo requieren técnicas de imagen especializadas, como imágenes de bajo vacío o bajo voltaje, para reducir la acumulación de carga superficial y el daño causado por el haz. En el caso de muestras aislantes, estas pueden ser recubiertas con una delgada capa de oro o platino para minimizar la acumulación de carga.

2.7.2 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica analítica utilizada para visualizar las estructuras más pequeñas de la materia. A diferencia de los microscopios ópticos, que dependen de la luz en el espectro visible, el TEM puede revelar detalles impresionantes a escala atómica al ampliar las estructuras nanométricas hasta 50 millones de veces. Esto se debe a que los electrones pueden tener una longitud de onda significativamente más corta (aproximadamente 100.000 veces más pequeña) que la de la luz visible cuando se aceleran a través de un fuerte campo electromagnético, aumentando así la resolución del microscopio en varios órdenes de magnitud.

Para formar una imagen en TEM, un haz de electrones de alta energía se acelera a través de una muestra extremadamente delgada denominada "transparente de electrones", típicamente con un espesor inferior a los 100 nm. A lo largo de la columna del microscopio se colocan una serie de lentes y aberturas electromagnéticas para enfocar el haz en la muestra, minimizando así las distorsiones y magnificando la imagen resultante en una pantalla de fósforo o en una cámara especializada.

2.7.3 Espectroscopia Raman

Es una técnica espectroscópica utilizada en química y física de la materia condensada para estudiar vibracionales, rotacionales y otros modos de baja frecuencia de sistemas. Se basa en el fenómeno de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o el rango ultravioleta cercano.

Cuando la luz monocromática interactúa con las moléculas en una muestra, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente. Esto significa que la energía de los fotones de la luz incidente cambia al interactuar con las vibraciones moleculares. La luz dispersada inelásticamente se denomina dispersión Raman.

El espectro Raman de una muestra es un gráfico de la intensidad de la luz dispersa frente a la diferencia de frecuencia entre la luz dispersa y la luz incidente. Esta diferencia de frecuencia proporciona información sobre las energías vibracionales de las moléculas en la muestra.

La espectroscopia Raman se puede utilizar para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo:

- Identificación de moléculas
- Estudio de la estructura molecular
- Investigación de las propiedades químicas y físicas de los materiales
- Análisis de muestras in vitro e in vivo

La espectroscopia Raman es una técnica complementaria a la espectroscopia infrarroja (IR). La espectroscopia IR mide la absorción de la luz infrarroja por las moléculas, mientras que la espectroscopia Raman mide la dispersión inelástica de la luz. Ambas técnicas pueden proporcionar información sobre la estructura y la composición de las moléculas.

2.7.4 Espectrofotetría Con Esfera Integradora

Es una técnica que se utiliza para medir la reflectancia y la transmitancia totales de una muestra. Se basa en la esfera integradora, que es un dispositivo óptico que permite recoger y medir la luz difusa por una muestra. Este equipo sirve para medir el color de una muestra, determina la concentración de un compuesto en una muestra, caracteriza la superficie de una muestra y mide la opacidad de una muestra.





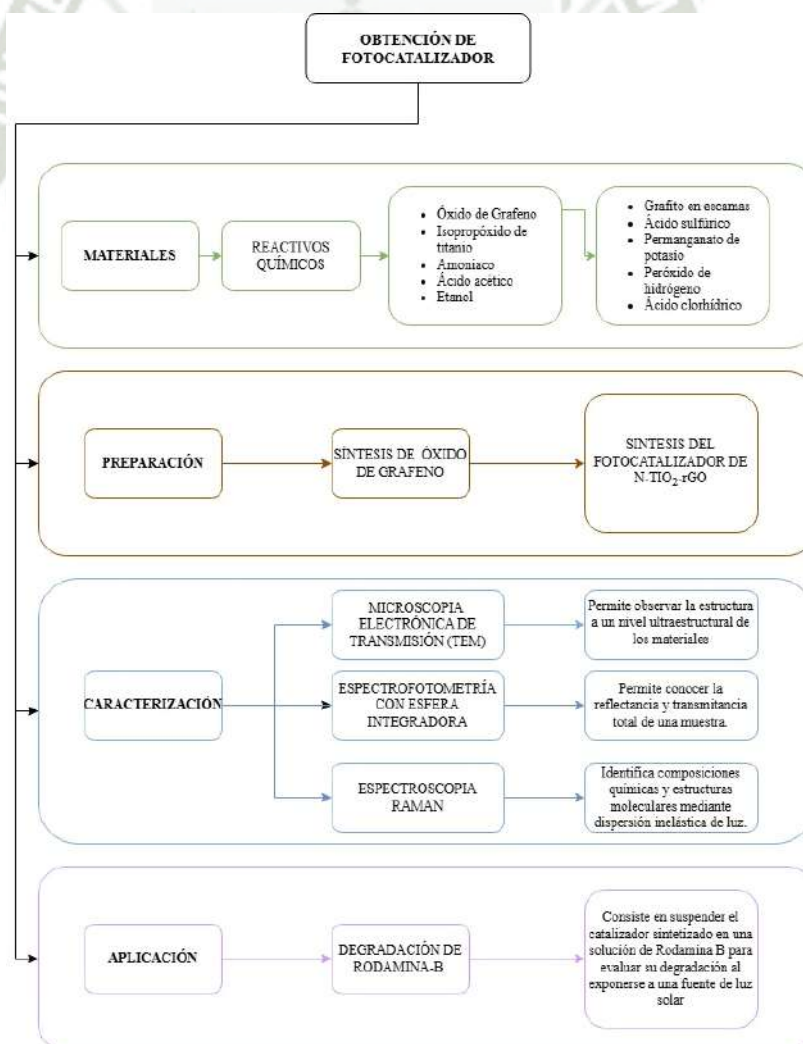
CAPÍTULO III

3 DISEÑO METODOLÓGICO

Para la síntesis del fotocatalizador primero se realiza la síntesis del óxido de grafeno. Para la síntesis del óxido de grafeno se sigue el procedimiento de Hummers modificado (Adélio Miguel Magalhanes Mendes, 2011). Se continua con la síntesis por hidrotermia del catalizador (Ida et al., 2020). Posteriormente, se realizarán ensayos de caracterización de espectrofotometría con esfera integradora, TEM Y SEM. Finalmente, se realizarán ensayos aplicativos de eficiencia fotocatalítica haciendo uso de un simulador solar. el procedimiento general se resume en la Figura 3.1 La síntesis de los compuestos será realizada en los ambientes del laboratorio de Materiales de la Universidad Católica de Santa María. Se utilizarán los métodos de caracterización en diversas universidades externas.

Figura 3.1

Esquemización de todo el proceso del trabajo de tesis



3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1 Reactivos

- Isopropóxido de Titanio ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$)
- Amoniaco (NH_3)
- Ácido acético (CH_3COOH)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$)
- Grafito en escamas
- Permanganato de Potasio (KMnO_4)
- Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2)
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)
- Ácido Clorhídrico (HCl)

3.1.2 Equipos

- Placa Calefactora, marca IKA modelo C-Mag HP4.
- Termómetro digital para laboratorio, tipo lapicero.
- Procesador Ultrasónico Marca Ningbo Sjalab modelo SJIA-650W
- Balanza Analítica, marca RADWAG modelo AS 220.R2.
- Bomba de vacío de paletas rotativas 7,0 CFM, marca Supercool modelo 0.25 HP.
- Estufa esterilizadora Marca Binder Modelo FD-56
- Medidor de sobremesa (pH, Conductividad), marca Oakton modelo PC2700.
- Espectrofotómetro UV-Vis, marca ThermoScientific modelo Genesys 150.
- Espectrofotómetro con esfera integradora marca Perkin Elmer modelo Lambda 1050
- Recipiente de digestión ácida marca Parr modelo 4748A
- Horno eléctrico Marca Nan Yang Xinyu Furnaces Co modelo SK2C-5-12TPB
- Microscopio electrónico de transmisión, marca JEOL modelo JEM-2010.

3.1.3 Materiales

- Filtro de membrana marca Glassico
- Membrana de nylon, hidrófila; 0,45 μm , 47 mm
- Embudo de porcelana Buchner
- Papel filtro marca Whatman
- Embudo de vidrio
- Vasos de precipitados de 50, 100 y 250 ml
- Pipetas graduadas de 1 y 10 ml
- Bombillas de succión
- Probeta graduada de 100 ml
- Tubos para centrifugación
- Barra magnética de agitación
- Micropipeta de 5ml
- Agitadores de vidrio
- Caja de Petri
- Vidrio de reloj
- Gradillas
- Soporte Universal

3.2 METODOS DE INVESTIGACION

El método cuantitativo se emplea en la investigación que se enfoca en la recopilación y análisis de datos numéricos. Estos datos se utilizan para comprender fenómenos, establecer patrones y relaciones, y realizar inferencias generalizables sobre una población.

3.2.1 Variables independientes

- X1: Tiempo de sonicatedo 1h 2h 3h
- X2: Tiempo de reacción (0 - 60min - 2h)

3.2.2 Variables dependientes

- Y1: Porcentaje de degradación (%)
- Grupo funcional en el catalizador

3.2.3 Número de ensayos

Se realizaron las siguientes combinaciones de catalizadores variando los tiempos de sonificado siendo 1h, 2h y 3h respectivamente representándose por el número presente en la codificación. Además de ello se realizó la síntesis de dióxido de Titanio siguiendo el mismo procedimiento general, pero sin la adición de óxido de Grafeno ni amoniaco como se detalla en el punto 3.3.2.

Tabla 3.1
Número de ensayos

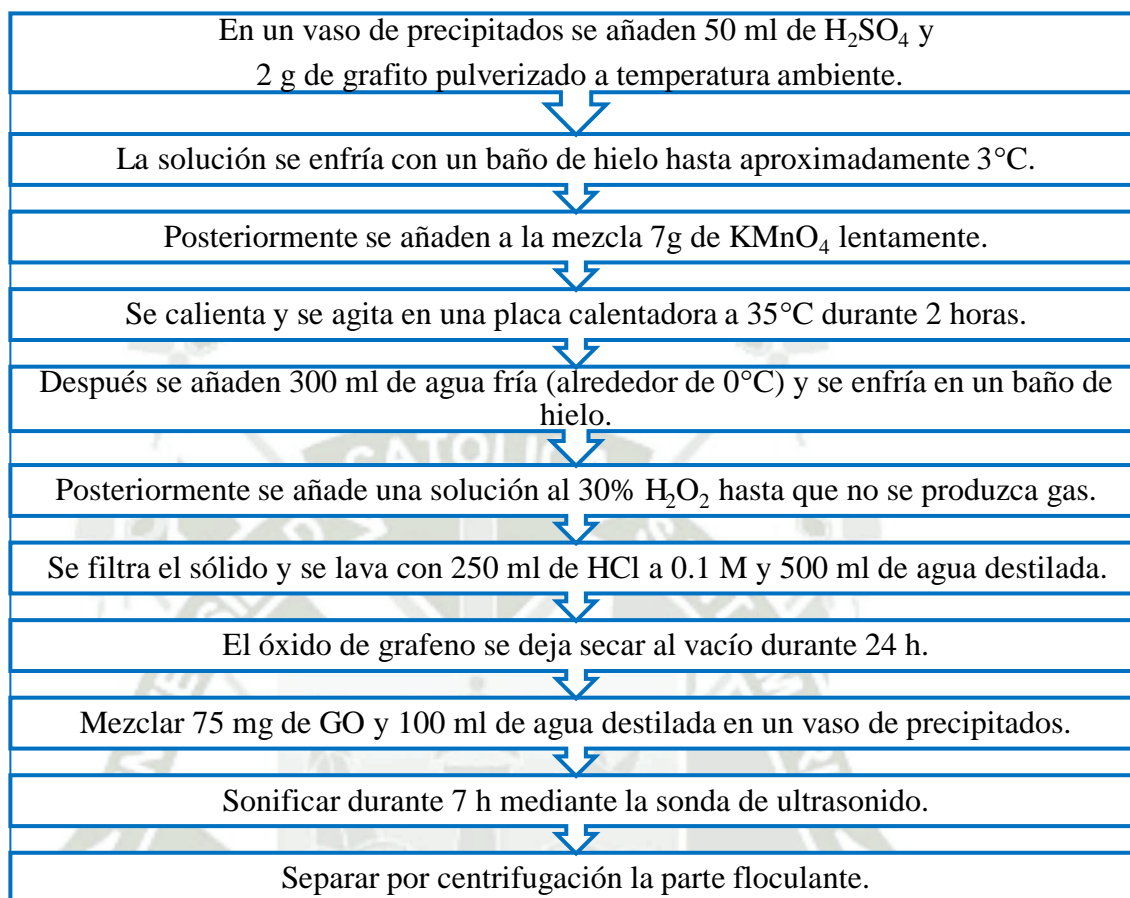
N°	Código
1	TiC1-GO
2	TiC2-GO
3	TiC3-GO
4	TiO ₂

3.3. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOPIACION DE DATOS

3.3.1. Síntesis de Oxido de Grafeno (GO)

En la Tabla 3.2 Se presenta un esquema resumen de la síntesis utilizada para el óxido de grafeno.

Tabla 3.2
Esquema resumen de preparación de Grafeno



3.3.2. Preparación de compuesto de N- TiO_2 -rGO

En la tabla 3.3 se presenta un esquema resumen del procedimiento de preparación del fotocatalizador de N- TiO_2 -rGO . Cabe destacar que para la síntesis del catalizador de TiO_2 puro se utilizó el mismo proceso sin añadir la suspensión de óxido de Grafeno ni amoníaco.

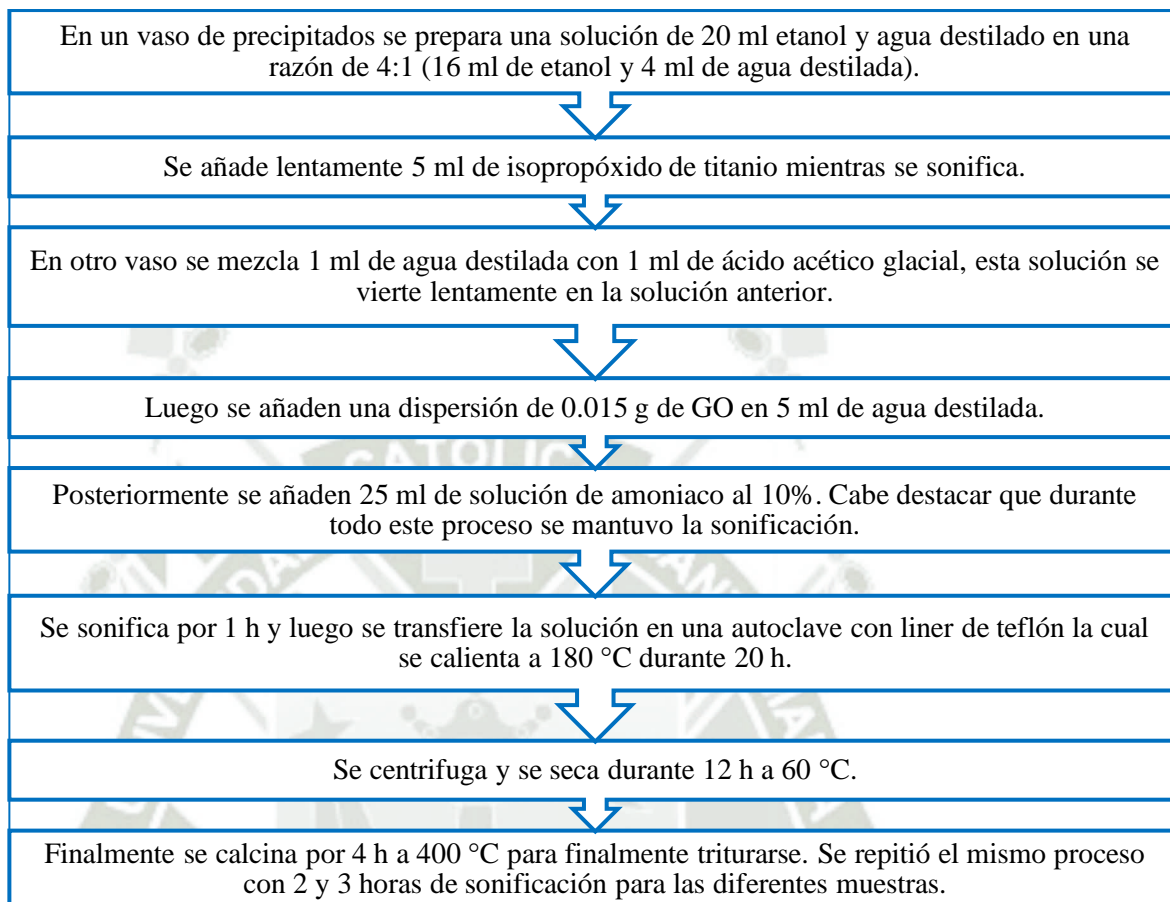
Tabla 3.3*Procedimiento de la preparación de N- TiO₂-rGO*

Figura 3.2

Catalizador en proceso de sonicación: (a), Catalizador después del proceso de hidrotermia (b), Catalizador en filtrado previo al secado (c), Catalizador después del proceso de calcificación.



(a)



(b)



(c)



(d)

En Figura 3.2 se presenta un resumen gráfico de algunas de las fases más representativas del proceso de síntesis del catalizador. En la Figura 3.2 (a) se muestra el inicio del proceso de sonicación, después de haber agregado todos los reactivos al vaso de precipitados. En la Figura 3.2 (b) se observa el liner de teflón de la autoclave de teflón posterior al proceso de tratamiento hidrotérmico, se nota un cambio bastante radical en el color del compuesto. Cabe destacar que en los compuestos dopados con nitrógeno en forma de amoníaco se observó este cambio de color. Posteriormente esta suspensión se pasa al equipo de microfiltración como se observa en la imagen 3.2 (c). Esto se realiza para separar la parte sólida y reducir el tiempo de secado. En la imagen 3.2 (d) se observa el catalizador después del proceso de calcinación, el color azul se acentúa aún más en el catalizador sintetizado.

3.3.3. Ensayos aplicativos de compuesto

Se sigue el esquema mostrado en la Tabla 3.4, se suspende el fotocatalizador sintetizado en una solución de Rodamina-B a 5ppm según las curvas de calibración de la Rodamina B (Revilla Pacheco, 2022). Se toman muestras cada 20 minutos y estas a su vez se centrifugan y se leen en el espectrofotómetro UV-VIS para poder conocer el valor de absorbancia en cada tiempo. En la Figura 3.3. se tiene un resumen gráfico del Esquema de toma y procesamiento de muestras.

Figura 3.3
Esquema de toma y procesamiento de muestras

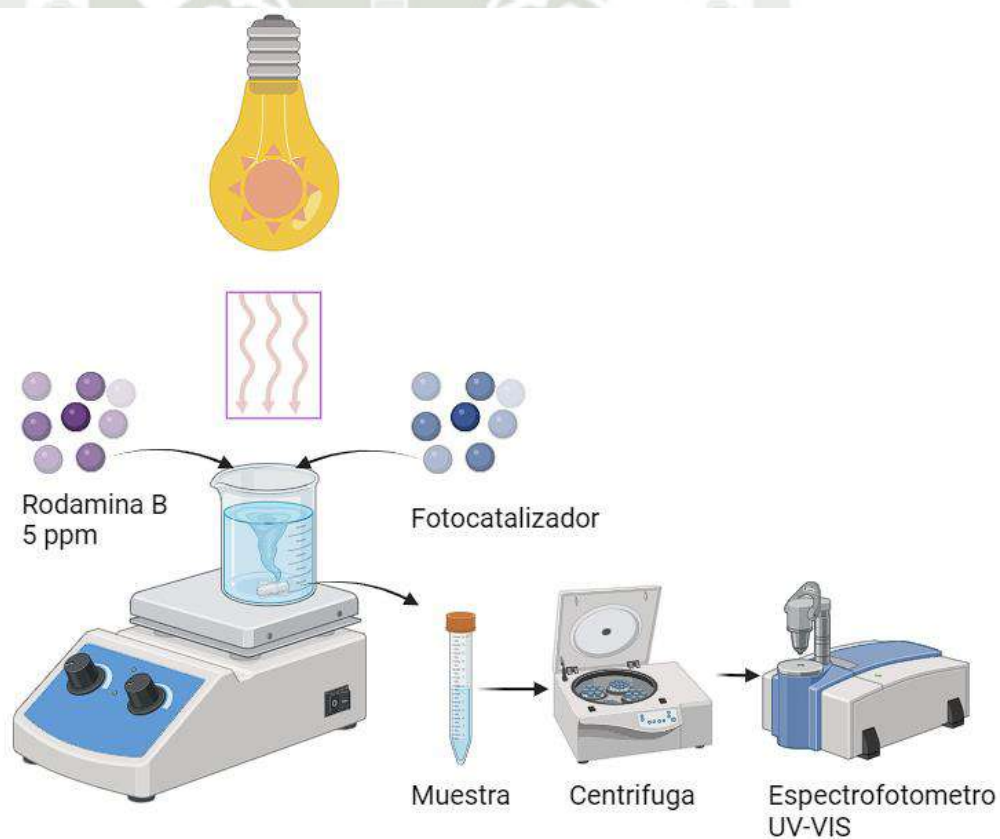
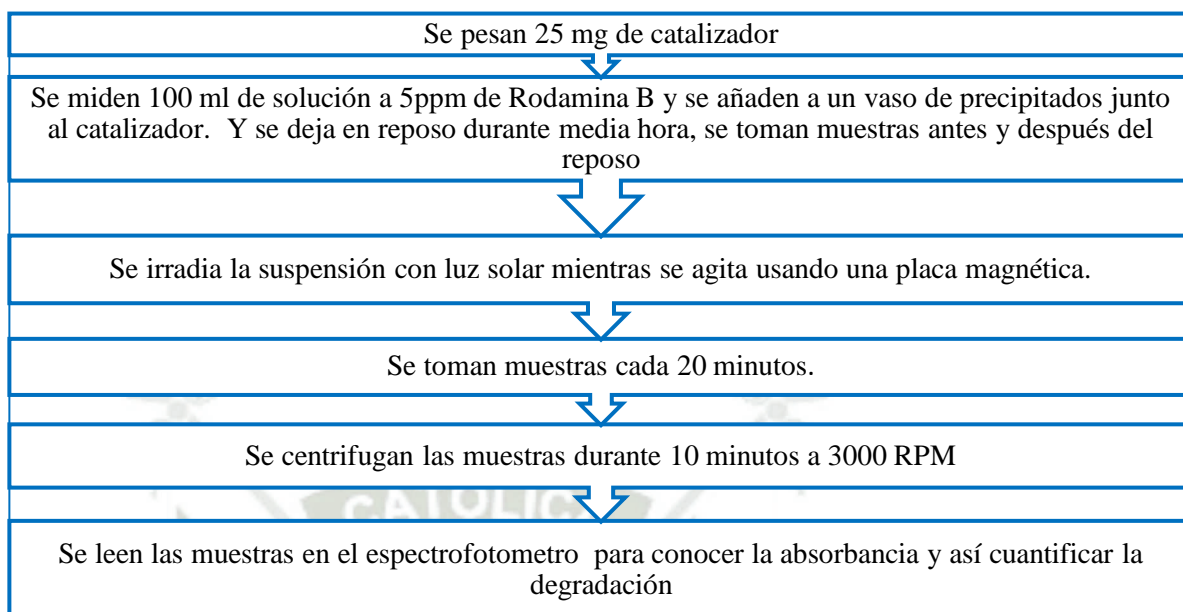


Tabla 3.4 Esquema para el experimento de fotocatalisis**Figura 3.4**

Disposición para los experimentos de fotocatalisis



En la Figura 3.4. se observa la disposición de los experimentos de fotocatalisis detallado en la tabla 3.4, en este caso el catalizador está suspendido gracias a la acción de la agitación de la placa calefactora con ayuda de una pastilla magnética mientras se irradia con luz solar gracias al simulador solar.



CAPÍTULO IV

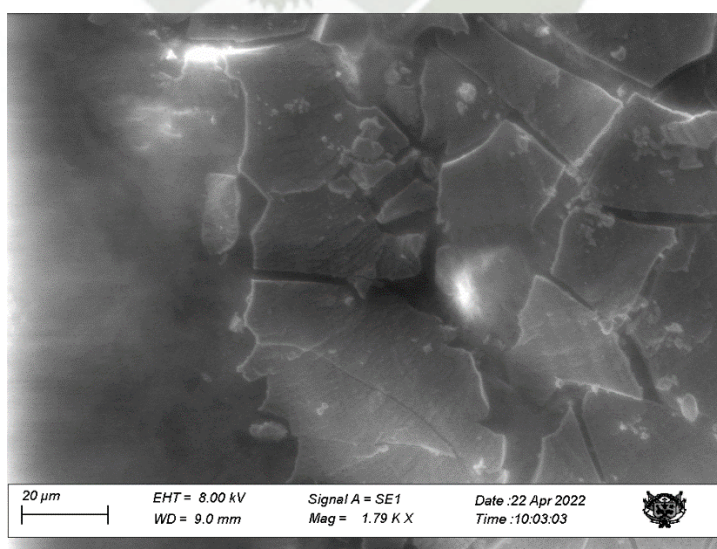
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se desarrollarán los resultados obtenidos tanto de la caracterización realizada como de los ensayos aplicativos del compuesto

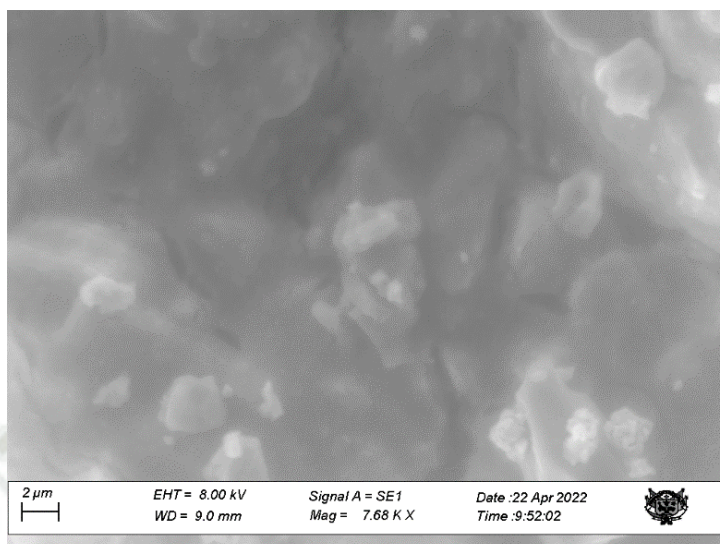
4.1 Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se presentan los resultados de micrografía SEM de la muestra TIC2-GO la cual se tomó como representativa. La Figura 4.1 (a) con una magnificación menor de 1.79 KX y una escala de 20 μm muestra una estructura laminar o de placas lo cual se asocia con las láminas de grafeno. El grafeno suele observarse como placas o láminas apiladas y con roturas lo cual le da una forma irregular como la que se observa. La Figura 4.1 (b) con una magnificación mayor de 7.68 KX y una escala de 2 μm muestra las superficies laminares de Grafeno mencionadas anteriormente, pero se observan rugosidades lo que sugiere la presencia de particulado de dióxido de titanio fino distribuido por la superficie en forma de nanopartículas las cuales tienen tendencia a la aglomeración. También se observa que existe una relativamente buena distribución de este particulado de dióxido de titanio sobre las láminas de grafeno lo cual es deseable para la mejora de la actividad fotocatalítica.

Figura 4.1
Micrografías SEM de la muestra TIC2-GO



(a)



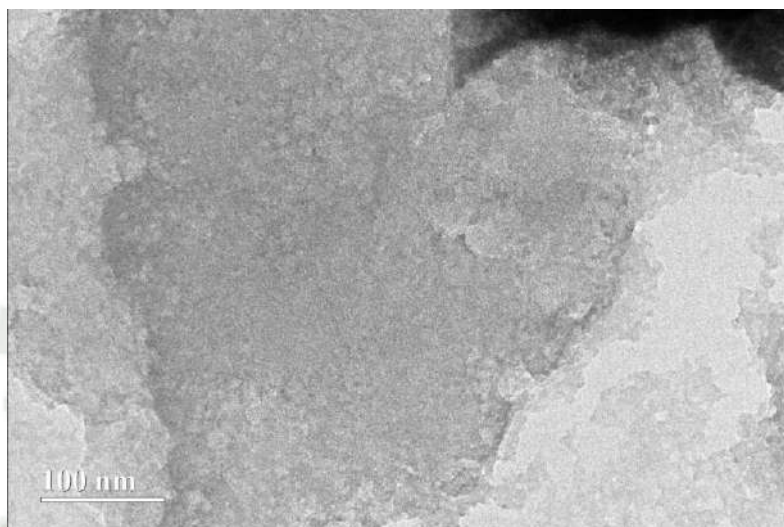
(b)

4.2 Resultados de microscopía en el óxido de grafeno

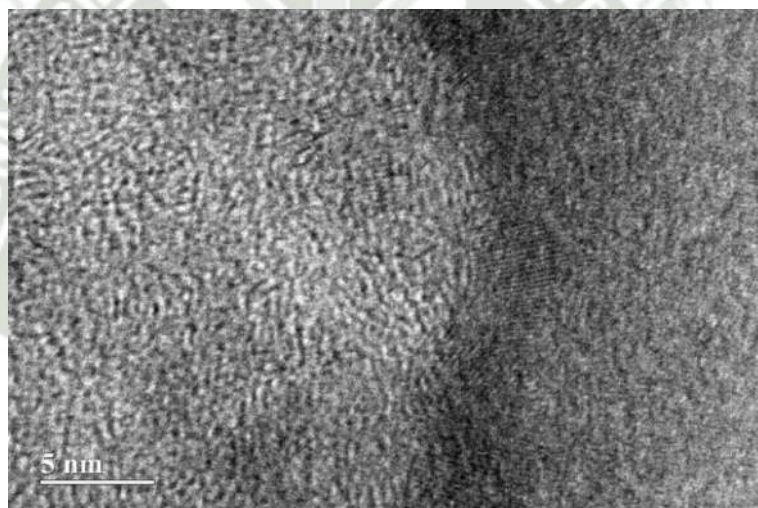
Se pueden observar las micrografías TEM del óxido de grafeno en las Figuras 4.2. En la Figura 4.2 (a) con escala de 100 nm se observa una estructura laminar homogénea la cuál es característica del óxido de grafeno. Es posible observar una textura densa y uniforme lo cual es un indicativo de que las láminas de GO están bien distribuidas y exfoliadas. A esta escala aparentemente las láminas de grafeno están bien exfoliadas lo cual es importante para aumentar la relación de superficie/volumen lo cual es clave para esta aplicación. En las Figuras 4.2 (b) y (c) con escala de 5nm se puede observar que existe un patrón periódico lo cual sugiere que existe cristalinidad en la muestra. Este patrón puede indicar que pese a los procedimientos a los que se expuso la muestra en algunas regiones se mantiene la estructura típica del grafeno. Por otro lado, se pueden observar zonas con desorden lo cual es común en el óxido de grafeno debido a que se introducen grupos funcionales oxigenados durante la síntesis que son normales usando el método de Hummers, como en este caso. Cabe mencionar, que estos defectos son beneficiosos para la aplicación.

Figura 4.2

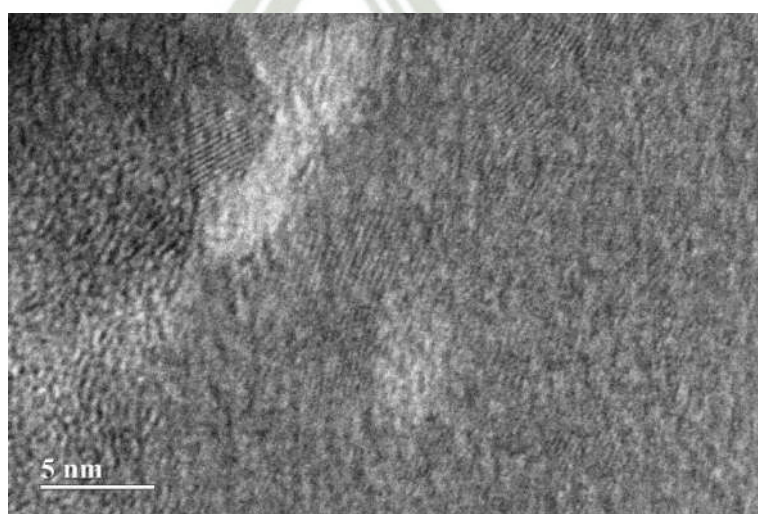
Micrografías TEM de la muestra de óxido de Grafeno sintetizada



(a)



(b)



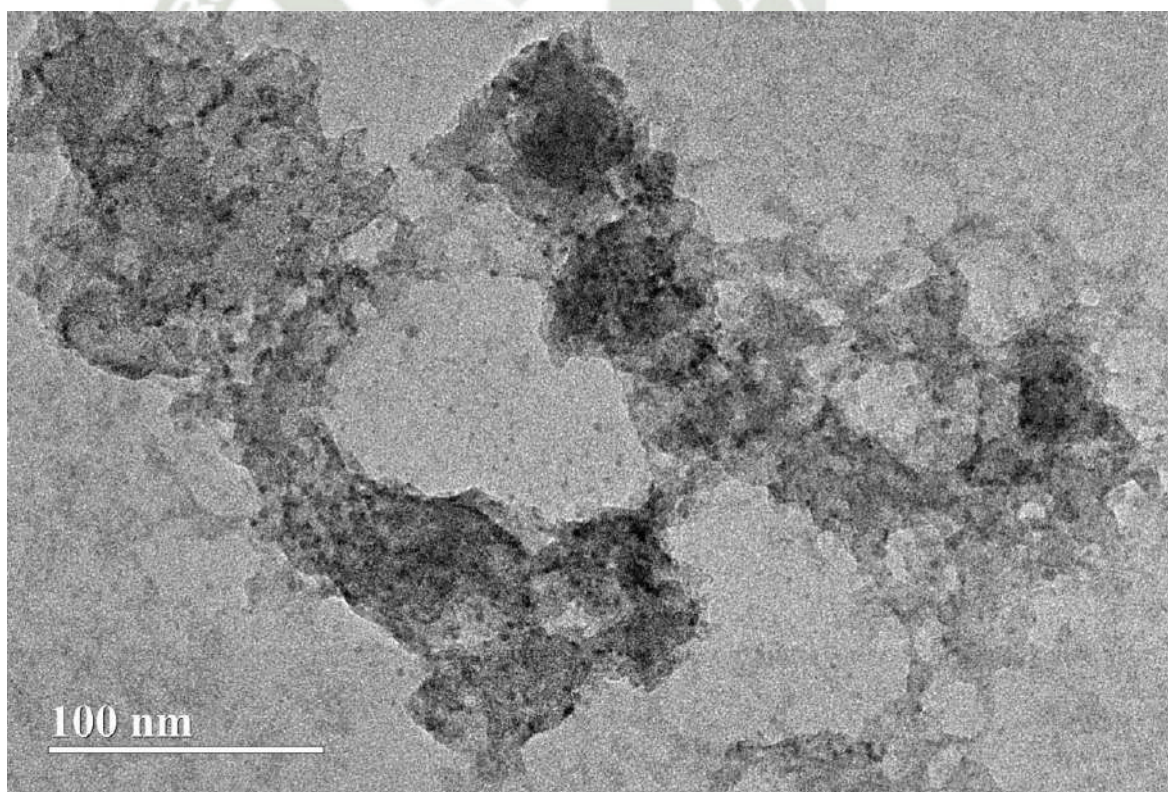
(c)

Se observa en las Figuras 4.3 (a) y (b) que existe una estructura y área dispersas donde existen zonas de mayor densidad aglomeradas. Esto es común en el óxido de grafeno reducido donde las láminas de rGO suelen aglomerarse después de la exfoliación y la reducción. Estas aglomeraciones pueden deberse a las fuerzas de Van der Waals que hacen que las láminas de grafeno reducido vuelvan a reagruparse tras el proceso de reducción.

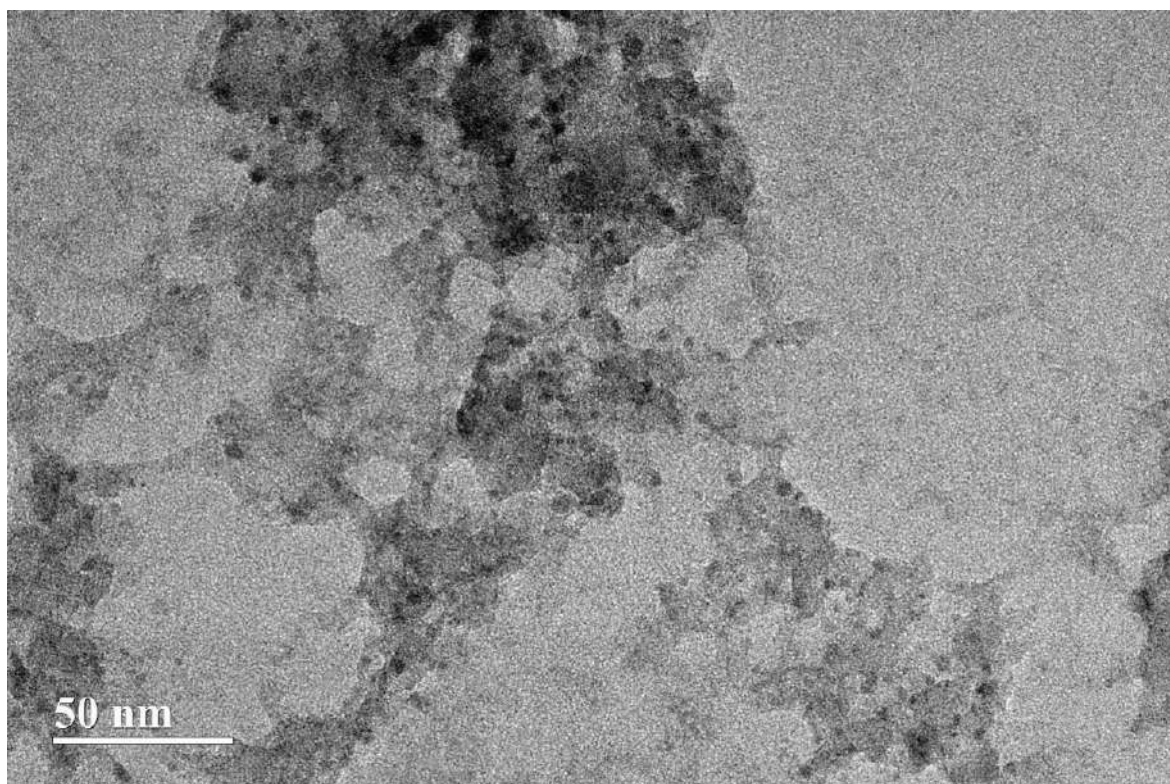
En la Figura 4.3 (c) se logra observar que en algunas áreas se presenta aún patrones periódicos pesar de la exfoliación y reducción. Además de esto también se presentan áreas amorfas lo cual es característico del proceso de reducción química. En este proceso lo grupos oxigenados dejan defectos en la estructura del grafeno lo cual puede afectar las propiedades físicas y eléctricas.

Figura 4.3

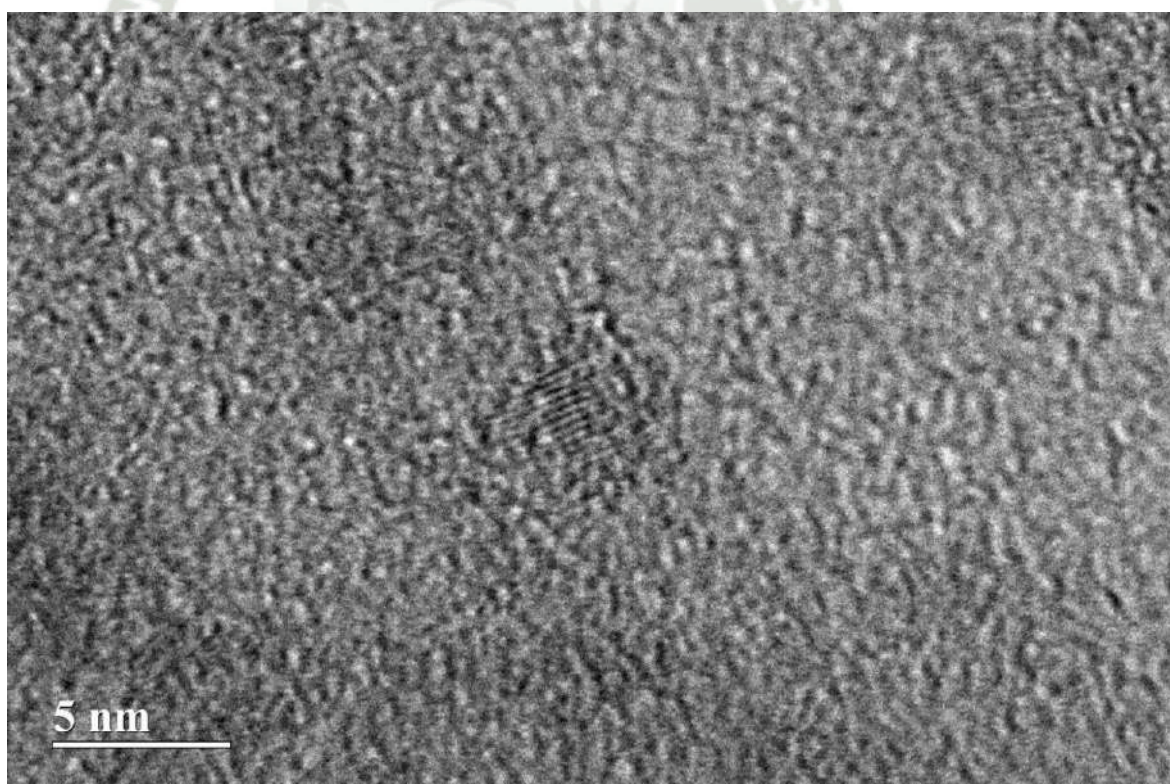
Micrografías TEM de la muestra de óxido de Grafeno reducido sintetizada



(a)



(b)



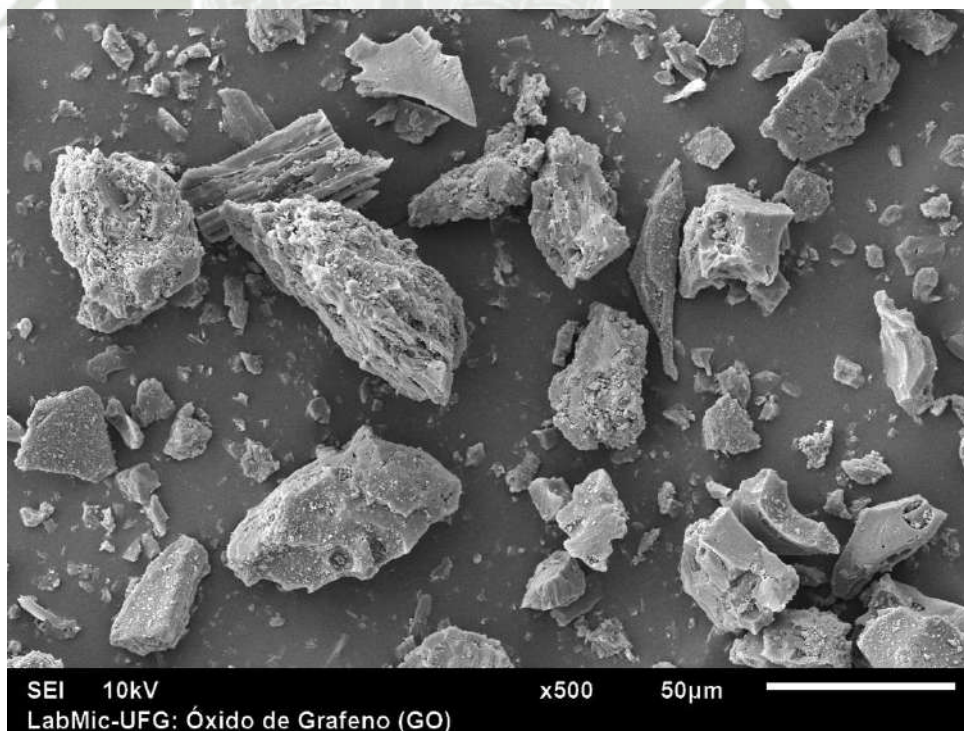
(c)

Se presentan las micrografías SEI tomadas a la muestra de óxido de grafeno sintetizada. Se puede observar en la Figura 4.4 (a) que se presentan partículas irregulares con diferentes tamaños lo cual sugiere que existen fragmentos de láminas de GO con superficies rugosas. La morfología es heterogénea pues existen fragmentos de tamaños diversos lo cual es común de un material exfoliado, pero que presenta aglomeraciones. Es común en el grafeno que se presenten este tipo de aglomeraciones después de la aglomeración debido a que las láminas de grafeno tienden a reagruparse después de la exfoliación.

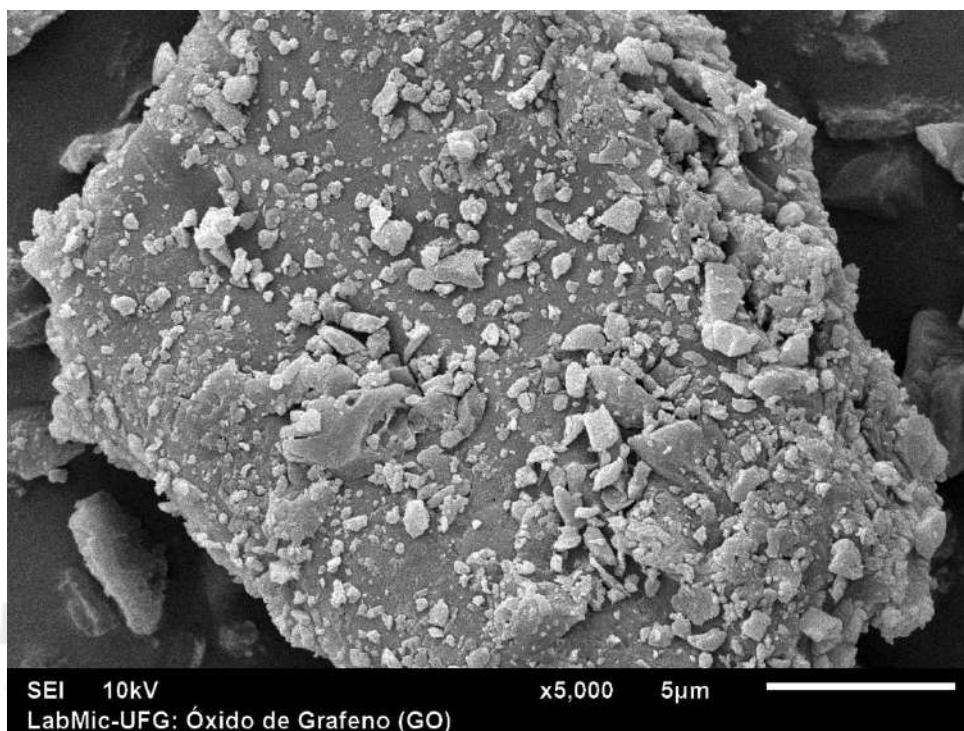
En las Figuras 4.4 (b) y (c) se observan rugosidades y microestructuras en la superficie de las partículas lo cual podría deberse a una oxidación parcial del grafeno durante la síntesis. También se puede observar una estructura en capas lo cual es típico del óxido de grafeno lo cual sugiere exfoliación parcial. Por otro lado, como existen fracturas y pliegues se puede suponer que aún no están completamente separadas estas capas, aunque esto es común dado que durante la exfoliación se introducen defectos que conducen a estas.

Figura 4.4

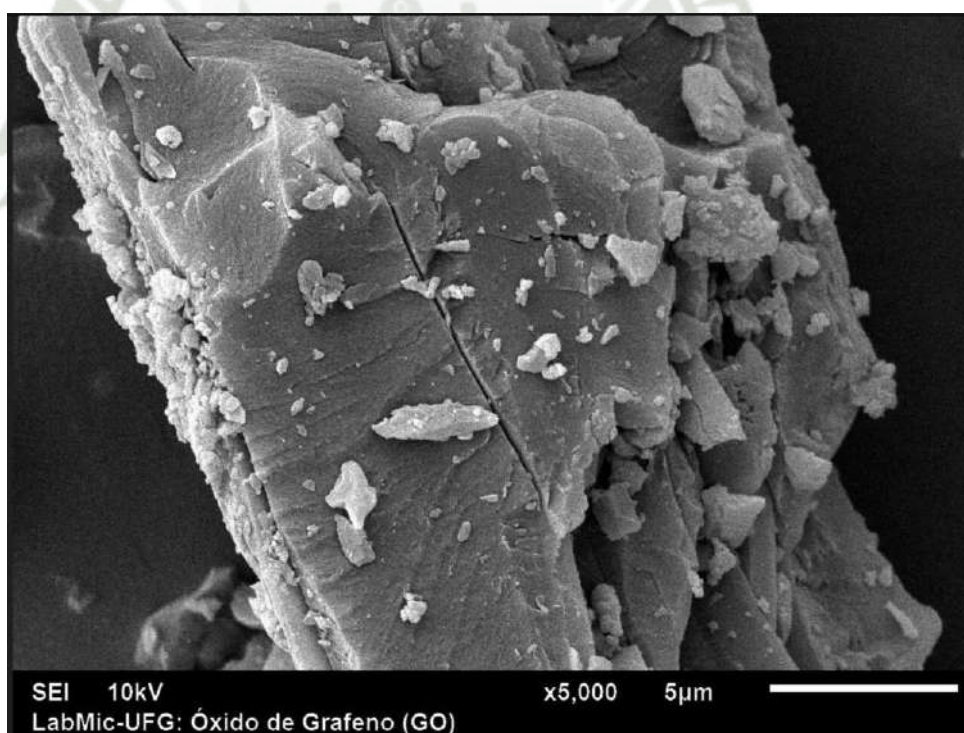
Micrografías SEI de la muestra de óxido de Grafeno sintetizada



(a)



(b)

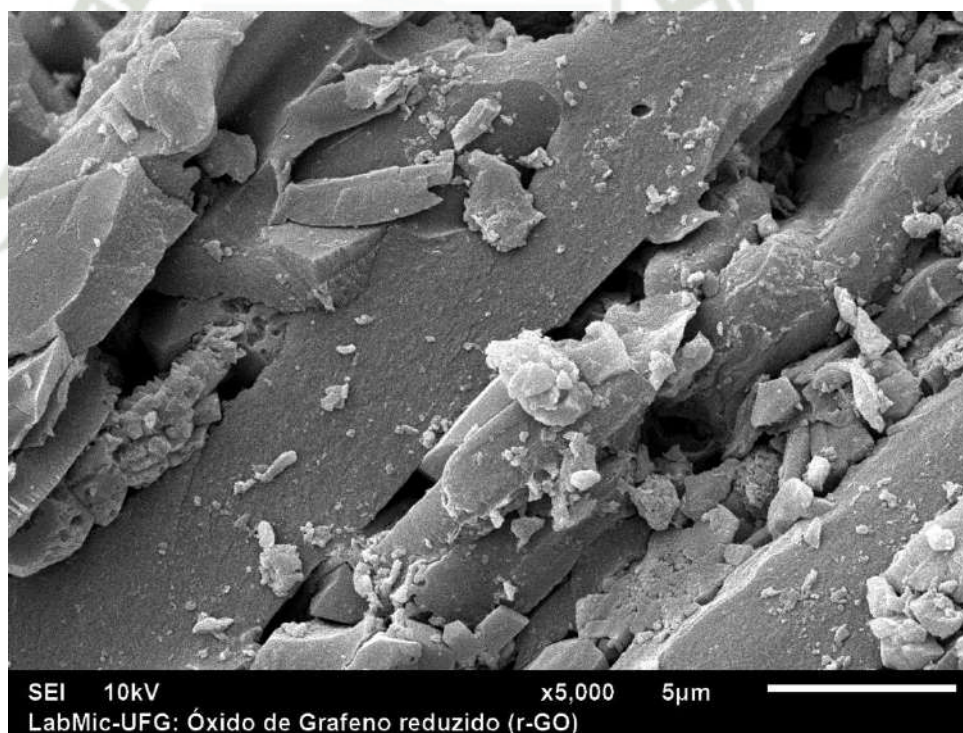


(c)

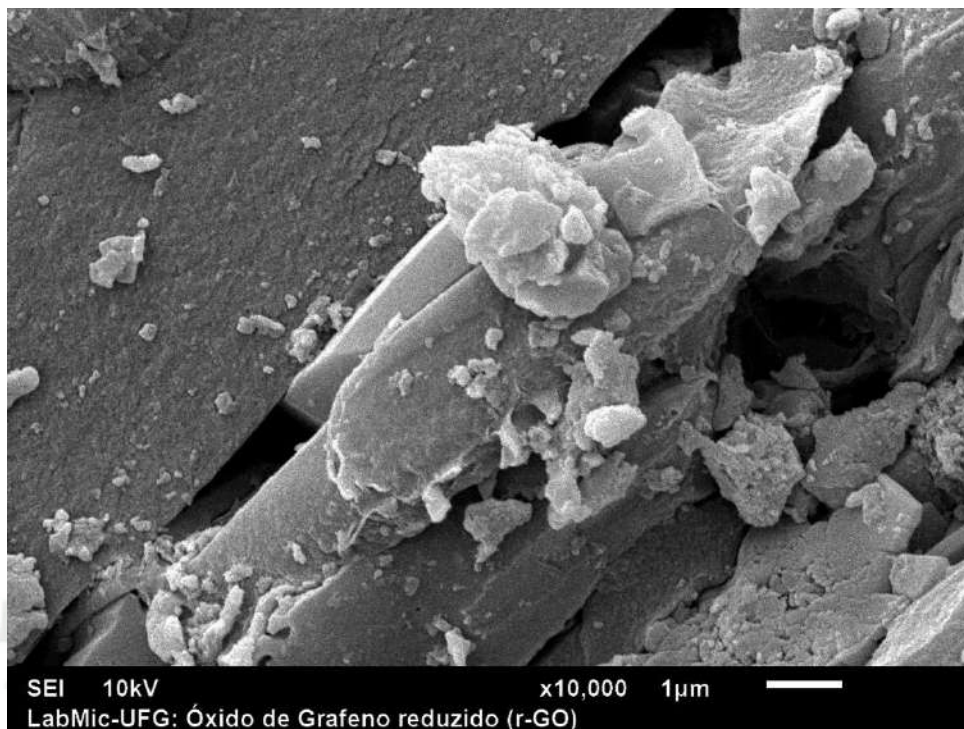
En la Figura 4.5 (a) se observan algunas láminas características del rGO donde también se puede observar que se presenta cierta aglomeración lo cual sugiere que es posible que después de la reducción las láminas de grafeno se reagruparon. Las rugosidades mostradas en la Figura 4.5 (a) pueden deberse a que el proceso de reducción no eliminó completamente los grupos oxigenados en ciertas regiones lo que crea una superficie irregular como la mostrada. En la Figura 4.5 (b) se observa con mayor detalle la superficie del material donde se encuentran fragmentos de láminas más delgadas y fracturadas lo que puede ser un indicativo de que la reducción creó fragilidad en algunas zonas y posibles defectos. Al igual que en las otras muestras, se observa cierta aglomeración lo cual es común después del proceso de reducción del GO.

Figura 4.5

Micrografías SEI de la muestra de óxido de Grafeno reducido sintetizada



(a)



(b)

4.3 Resultados de pruebas de Espectrofotometría con esfera Integradora

Los resultados de la caracterización de espectrofotometría con esfera integradora se presentan en en las Figuras 4.6 a 4.8. Esta caracterización se realizó para poder aproximar el bandgap del catalizador haciendo uso de la función de Tauc. Las cuales fueron procesadas mediante el uso del software MATLAB para obtener las gráficas de la función de Tauc.

Figura 4.6

Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC1-GO

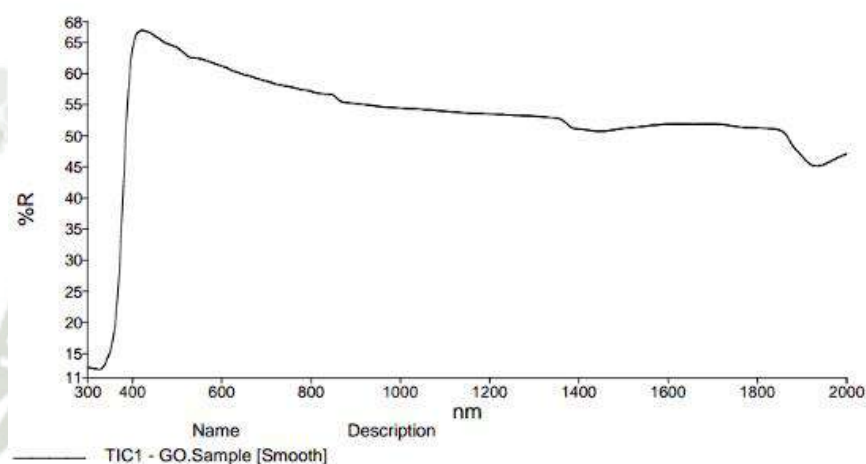


Figura 4.7

Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC2-GO

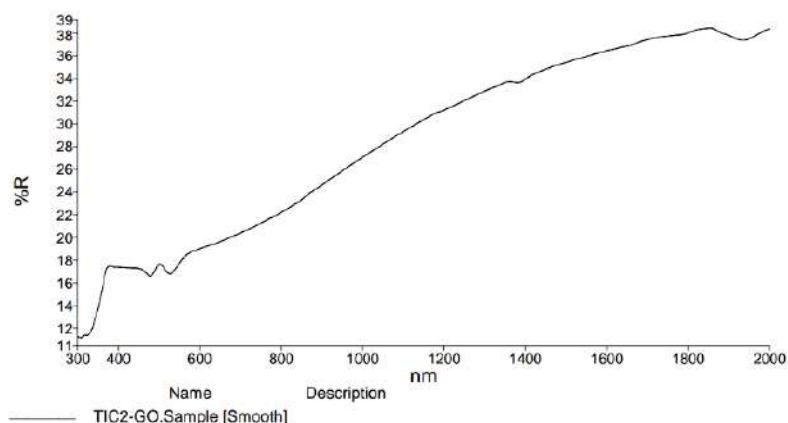


Figura 4.8

Grafica de espectrofotometría con esfera integradora de muestra TIC3-GO

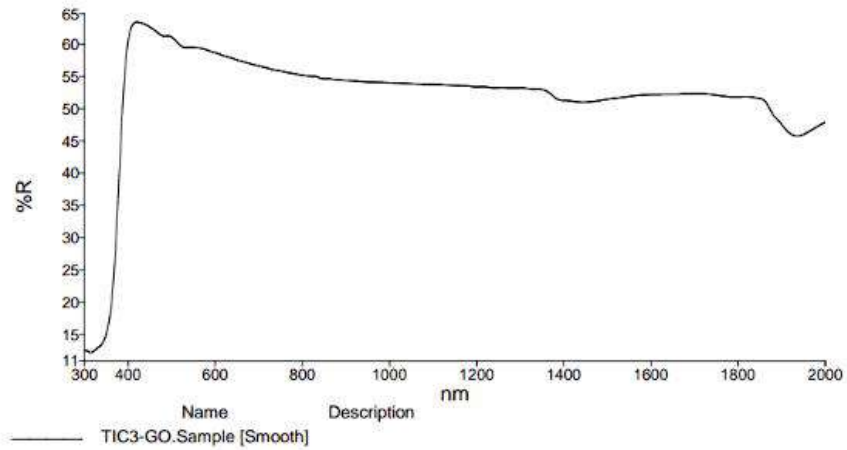


Figura 4.9
Grafica de Tauc de muestra TIC1-GO

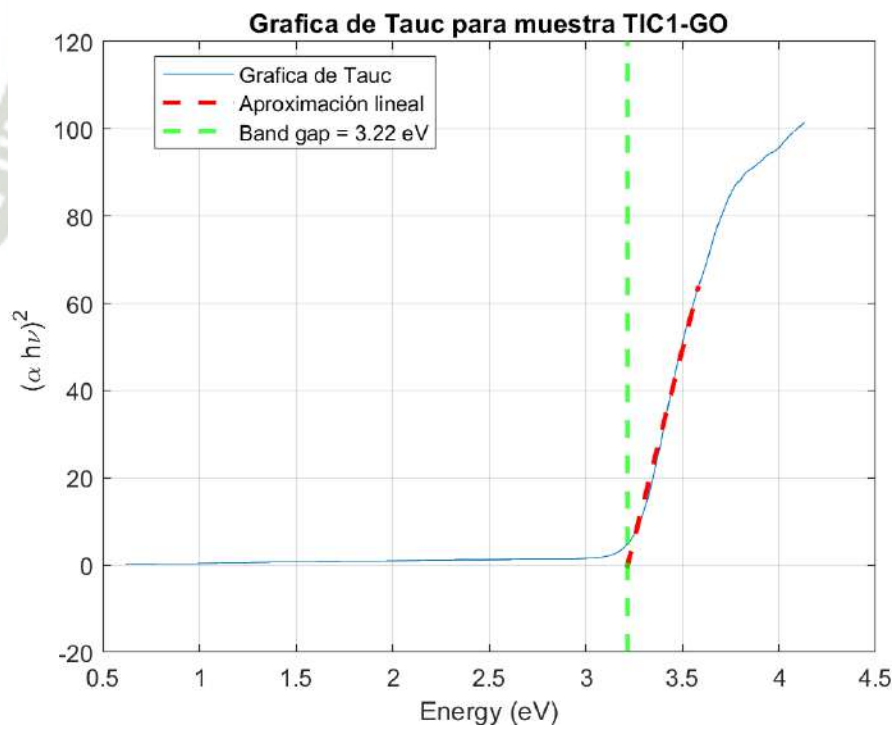


Figura 4.10
Grafica de Tauc de muestra TIC2-GO

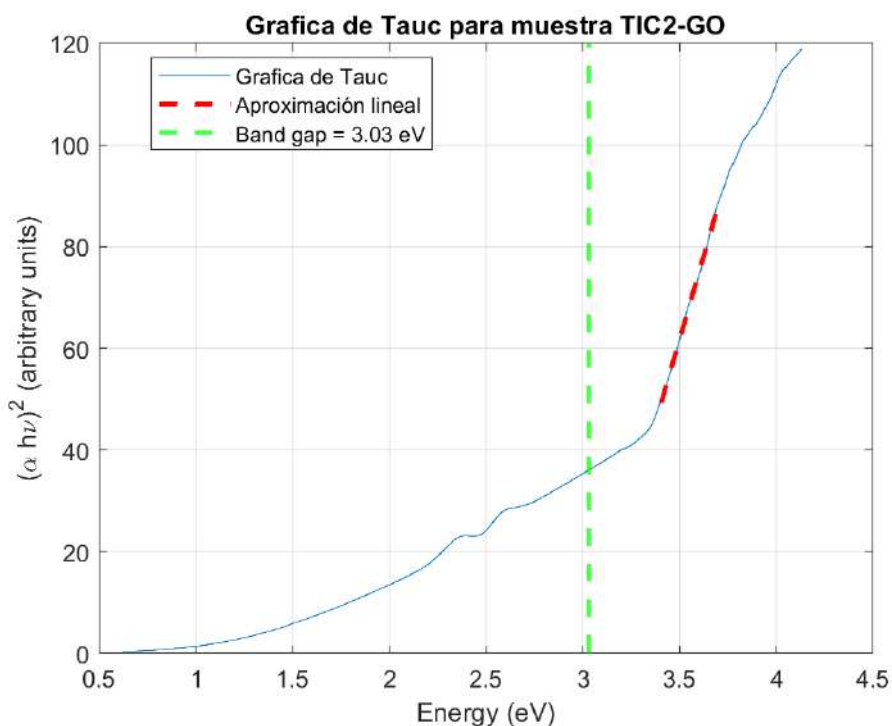
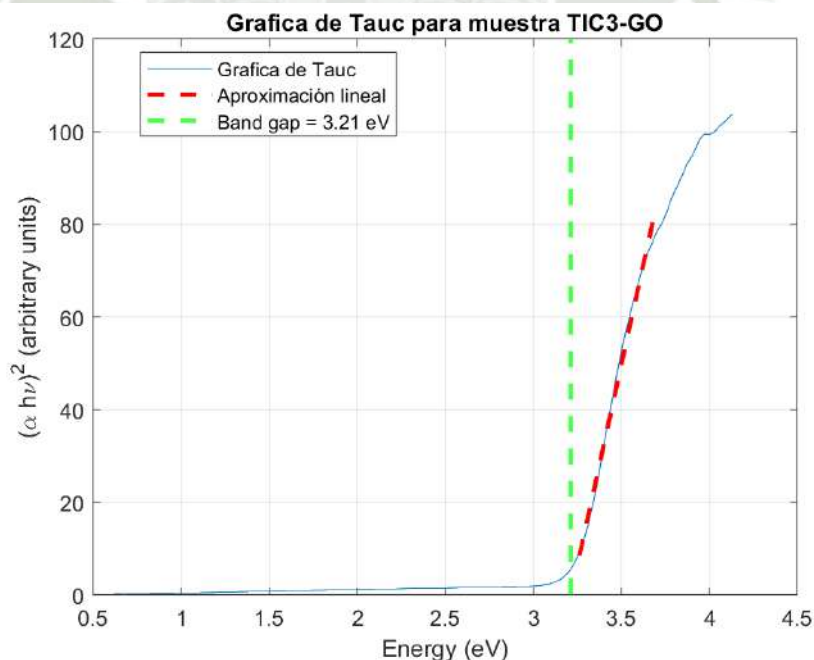


Figura 4.11
Gráfica de Tauc de muestra TIC3-GO



Como se aprecia en las Figuras 4.9 a 4.11 Se puede observar que entre los 3 casos el que tiene el menor bandgap es la muestra TIC2-GO (Figura 4.10) lo cual es beneficioso porque así es posible se encamina a absorber mayor luz de la zona visible, pero de todas

formas en todos los casos los catalizadores sintetizados absorben principalmente luz de la zona UV, por lo cual es necesario realizar mayor investigación en los métodos de reducción del bandgap.

4.4 Resultados de ensayo de Raman en el óxido de grafeno

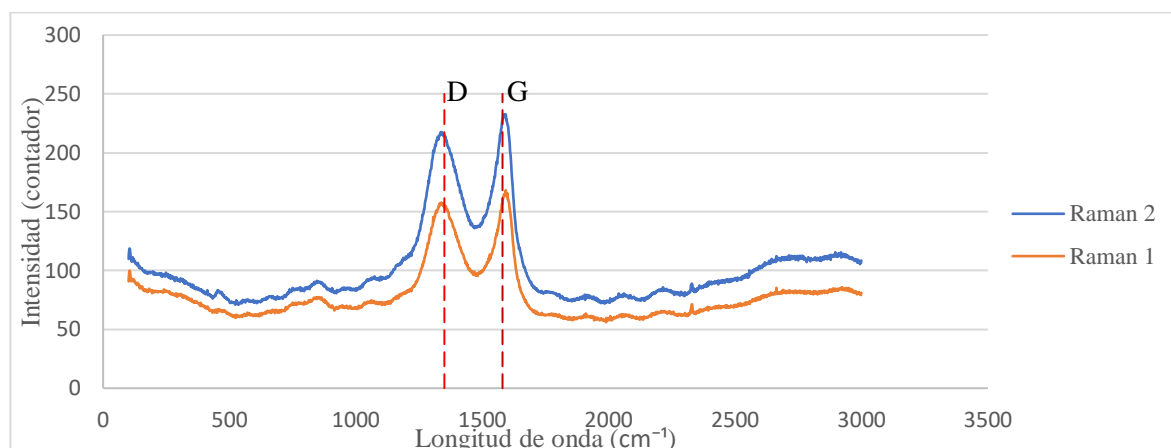
Para los materiales gráfiticos se presentan 2 picos en general, el pico D y el pico G, teniendo una posición típica de 1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} respectivamente.

En este caso se realizaron dos iteraciones del estudio de Raman teniendo un pico D de 1338.09 y 1336.5 respectivamente, en ambos casos este desplazamiento es debido a la presencia de desorden y defectos como oxidación, lo cual es de esperarse pues la muestra se trata de óxido de grafeno sin reducirse.

Para el caso del pico G en las muestras estudiadas los picos están desplazado a las longitudes de onda de 1593 y de 1586.84 respectivamente, lo cual se puede deber también a la oxidación además de dopaje donde ciertos elementos de otros compuestos crean tensiones en la lámina de Grafeno.

La relación de Intensidades para ambos casos es de 0.938 y de 0.935 respectivamente, lo cual demuestra que se tienen bastantes defectos y oxidación pues son cercanas a la unidad ambas lecturas lo cual es de esperarse por el método de síntesis pues es común que suceda esto cuando se sintetiza grafeno por el método de Hummers y sus modificaciones como en este caso. Siendo beneficiosos los defectos para nuestra aplicación pues permite la funcionalización química para realizar dopajes en el grafeno como se realizó en este caso.

Figura 4.12
Grafica de Raman de muestra Óxido de grafeno



4.5 Resultados de porcentaje de degradación de la rodamina B

Se presenta en la Figura 4.13 los resultados de la degradación de Rodamina-B. Se observa que la muestra TiC3-GO es la que tiene mejor degradación llegando a degradar un 80% de la Rodamina B en 2h, lo cual es una gran mejoría comparando con el TiO₂ sintetizado que llega a un porcentaje de degradación de 64%. Por otro lado, las muestras TiC1-GO y TiC2-GO presentan porcentajes de degradación muy similares, y presentan una mejoría respecto al TiO₂ sintetizado pero esta mejor es mayor en el TiC3-GO.

Figura 4.13
Grafica de degradación de muestras de fotocatalizadores sintetizados

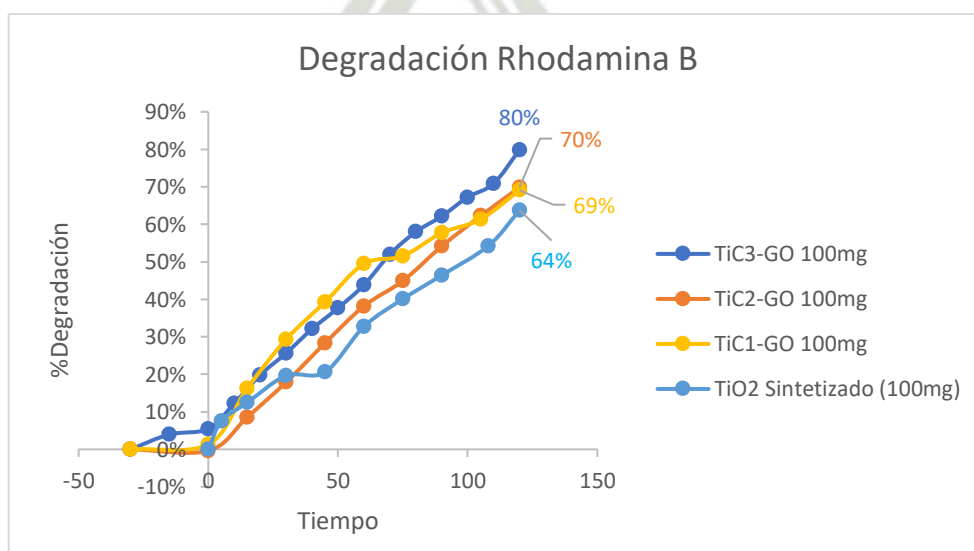


Figura 4.14

Comparativo del colorante antes y después del proceso de degradación



En la Figura 4.14 se muestran las diferencias del tinte antes y después del proceso de degradación. En la muestra de la derecha se observa cierta turbidez presuntamente debido a que el catalizador aún se encuentra suspendido en la muestra. Pero la intensidad del color disminuye notoriamente lo cual es cuantificado por el Espectrofotómetro UV-Vis

CONCLUSIONES

PRIMERO: Se logró realizar la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado, se confirmó la existencia de óxido de Grafeno mediante ensayos de Raman y microscopía. El óxido de grafeno sintetizado presenta características comunes del método de síntesis seguido como son rugosidades y aglomeraciones. Pero por otro lado se presenta una buena exfoliación realizando el método seguido.

SEGUNDO: Se logró realizar la síntesis química del fotocatalizador de óxido de titanio, grafeno y nitrógeno para poder realizar la caracterización y evaluación del rendimiento de cada fotocatalizador sintetizado.

TERCERO: Se caracterizaron los compuestos sintetizados. Mediante microscopia se observó que existe una buena distribución en de dióxido de titanio en las láminas de grafeno sintetizadas.

CUARTO: Se evaluó el rendimiento del fotocatalizador para la degradación del tinte Rodamina-B. Se observó que la muestra TiC3-GO es la que presenta la mejor eficiencia de degradación llegando a un 80% en 2h, Las muestras TiC1-GO y TiC2-GO llegan a porcentajes de degradación similares siendo de 69% y 70% respectivamente, y el del TiO₂ sintetizado de 64% en las mismas 2h.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar ensayos de FTIR a los fotocatalizadores sintetizado para cerciorarse del grupo funcional de nitrógeno obtenido.
- Se recomienda realizar el escalado de la síntesis si se deseara la utilización del catalizador sintetizado.
- Se recomienda tener precaución con las presiones al realizar el proceso de hidrotermia en la síntesis, en especial si se deseara escalar esta misma en un proceso industrial.
- Se recomienda realizar ensayos de impregnación o inmovilización en otros compuestos para la utilización de este fotocatalizador para la degradación de tintes de forma sencilla y eficaz.
- Se recomienda realizar ensayos adicionales a diferentes pH para evaluar la eficiencia de fotocátalisis en diferentes condiciones.
- Los ensayos realizados fueron a un efluente ideal y simulado como es la Rodamina B, por lo cual de usarse en efluentes industriales reales se recomienda realizar una evaluación específica de la eficacia de degradación para el efluente.
- Se recomienda seguir con la investigación en el campo de la fotocátalisis pues es un área de gran interés y que puede tener un elevado impacto en la población en general.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, R. (2010). Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 179–209.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2011.02.003>
- Adegoke, K. A., Adegoke, O. R., Araoye, A. O., Ogunmodede, J., Agboola, O. S., & Bello, O. S. (2022). Engineered raw, carbonaceous, and modified biomass-based adsorbents for Rhodamine B dye removal from water and wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 18, 101082. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2022.101082>
- Adélio Miguel Magalhanes Mendes, D. A. P. T. (2011). *Composite grapheno-metal oxide platelet method of preparation and applications*.
<https://patents.google.com/patent/WO2011132036A1/en>
- Ahmed, M. A., & Mohamed, A. A. (2022). Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges. *RSC Advances*, 13(1), 421–439. <https://doi.org/10.1039/D2RA07225D>
- Akhtar, J., Tahir, M. B., Sagir, M., & Bamufleh, H. S. (2020). Improved photocatalytic performance of Gd and Nd co-doped ZnO nanorods for the degradation of methylene blue. *Ceramics International*, 46(8), 11955–11961.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.01.234>
- Akiyama, S., Nakatsuji, S., Nakashima, K., & Yamasaki, S. (1988). Diphenylmethane and triphenylmethane dye ethynovinylogues with absorption bands in the near-infrared. *Dyes and Pigments*, 9(6), 459–466. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(88\)82005-9](https://doi.org/10.1016/0143-7208(88)82005-9)
- Alam, U., Khan, A., Ali, D., Bahnemann, D., & Muneer, M. (2018). Comparative photocatalytic activity of sol–gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Advances*, 8(31), 17582–17594.
<https://doi.org/10.1039/C8RA01638K>
- ALEBOYEH, A., OLYA, M., & ALEBOYEH, H. (2008). Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂

advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 518–524.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.016>

- Al-Gheethi, A. A., Azhar, Q. M., Senthil Kumar, P., Yusuf, A. A., Al-Buriahi, A. K., Radin Mohamed, R. M. S., & Al-shaibani, M. M. (2022). Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. *Chemosphere*, 287(Pt 2). <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132080>
- Ali, H. (2010). Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 213(1–4), 251–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>
- Alkan, M., Çelikçapa, S., Demirbaş, Ö., & Dogan, M. (2005). Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes and Pigments*, 65(3), 251–259. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2004.07.018>
- Alman, V., Singh, K., Bhat, T., Sheikh, A., & Gokhale, S. (2020). Sunlight Assisted improved photocatalytic degradation of rhodamine B using Pd-loaded g-C₃N₄/WO₃ nanocomposite. *Applied Physics A*, 126(9), 724. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03914-7>
- Alvarez-Corena, J. R., Bergendahl, J. A., & Hart, F. L. (2016). Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification. *Journal of Environmental Management*, 181, 544–551. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2016.07.015>
- Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Manzoor, U. (2014). A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/825910>
- Amoatey, P., & Baawain, M. S. (2019). Effects of pollution on freshwater aquatic organisms. *Water Environment Research*, 91(10), 1272–1287. <https://doi.org/10.1002/WER.1221>
- Aquino, J. M., Rocha-Filho, R. C., Ruotolo, L. A. M., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2014). Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and

- DSA® anodes. *Chemical Engineering Journal*, 251, 138–145.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.032>
- Ashiq, H., Nadeem, N., Mansha, A., Iqbal, J., Yaseen, M., Zahid, M., & Shahid, I. (2022). G-C3N4/Ag@CoWO4: A novel sunlight active ternary nanocomposite for potential photocatalytic degradation of rhodamine B dye. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161, 110437. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110437>
- Ashkarran, A. A., Hamidinezhad, H., Haddadi, H., & Mahmoudi, M. (2014). Double-doped TiO₂ nanoparticles as an efficient visible-light-active photocatalyst and antibacterial agent under solar simulated light. *Applied Surface Science*, 301, 338–345. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.02.074>
- Baban, A., Yediler, A., Lienert, D., Kemerdere, N., & Kettrup, A. (2003). Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. *Dyes and Pigments*, 58(2), 93–98. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00047-0)
- Balasurya, S., Okla, M. K., Mohebaldin, A., AL-ghamdi, A. A., Abdel-Maksoud, M. A., Almunqedhi, B., Abdelgawad, H., Thomas, A. M., Raju, L. L., & Khan, S. S. (2022). Self-assembling of 3D layered flower architecture of BiOI modified MgCr₂O₄ nanosphere for wider spectrum visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B and malachite green: Mechanism, pathway, reactive sites and toxicity prediction. *Journal of Environmental Management*, 308, 114614. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114614>
- Barrera-Díaz, C., Cañizares, P., Fernández, F. J., Natividad, R., Rodrigo, M. A., Rosedal, E., 50200, C. P., Toluca, E., & De México, M. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 256–275. <https://doi.org/10.29356/JMCS.V58I3.133>
- Baxendale, J. H., & Wilson, J. A. (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transactions of the Faraday Society*, 53(0), 344–356. <https://doi.org/10.1039/TF9575300344>
- Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N., & El-Sayed, M. M. H. (2020). Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports 2020 10:1*, 10(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64727-5>

- Bhatia, S. C. (2017). *Pollution Control in Textile Industry* (S. Devraj, Ed.). WPI Publishing. <https://doi.org/10.1201/9781315148588>
- Birtalan, E., Rudat, B., Kölmel, D. K., Fritz, D., Vollrath, S. B. L., Schepers, U., & Bräse, S. (2011). Investigating rhodamine B-labeled peptoids: Scopes and limitations of its applications. *Biopolymers*, *96*(5), 694–701. <https://doi.org/10.1002/bip.21617>
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, *275*, 121–135. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.04.054>
- Boughelout, A., Macaluso, R., Kechouane, M., & Trari, M. (2020). Photocatalysis of rhodamine B and methyl orange degradation under solar light on ZnO and Cu₂O thin films. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *129*(2), 1115–1130. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01741-8>
- Boughelout, A., Zebbar, N., Macaluso, R., Zohour, Z., Bensouilah, A., Zaffora, A., Aida, M. S., Kechouane, M., & Trari, M. (2018). Rhodamine (B) photocatalysis under solar light on high crystalline ZnO films grown by home-made DC sputtering. *Optik*, *174*, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.08.061>
- Brañez Sánchez, M. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Campus*, *23*(26), 129–143. <https://doi.org/10.24265/CAMPUS.2018.V23N26.03>
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, *166–167*, 603–643. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.11.016>
- Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(3), 3531–3555. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.07.080>
- Cesaro, A., & Belgiorno, V. (2016). Removal of Endocrine Disruptors from Urban Wastewater by Advanced Oxidation Processes (AOPs): A Review. *The Open Biotechnology Journal*, *10*(1), 151–172. <https://doi.org/10.2174/1874070701610010151>

- Chandanshive, V. V., Kadam, S. K., Khandare, R. V., Kurade, M. B., Jeon, B. H., Jadhav, J. P., & Govindwar, S. P. (2018). In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth. *Chemosphere*, *210*, 968–976. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.07.064>
- Chandra Joshi, N., Gururani, P., & Gairola, S. P. (2022). Metal Oxide Nanoparticles and their Nanocomposite-based Materials as Photocatalysts in the Degradation of Dyes. *Review*, *12*(5), 6557–6579. <https://doi.org/10.33263/BRIAC125.65576579>
- Chatterjee, D., & Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *6*(2–3), 186–205. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2005.09.001>
- Chatzisyameon, E., Xekoukoulotakis, N. P., Coz, A., Kalogerakis, N., & Mantzavinos, D. (2006). Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(2), 998–1007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.032>
- Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., Wu, D., & Feng, Y. (2010). Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction. *ACS Nano*, *4*(11), 6425–6432. https://doi.org/10.1021/NN102130M/SUPPL_FILE/NN102130M_SI_001.PDF
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., & Yoon, J. (2005). Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and *Escherichia coli* in TiO₂ Photocatalytic Disinfection. *Applied and Environmental Microbiology*, *71*(1), 270–275. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.1.270-275.2005>
- Copaciu, F., Opreș, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., & Copolovici, L. (2013). Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles, Carotenoids and Physiology in Wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, & Soil Pollution*, *224*(3), 1478. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 145–155. <https://doi.org/10.1007/S10311-018-0785-9/METRICS>

- Cui, Y., Zhou, Z., Gao, Y., Lei, L., Cao, J., Wu, R., Liang, L., & Huang, Z. (2021). Energy saving intermittent electro-Fenton system combined with commercial MoS₂ for effective Rhodamine B degradation. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125807. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125807>
- Czapski, G., Bielski, B. H. J., Czapski, G., & Bielski, B. H. J. (1993). Absorption spectra of the ·OH and O·- radicals in aqueous solutions. *RaPC*, 41(3), 503–505. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(93\)90012-J](https://doi.org/10.1016/0969-806X(93)90012-J)
- Dao, T. B. T., Ha, T. T. L., Nguyen, T. Do, Le, H. N., Ha-Thuc, C. N., Nguyen, T. M. L., Perre, P., & Nguyen, D. M. (2021). Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation. *Chemosphere*, 280, 130802. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130802>
- Darkwah, W. K., & Ao, Y. (2018). Mini Review on the Structure and Properties (Photocatalysis), and Preparation Techniques of Graphitic Carbon Nitride Nano-Based Particle, and Its Applications. *Nanoscale Research Letters*, 13. <https://doi.org/10.1186/S11671-018-2702-3>
- Desore, A., & Narula, S. A. (2018). An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. *Environment, Development and Sustainability*, 20(4), 1439–1459. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-9949-1>
- Du, J., Lai, X., Yang, N., Zhai, J., Kisailus, D., Su, F., Wang, D., & Jiang, L. (2011). Hierarchically ordered macro-mesoporous TiO₂-graphene composite films: Improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities. *ACS Nano*, 5(1), 590–596. https://doi.org/10.1021/NN102767D/SUPPL_FILE/NN102767D_SI_001.PDF
- Dunnill, C. W., Ansari, Z., Kafizas, A., Perni, S., Morgan, D. J., Wilson, M., & Parkin, I. P. (2011). Visible light photocatalysts—N-doped TiO₂ by sol–gel, enhanced with surface bound silver nanoparticle islands. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11854–11861. <https://doi.org/10.1039/C1JM11557J>
- Elango, G., Kumaran, S. M., Kumar, S. S., Muthuraja, S., & Roopan, S. M. (2015). Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 176–180. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2015.03.033>

- Etacheri, V., Michlits, G., Seery, M. K., Hinder, S. J., & Pillai, S. C. (2013). A highly efficient TiO₂-xCx nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(5), 1663–1672.
https://doi.org/10.1021/AM302676A/SUPPL_FILE/AM302676A_SI_001.PDF
- Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 2–14. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2015.07.052>
- Fang, X., Zhai, T., Gautam, U. K., Li, L., Wu, L., Bando, Y., & Golberg, D. (2011). ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Progress in Materials Science*, 56(2), 175–287. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2010.10.001>
- Fernandez-Ibanez, P., McMichael, S., Rioja Cabanillas, A., Alkharabsheh, S., Tolosana Moranchel, A., & Byrne, J. A. (2021). New trends on photoelectrocatalysis (PEC): nanomaterials, wastewater treatment and hydrogen generation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 34, 100725. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100725>
- Fisher, M. B., Keane, D. A., Fernández-Ibáñez, P., Colreavy, J., Hinder, S. J., McGuigan, K. G., & Pillai, S. C. (2013). Nitrogen and copper doped solar light active TiO₂ photocatalysts for water decontamination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130–131, 8–13. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.10.013>
- Fisher, V., Gandini, D., Laufer, S., Blank, E., & Comninellis, C. (1998). Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 44(2–3), 521–524. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00116-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00116-9)
- Franciscon, E., Zille, A., Fantinatti-Garboggini, F., Silva, I. S., Cavaco-Paulo, A., & Durrant, L. R. (2009). Microaerophilic–aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Klebsiella* sp. strain VN-31. *Process Biochemistry*, 44(4), 446–452.
<https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2008.12.009>
- Ganapathy, M., & Alagan, V. (2024). Heterojunction Perovskites for Hydrogen Production via Photocatalytic Water Splitting. *Green Energy and Technology, Part F2928*, 285–298. https://doi.org/10.1007/978-981-97-1939-6_9

- Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A., & Pillai, S. C. (2018). Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 51–75.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.11.018>
- Gao, E., Wang, W., Shang, M., & Xu, J. (2011). Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(7), 2887–2893. <https://doi.org/10.1039/C0CP01749C>
- Gao, X., Zhang, Y., Dai, Y., & Fu, F. (2016). High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions. *Journal of Solid State Chemistry*, 239, 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.001>
- Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2019). Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 170. <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>
- Gaw, S., Thomas, K. V., & Hutchinson, T. H. (2014). Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656).
<https://doi.org/10.1098/RSTB.2013.0572>
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2007.12.003>
- George, R., Bahadur, N., Singh, N., Singh, R., Verma, A., & Shukla, A. K. (2016). Environmentally Benign TiO₂ Nanomaterials for Removal of Heavy Metal Ions with Interfering Ions Present in Tap Water. *Materials Today: Proceedings*, 3(2), 162–166. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2016.01.051>
- Gharbani, P., & Mehrizad, A. (2022). Preparation and characterization of graphitic carbon nitrides/polyvinylidene fluoride adsorptive membrane modified with chitosan for Rhodamine B dye removal from water: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Carbohydrate Polymers*, 277, 118860.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118860>

- Ghosh, R., Ray, D. P., Chakraborty, S., Majumdar, K., & Reddy, D. (2015). *Pesticides in environment and their management strategies*.
- Gilles, M., Brun, E., & Sicard-Roselli, C. (2018). Quantification of hydroxyl radicals and solvated electrons produced by irradiated gold nanoparticles suggests a crucial role of interfacial water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 525, 31–38.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.04.017>
- Glaze, W. H. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*, 21(3), 224–230.
https://doi.org/10.1021/ES00157A001/ASSET/ES00157A001.FP.PNG_V03
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (2008). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01919518708552148*, 9(4), 335–352.
<https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ((•)OH). *Chemical Reviews*, 115(24), 13051–13092.
<https://doi.org/10.1021/CR500310B>
- Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., & Ledakowicz, S. (2017). Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. *Chemical Engineering Journal*, 310, 437–456. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.05.014>
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of Water and Waste Water*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527628926>
- Grung, M., Lin, Y., Zhang, H., Steen, A. O., Huang, J., Zhang, G., & Larssen, T. (2015). Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China — A review. *Environment International*, 81, 87–97.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2015.04.013>
- Hamdaoui, O. (2011). Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. *Desalination*, 271(1–3), 279–286.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.043>
- Hamza, M. A., Abd El-Rahman, S. A., & Abou-Gamra, Z. M. (2022). Facile one-pot solid-state fabrication of a novel binary nanocomposite of commercial ZnO and commercial

- PbCrO₄ with enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. *Optical Materials*, 124, 111987. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.111987>
- Harish, S., Bharathi, P., Prasad, P., Ramesh, R., Ponnusamy, S., Shimomura, M., Archana, J., & Navaneethan, M. (2021). Interface enriched highly interlaced layered MoS₂/NiS₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of rhodamine B dye. *RSC Advances*, 11(31), 19283–19293. <https://doi.org/10.1039/D1RA01941D>
- Hassaan, M. A., & Nembr, A. El. (2017). Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *Http://Www.Sciencepublishinggroup.Com*, 1(3), 64. <https://doi.org/10.11648/J.AJESE.20170103.11>
- Hassan, M. M., & Carr, C. M. (2018). A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, 209, 201–219. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.06.043>
- Hidaka, H., Kurihara, T., & Serpone, N. (2010). Photo-assisted Mineralization of the Agrochemical Pesticides Oxamyl and Methomyl and the Herbicides Diphenamid and Asulam. 321–344. https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0_14
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69–96. https://doi.org/10.1021/CR00033A004/ASSET/CR00033A004.FP.PNG_V03
- Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2013). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science and Technology*, 47(2), 661–677. <https://doi.org/10.1021/ES3030148>
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts 2013, Vol. 3, Pages 189-218*, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/CATAL3010189>

- Ida, S., Wilson, P., Neppolian, B., Sathish, M., Mahammed Shaheer, A. R., & Ravi, P. (2020). Tuning the type of nitrogen on N-RGO supported on N-TiO₂ under ultrasonication/hydrothermal treatment for efficient hydrogen evolution – A mechanistic overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, *64*, 104866. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2019.104866>
- Ikai, H., Nakamura, K., Shirato, M., Kanno, T., Iwasawa, A., Sasaki, K., Niwano, Y., & Kohno, M. (2010). Photolysis of Hydrogen Peroxide, an Effective Disinfection System via Hydroxyl Radical Formation. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, *54*(12), 5086. <https://doi.org/10.1128/AAC.00751-10>
- Imam, S. S., & Babamale, H. F. (2020). A Short Review on the Removal of Rhodamine B Dye Using Agricultural Waste-Based Adsorbents. *Asian Journal of Chemical Sciences*, *7*(1), 25–37. <https://doi.org/10.9734/AJOCS/2020/V7I119013>
- Imran, M., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz, M. W., & Arshad, M. (2015). Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *14*(1), 73–92. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9344-4>
- Ince, N. H., & Gönenc, D. T. (1997). Treatability of a textile azo dye by uv/h₂o₂. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *18*(2), 179–185. <https://doi.org/10.1080/09593330.1997.9618484>
- Ismail, M., Khan, M. I., Khan, S. B., Akhtar, K., Khan, A., & Asiri, A. M. (2018). Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.030>
- Jones, C. W. (1999). Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. <https://doi.org/10.1039/9781847550132>
- Kamat, P. V. (2010). Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*(2), 520–527. https://doi.org/10.1021/JZ900265J/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZ-2009-00265J_0001.GIF

- Kapoor, R. T., Danish, M., Singh, R. S., Rafatullah, M., & Abdul, A. K. (2021). Exploiting microbial biomass in treating azo dyes contaminated wastewater: Mechanism of degradation and factors affecting microbial efficiency. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102255. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102255>
- Karimi-Maleh, H., Kumar, B. G., Rajendran, S., Qin, J., Vadivel, S., Durgalakshmi, D., Gracia, F., Soto-Moscoco, M., Orooji, Y., & Karimi, F. (2020). Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration. *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113588. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.113588>
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.06.060>
- Kay, P., Hughes, S. R., Ault, J. R., Ashcroft, A. E., & Brown, L. E. (2017). Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent, combined sewer overflows and receiving waters. *Environmental Pollution*, 220, 1447–1455. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2016.10.087>
- Keane, D. A., McGuigan, K. G., Ibáñez, P. F., Polo-López, M. I., Byrne, J. A., Dunlop, P. S. M., O'Shea, K., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2014). Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catalysis Science & Technology*, 4(5), 1211–1226. <https://doi.org/10.1039/C4CY00006D>
- Keerthana, S. P., Yuvakkumar, R., Kumar, P. S., Ravi, G., & Velauthapillai, D. (2021). Rare earth metal (Sm) doped zinc ferrite (ZnFe₂O₄) for improved photocatalytic elimination of toxic dye from aquatic system. *Environmental Research*, 197, 111047. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111047>
- Khan, J. A., Sayed, M., Khan, S., Shah, N. S., Dionysiou, D. D., & Boczkaj, G. (2020). Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. In *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater* (pp. 299–365). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00009-2>
- Khan, M. M., Ansari, S. A., Pradhan, D., Ansari, M. O., Han, D. H., Lee, J., & Cho, M. H. (2013). Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3), 637–644. <https://doi.org/10.1039/C3TA14052K>

- Khan, S., & Malik, A. (2018). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4446–4458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0783-7>
- Khuntia, S., Majumder, S. K., & Ghosh, P. (2015). Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles. *Chemical Engineering Research and Design*, 98, 231–239. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2015.04.003>
- Klaus Hunger. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. [https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=uAzS4Hk2TgwC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Hunger,+K.+\(2003\).+Industrial+dyes:+Chemistry,+properties+and+ap+lications.+Weinheim:+Wiley-VCH&ots=e6DpGIS5HZ&sig=p6pyD4QGfFALN8GXa_zq3UARFbk#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=uAzS4Hk2TgwC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Hunger,+K.+(2003).+Industrial+dyes:+Chemistry,+properties+and+ap+lications.+Weinheim:+Wiley-VCH&ots=e6DpGIS5HZ&sig=p6pyD4QGfFALN8GXa_zq3UARFbk#v=onepage&q&f=false)
- Kornbrust, D., & Barfknecht, T. (1985). Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays. *Environmental Mutagenesis*, 7(1), 101–120. <https://doi.org/10.1002/EM.2860070106>
- Kumar, E., & Holt, W. V. (2014). *Impacts of Endocrine Disrupting Chemicals on Reproduction in Wildlife*. 55–70. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0820-2_4
- Kumar, S. G., & Rao, K. S. R. K. (2017). Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Applied Surface Science*, 391, 124–148. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.07.081>
- Kumari, H., Sonia, Suman, Ranga, R., Chahal, S., Devi, S., Sharma, S., Kumar, S., Kumar, P., Kumar, S., Kumar, A., & Parmar, R. (2023). A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water, Air, & Soil Pollution* 2023 234:6, 234(6), 1–46. <https://doi.org/10.1007/S11270-023-06359-9>
- Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., & Marino, A. (2004). Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 501(1), 79–88. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2003.09.020>

- Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORI.2019.09.001>
- Li, B., & Cao, H. (2011). ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3346–3349.
<https://doi.org/10.1039/C0JM03253K/>
- Li, Q., Guo, B., Yu, J., Ran, J., Zhang, B., Yan, H., & Gong, J. R. (2011). Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 133(28), 10878–10884.
https://doi.org/10.1021/JA2025454/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA-2011-025454_0012.GIF
- Li, X., Xie, J., Jiang, C., Yu, J., & Zhang, P. (2018). Review on design and evaluation of environmental photocatalysts. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 12(5). <https://doi.org/10.1007/S11783-018-1076-1>
- Liang, Y., Wang, H., Casalongue, H. S., Chen, Z., & Dai, H. (2010). TiO₂ Nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Research*, 3(10), 701–705. <https://doi.org/10.1007/S12274-010-0033-5/METRICS>
- Lim, S. L., Chu, W. L., & Phang, S. M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101(19), 7314–7322.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2010.04.092>
- Litter, M. I. (2017). Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6, 150–158. <https://doi.org/10.1016/J.COGSC.2017.04.002>
- Liu, H., Lu, J., Teoh, H. F., Li, D., Feng, Y. P., Tang, S. H., Sow, C. H., & Zhang, X. (2012). Defect engineering in CdS_xSe_{1-x} nanobelts: An insight into carrier relaxation dynamics via optical pump-terahertz probe spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(49), 26036–26042.
https://doi.org/10.1021/JP307864D/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2012-07864D_0007.GIF

- Liu, J., Wang, P., Qu, W., Li, H., Shi, L., & Zhang, D. (2019). Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257, 117880.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.117880>
- Maciej Serda, Becker, F. G., Cleary, M., Team, R. M., Holtermann, H., The, D., Agenda, N., Science, P., Sk, S. K., Hinnebusch, R., Hinnebusch A, R., Rabinovich, I., Olmert, Y., Uld, D. Q. G. L. Q., Ri, W. K. H. U., Lq, V., Frxqw, W. K. H., Zklfk, E., Edvhg, L. V, ... ح. فاطمی. (2013). Synteza i aktywność biologiczna nowych analogów tiosemikarbazonowych chelatorów żelaza. *Uniwersytet Śląski*, 7(1), 343–354.
<https://doi.org/10.2/JQUERY.MIN.JS>
- Mahamuni, N. N., & Adewuyi, Y. G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(6), 990–1003.
<https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2009.09.005>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2009.06.018>
- Manavi, N., Kazemi, A. S., & Bonakdarpour, B. (2017). The development of aerobic granules from conventional activated sludge under anaerobic-aerobic cycles and their adaptation for treatment of dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 312, 375–384. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.155>
- Mandal, S. (2018). Reaction Rate Constants of Hydroxyl Radicals with Micropollutants and Their Significance in Advanced Oxidation Processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 21(1), 178–195. <https://doi.org/10.26802/JAOTS.2017.0075>
- Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, Ch. (2003). Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), D79.
<https://doi.org/10.1149/1.1553790/XML>
- Marti, E., Variatza, E., & Balcazar, J. L. (2014). The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance. *Trends in Microbiology*, 22(1), 36–41.

<https://doi.org/10.1016/J.TIM.2013.11.001/ASSET/AA23D66E-4AA3-47BA-8487-0D206EB07D24/MAIN.ASSETS/GR1.JPG>

Mas-Ballesté, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20–30.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>

McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M., & Byrne, J. A. (2006). The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182(1), 43–51.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2006.01.010>

Mehandia, S., Sharma, S. C., & Arya, S. K. (2020). Immobilization of laccase on chitosan-clay composite beads to improve its catalytic efficiency to degrade industrial dyes. *Materials Today Communications*, 25, 101513.
<https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101513>

Michael C. Newman. (2015). *Fundamentals of Ecotoxicology*.
[https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=sg_SBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Newman,+M.+C.+\(2015\).+Fundamentals+of+ecotoxicology:+The+science+of+pollution.+Boca+Raton:+CRC+Press.&ots=B43_kFUIRx&sig=EwJfRmow8U8f2UrOpOL08pbTiiQ#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=sg_SBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Newman,+M.+C.+(2015).+Fundamentals+of+ecotoxicology:+The+science+of+pollution.+Boca+Raton:+CRC+Press.&ots=B43_kFUIRx&sig=EwJfRmow8U8f2UrOpOL08pbTiiQ#v=onepage&q&f=false)

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131.
<https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.042>

Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1–35.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)

Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J. M., Malato, S., & Maldonado, M. I. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(3–4), 294–301.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.01.030>

- Mitoraj, D., Lamdab, U., Kangwansupamonkon, W., Pacia, M., Macyk, W., Wetchakun, N., & Beranek, R. (2018). Revisiting the problem of using methylene blue as a model pollutant in photocatalysis: The case of InVO₄/BiVO₄ composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 366, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.02.023>
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2002). Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chemistry of Materials*, 14(6), 2812–2816. <https://doi.org/10.1021/CM020076P>
- Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials. *Chemical Reviews*, 116(10), 5987–6041. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00603/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2015-00603F_0033.GIF
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.08.037>
- Motahari, F., Mozdianfard, M. R., & Salavati-Niasari, M. (2015). Synthesis and adsorption studies of NiO nanoparticles in the presence of H₂acacen ligand, for removing Rhodamine B in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 282–292. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2014.06.006>
- Mrowetz, M., Balcerski, W., Colussi, A. J., & Hoffmann, M. R. (2004). Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(45), 17269–17273. <https://doi.org/10.1021/JP0467090>
- Muthu, S. S., & Li, Y. (2014). *Assessment of Environmental Impact by Grocery Shopping Bags*. <https://doi.org/10.1007/978-981-4560-20-7>
- Nabi, G., Kamran, M. A., Alharbi, T., Rafique, M., Tahir, M. B., Hussain, S., Khalid, N. R., Iqbal, T., Shakil, M., & Cao, C. (2020). Gallium vacancies role in hydrogen storage of single-crystalline GaN hexagonal micro-sheets. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4731–4742. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.12.042>

- Nakada, N., Hanamoto, S., Jürgens, M. D., Johnson, A. C., Bowes, M. J., & Tanaka, H. (2017). Assessing the population equivalent and performance of wastewater treatment through the ratios of pharmaceuticals and personal care products present in a river basin: Application to the River Thames basin, UK. *Science of The Total Environment*, 575, 1100–1108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.180>
- Ng, Y. H., Iwase, A., Kudo, A., & Amal, R. (2010). Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(17), 2607–2612. https://doi.org/10.1021/JZ100978U/SUPPL_FILE/JZ100978U_SI_001.PDF
- Nguyen, L. T. T., Vo, D.-V. N., Nguyen, L. T. H., Duong, A. T. T., Nguyen, H. Q., Chu, N. M., Nguyen, D. T. C., & Tran, T. Van. (2022). Synthesis, characterization, and application of ZnFe ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible-light illumination. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102130. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102130>
- Noman, E., Al-Gheethi, A. A., Talip, B., Mohamed, R., & Kassim, A. H. (2020). Mycoremediation of Remazol Brilliant Blue R in greywater by a novel local strain of *Aspergillus iizukae* 605EAN: optimisation and mechanism study. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(14), 1650–1668. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1657852>
- Oelgemöller, M., & Hoffmann, N. (2016). Studies in organic and physical photochemistry – an interdisciplinary approach. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14(31), 7392–7442. <https://doi.org/10.1039/C6OB00842A>
- Ohko, Y., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1997). Kinetics of Photocatalytic Reactions under Extremely Low-Intensity UV Illumination on Titanium Dioxide Thin Films. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(43), 8057–8062. <https://doi.org/10.1021/JP972002K>
- Orimolade, B. O., Idris, A. O., Feleni, U., & Mamba, B. (2021). Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi₂WO₆ mediated photocatalysis – A comprehensive review. *Environmental Pollution*, 289, 117891. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117891>
- Orts, F., del Río, A. I., Molina, J., Bonastre, J., & Cases, F. (2018). Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry, 808, 387–394.

<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2017.06.051>

Padma S Vankar. (2016). *Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications (Extraction of Dyestuff)*.

[https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=ygXhDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA410&dq=Vankar,+P.+S.+\(2016\).+Handbook+on+natural+dyes+for+industrial+applications:+Extraction+of+dyestuff+from+flowers,+leaves,+vegetables.+Delhi:+Niir+Project+Consultancy+Services.&ots=uhYjKK02zE&sig=mAjKT71dTBAX1D34XC5NTRY0_Mc#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=ygXhDAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA410&dq=Vankar,+P.+S.+(2016).+Handbook+on+natural+dyes+for+industrial+applications:+Extraction+of+dyestuff+from+flowers,+leaves,+vegetables.+Delhi:+Niir+Project+Consultancy+Services.&ots=uhYjKK02zE&sig=mAjKT71dTBAX1D34XC5NTRY0_Mc#v=onepage&q&f=false)

Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569.

https://doi.org/10.1021/CR9001319/ASSET/CR9001319.FP.PNG_V03

Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 2009 4:4, 4(4), 217–224. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>

Patel, S. G., Yadav, N. R., & Patel, S. K. (2013). Evaluation of Degradation Characteristics of Reactive Dyes by UV/Fenton, UV/Fenton/Activated Charcoal, and UV/Fenton/TiO₂ Processes: A Comparative Study. *Separation Science and Technology*, 48(12), 1788–1800. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.756035>

Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.05.036>

Pena, M. E., Korfiatis, G. P., Patel, M., Lippincott, L., & Meng, X. (2005). Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research*, 39(11), 2327–2337. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2005.04.006>

Periyasamy, A. P. (2024). Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability (Switzerland)*, 16(2), 495. <https://doi.org/10.3390/SU16020495/S1>

- Perret, A., Haenni, W., Skinner, N., Tang, X. M., Gandini, D., Comminellis, C., Correa, B., & Foti, G. (1999). Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. *Diamond and Related Materials*, 8(2–5), 820–823. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(98\)00280-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00280-5)
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3–27. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2014.08.053>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006a). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006b). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pino, E., & Encinas, M. V. (2012). Photocatalytic degradation of chlorophenols on TiO₂-325mesh and TiO₂-P25. An extended kinetic study of photodegradation under competitive conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 242, 20–27. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2012.05.019>
- Pinotti, A., Bevilacqua, A., & Zaritzky, N. (1997). Optimization of the flocculation stage in a model system of a food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte. *Journal of Food Engineering*, 32(1), 69–81. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(97\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(97)00003-4)
- Piskunov, S., Heifets, E., Eglitis, R. I., & Borstel, G. (2004). Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational Materials Science*, 29(2), 165–178. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2003.08.036>
- Pokharna, S., & Shrivastava, R. (2013). Photocatalytic Treatment of Textile Industry Effluent Using Titanium Oxide. *International Journal of Recent Research and Review*, VI(2).

- Qi, K., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2017). Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 792–820. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.08.142>
- Qin, C., Yang, S., Sun, C., Zhan, M., Wang, R., Cai, H., & Zhou, J. (2010). Investigation of the effects of humic acid and H₂O₂ on the photocatalytic degradation of atrazine assisted by microwave. *Frontiers of Environmental Science and Engineering in China*, 4(3), 321–328. <https://doi.org/10.1007/S11783-010-0238-6/METRICS>
- R M Christie. (2007). *Environmental Aspects of Textile Dyeing*. [https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=C-2iAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Christie,+R.+M.+\(2007\).+Environmental+aspects+of+textile+dyeing.+Elsevier&ots=nxGU2M3JKy&sig=MgCy2rp2G1bbas7OqpJKk9M3QnU#v=onepage&q=Christie%2C%20R.%20M.%20\(2007\).%20Environmental%20aspects%20of%20textile%20dyeing.%20Elsevier&f=false](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=C-2iAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Christie,+R.+M.+(2007).+Environmental+aspects+of+textile+dyeing.+Elsevier&ots=nxGU2M3JKy&sig=MgCy2rp2G1bbas7OqpJKk9M3QnU#v=onepage&q=Christie%2C%20R.%20M.%20(2007).%20Environmental%20aspects%20of%20textile%20dyeing.%20Elsevier&f=false)
- Rachna, Rani, M., & Shanker, U. (2021). Synergistic effects of zinc oxide coupled copper hexacyanoferrate nanocomposite: Robust visible-light driven dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 584, 67–79. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.09.079>
- Rafique, M., Shafiq, F., Ali Gillani, S. S., Shakil, M., Tahir, M. B., & Sadaf, I. (2020). Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using *Citrofortunella microcarpa* leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater. *Optik*, 208, 164053. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2019.164053>
- Rahimi, R., Pordel, S., & Rabbani, M. (2016). Synthesis of Bi₂WO₆ nanoplates using oleic acid as a green capping agent and its application for thiols oxidation. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(2), 191–196. <https://doi.org/10.1007/S40097-016-0195-0/TABLES/3>
- Rajasimman, M., Babu, S. V., & Rajamohan, N. (2017). Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor – Start-up, parameter optimization and performance analysis. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72, 171–181. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2017.01.027>

Rajkumar, D., & Kim, J. G. (2006). Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 203–212.

<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.11.096>

Revilla Pacheco, C. A. (2022). *Síntesis y caracterización del catalizador oxiclورو de hierro (FeOCl) en procesos de oxidación avanzada y su aplicación en la degradación del colorante rodamina B.*

<https://repositorio.ucsm.edu.pe/handle/20.500.12920/12081>

Reza, K. M., Kurny, A., & Gulshan, F. (2015). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science* 2015 7:4, 7(4), 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/S13201-015-0367-Y>

Richardson, S. D., Willson, C. S., & Rusch, K. A. (2004). Use of Rhodamine Water Tracer in the Marshland Upwelling System. *Groundwater*, 42(5), 678–688.

<https://doi.org/10.1111/J.1745-6584.2004.TB02722.X>

Rochat, J., Demenge, P., & Rerat, J. C. (1978). [Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B]. *Toxicological European Research. Recherche Europeenne En Toxicologie*, 1(1), 23–26. <https://europemc.org/article/med/741466>

Rodríguez Couto, S. (2009). Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnology Advances*, 27(3), 227–235. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2008.12.001>

Rodríguez Peña, M., Barrera Díaz, C. E., Costillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Montero Guadarrama, I., Molina Mendieta, M., Roa Morales, G., Barrera González, H., Prato Gacia, D., Vásquez Medrano, R., Vedrenne, M., Mendoza Zepeda, A., Hurtado Alva, L., Natividad Rangel, R., Solís Casados, D. A., Escobar Alarcón, L., ... Roa Morales, G. (2020). Procesos de Oxidación avanzada en el tratamiento de agua. *Procesos de Oxidación Avanzada En El Tratamiento de Agua*, 29–41. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/109361>

Roy Choudhury, A. K. (2011). 2 - Dyeing of synthetic fibres A2 - Clark, M. BT - Handbook of Textile and Industrial Dyeing. *Woodhead Publishing Series in Textiles*, 2, 40–128.

https://books.google.com/books/about/Handbook_of_Textile_and_Industrial_Dyein.html?hl=es&id=9iFtAgAAQBAJ

- Sacco, O., Vaiano, V., Han, C., Sannino, D., & Dionysiou, D. D. (2015). Photocatalytic removal of atrazine using N-doped TiO₂ supported on phosphors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 462–474. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.09.062>
- Saha, J., & Kumar Gupta, S. (2018). The production and quantification of hydroxyl radicals at economically feasible tin-chloride modified graphite electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 3991–3998. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.05.049>
- Sahni, M., & Locke, B. R. (2006). Quantification of hydroxyl radicals produced in aqueous phase pulsed electrical discharge reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(17), 5819–5825. <https://doi.org/10.1021/IE0601504>
- Saien, J., & Shahrezaei, F. (2012). Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission. *International Journal of Photoenergy*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/703074>
- Sandhya, S. (2010). *Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase* (pp. 39–57). https://doi.org/10.1007/698_2009_43
- Semeraro, P., Rizzi, V., Fini, P., Matera, S., Cosma, P., Franco, E., García, R., Ferrándiz, M., Núñez, E., Gabaldón, J. A., Fortea, I., Pérez, E., & Ferrándiz, M. (2015). Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. *Dyes and Pigments*, 119, 84–94. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2015.03.012>
- Setiadi, T., Andriani, Y., & Erlania, M. (2003). TEXTILE WASTEWATER TREATMENT BY A COMBINATION OF ANAEROBIC AND AEROBIC PROCESSES: FROM LABORATORY TO INDUSTRIAL SCALE.
- Shaham-Waldmann, N., & Paz, Y. (2016). Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 72–80. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2015.06.068>
- Shaheen, K., Suo, H., Arshad, T., Shah, Z., Khan, S. A., Khan, S. B., Khan, M. N., Liu, M., Ma, L., Cui, J., Ji, Y. T., & Wang, Y. (2020). Metal oxides nanomaterials for the photocatalytic mineralization of toxic water wastes under solar light illumination.

Journal of Water Process Engineering, 34, 101138.

<https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2020.101138>

- Shanmuganathan, R., LewisOscar, F., Shanmugam, S., Thajuddin, N., Alharbi, S. A., Alharbi, N. S., Brindhadevi, K., & Pugazhendhi, A. (2020). Core/shell nanoparticles: Synthesis, investigation of antimicrobial potential and photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 202, 111729. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOBIO.2019.111729>
- Shon, H. K., Vigneswaran, S., & Snyder, S. A. (2006). Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(4), 327–374. <https://doi.org/10.1080/10643380600580011>
- Singh, K., Harish, S., Kristy, A. P., Shivani, V., Archana, J., Navaneethan, M., Shimomura, M., & Hayakawa, Y. (2018). Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 449, 755–763. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.01.279>
- Singh, S., Kumar, A., & Gupta, H. (2020). Activated banana peel carbon: a potential adsorbent for Rhodamine B decontamination from aqueous system. *Applied Water Science*, 10(8), 185. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01274-4>
- Sivakumar, V., Anna, J. L., Vijayeeswarri, J., & Swaminathan, G. (2009). Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(6), 782–789. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2009.03.009>
- Solarchem Environmental Systems. (1994). *The UV/Oxidation Handbook*.
- Som, I., Roy, M., & Saha, R. (2020). Advances in Nanomaterial-based Water Treatment Approaches for Photocatalytic Degradation of Water Pollutants. *ChemCatChem*, 12(13), 3409–3433. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201902081>
- Sopaj, F., Rodrigo, M. A., Oturan, N., Podvorica, F. I., Pinson, J., & Oturan, M. A. (2015). Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 262, 286–294. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.09.100>

Sornalingam, K., McDonagh, A., & Zhou, J. L. (2016). Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. *Science of The Total Environment*, 550, 209–224.

<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2016.01.086>

Sun, H., Cao, L., & Lu, L. (2011). Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Research*, 4(6), 550–562.

<https://doi.org/10.1007/S12274-011-0111-3/METRICS>

Tahir, M. B., Rafique, M., Isa Khan, M., Majid, A., Nazar, F., Sagir, M., Gilani, S., Farooq, M., & Ahmed, A. (2018). Enhanced photocatalytic hydrogen energy production of g-C₃N₄-WO₃ composites under visible light irradiation.

International Journal of Energy Research, 42(15), 4667–4673.

<https://doi.org/10.1002/ER.4208>

Tahir, M. B., Tufail, S., Ahmad, A., Rafique, M., Iqbal, T., Abrar, M., Nawaz, T., Khan, M. Y., & Ijaz, M. (2019). Semiconductor nanomaterials for the detoxification of dyes in real wastewater under visible-light photocatalysis.

<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1686494>, 101(12), 1735–1749.

<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1686494>

Tang, W. (2003). *Physicochemical treatment of hazardous wastes*.

<https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=0pWGmybyyH4C&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tang+WZ.+Physicochemical+treatment+of+hazardous+wastes.+CRC%0D%0APress%3B+2003&ots=QXFgwx7uma&sig=DaSjT0xKmSghgmghXFmrJAh-5Us>

Tchobanoglous, G., Franklin, L. M., Burton, E., & Stensel, H. (2011). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse (Fourth Edition)*.

Truong, T. T., Pham, T. T., Truong, T. T. T., & Pham, T. D. (2022). Synthesis, characterization of novel ZnO/CuO nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(15), 22576–22588. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17106-0>

- Tunc Dede, O., Aksu, Z., & Rehorek, A. (2019). Sonochemical Degradation of C.I. Reactive Orange 107. *Environmental Engineering Science*, 36(2), 158–171. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0076>
- Turhan, K., & Ozturkcan, S. A. (2013). Decolorization and Degradation of Reactive Dye in Aqueous Solution by Ozonation in a Semi-batch Bubble Column Reactor. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1), 1353. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1353-8>
- Üner, O., Geçgel, Ü., Kolancılar, H., & Bayrak, Y. (2017). Adsorptive Removal of Rhodamine B with Activated Carbon Obtained from Okra Wastes. *Chemical Engineering Communications*, 204(7), 772–783. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1319361>
- Vaiano, V., Matarangolo, M., Murcia, J. J., Rojas, H., Navío, J. A., & Hidalgo, M. C. (2018). Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 197–206. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.11.075>
- Wang, B., Wei, K., Mo, X., Hu, J., He, G., Wang, Y., Li, W., & He, Q. (2019). Improvement in Recycling Times and Photodegradation Efficiency of Core-Shell Structured Fe₃O₄@C-TiO₂ Composites by pH Adjustment. *ES Materials and Manufacturing*, 4, 51–57. <https://doi.org/10.30919/ESMM5F215>
- Wang, D. M. (2016). Environmental protection in clothing industry. *Sustainable Development*, 729–735. https://doi.org/10.1142/9789814749916_0076
- Wang, X., Guo, Y., Jia, Z., Ma, H., Liu, C., Liu, Z., Shi, Q., Ren, B., Li, L., Zhang, X., & Hu, Y. (2021). Fabrication of graphene oxide/polydopamine adsorptive membrane by stepwise in-situ growth for removal of rhodamine B from water. *Desalination*, 516, 115220. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115220>
- Wang, X., Mao, H., Huang, W., Guan, W., Zou, X., Pan, J., & Yan, Y. (2011). Preparation of magnetic imprinted polymer particles via microwave heating initiated polymerization for selective enrichment of 2-amino-4-nitrophenol from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 178, 85–92. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.10.015>
- Wang, Y., Duan, J., Li, W., Beecham, S., & Mulcahy, D. (2016). Aqueous arsenite removal by simultaneous ultraviolet photocatalytic oxidation-coagulation of titanium

- sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 303, 162–170.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.10.021>
- Wang, Y., Li, X., Lu, G., Chen, G., & Chen, Y. (2008). Synthesis and photo-catalytic degradation property of nanostructured-ZnO with different morphology. *Materials Letters*, 62(15), 2359–2362. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2007.12.019>
- Welter, N., Leichtweis, J., Silvestri, S., Sánchez, P. I. Z., Mejía, A. C. C., & Carissimi, E. (2022). Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe₂O₄ for photo-Fenton degradation of Rhodamine B. *Journal of Alloys and Compounds*, 901, 163758.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163758>
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied Surface Science*, 391, 72–123. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.07.030>
- Wongaree, M., Chiarakorn, S., & Chuangchote, S. (2015). Photocatalytic Improvement under Visible Light in TiO₂ Nanoparticles by Carbon Nanotube Incorporation. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
<https://doi.org/10.1155/2015/689306>
- Wu, C., Maurer, C., Wang, Y., Xue, S., & Davis, D. L. (1999). Water pollution and human health in China. *Environmental Health Perspectives*, 107(4), 251.
<https://doi.org/10.1289/EHP.99107251>
- Wu, P., Xie, R., Imlay, K., & Shang, J. K. (2010). Visible-light-induced bactericidal activity of titanium dioxide codoped with nitrogen and silver. *Environmental Science and Technology*, 44(18), 6992–6997.
https://doi.org/10.1021/ES101343C/SUPPL_FILE/ES101343C_SI_001.PDF
- Xia, Q., Yu, X., Zhao, H., Wang, S., Wang, H., Guo, Z., & Xing, H. (2017). Syntheses of Novel Lanthanide Metal-Organic Frameworks for Highly Efficient Visible-Light-Driven Dye Degradation. *Crystal Growth and Design*, 17(8), 4189–4195.
https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.7B00504/SUPPL_FILE/CG7B00504_SI_001.PDF
- Xiong, Y., Yao, S., Irran, E., & Driess, M. (2011). From a Stable Silanone Complex to Isolable, Donor-Supported Silicoxonium Halides [LSi(dmap)OSiMe₃]+X⁻. *Chemistry – A European Journal*, 17(40), 11274–11279. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201101610>

- Xu, H., Guo, H., Chai, C., Li, N., Lin, X., & Xu, W. (2022). Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B. *Chemosphere*, 286, 131936.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131936>
- Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., & Zhu, Y. (2011). Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4), 382–387.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.10.007>
- Yadav, H. M., Otari, S. V., Koli, V. B., Mali, S. S., Hong, C. K., Pawar, S. H., & Delekar, S. D. (2014). Preparation and characterization of copper-doped anatase TiO₂ nanoparticles with visible light photocatalytic antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 280, 32–38.
<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2014.02.006>
- Yahia, I. S., Rammah, Y. S., & Khaled, K. F. (2013). Fabrication of an electrochemical cell based on Rhodamine B Dye for low power applications. *J. Mater. Environ. Sci*, 4(3), 442–447.
- Yamagami, A., Kawano, K., Futaki, S., Kuramochi, K., & Tsubaki, K. (2017). Syntheses and properties of second-generation V-shaped xanthene dyes with piperidino groups. *Tetrahedron*, 73(50), 7061–7066.
<https://doi.org/10.1016/J.TET.2017.10.064>
- Yan, X., & Li, L. S. (2011). Solution-chemistry approach to graphene nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3295–3300.
<https://doi.org/10.1039/C0JM02827D>
- Yan, Z., Gong, W., Chen, Y., Duan, D., Li, J., Wang, W., & Wang, J. (2014). Visible-light degradation of dyes and phenols over mesoporous titania prepared by using anthocyanin from red radish as template. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
<https://doi.org/10.1155/2014/968298>
- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193–1226.
<https://doi.org/10.1007/S13762-018-2130-Z/TABLES/7>

- Yoo, D. H., Cuong, T. V., Pham, V. H., Chung, J. S., Khoa, N. T., Kim, E. J., & Hahn, S. H. (2011). Enhanced photocatalytic activity of graphene oxide decorated on TiO₂ films under UV and visible irradiation. *Current Applied Physics*, 11(3), 805–808. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2010.11.077>
- Yoon, S. H., & Lee, J. H. (2005). Oxidation Mechanism of As(III) in the UV/TiO₂ System: Evidence for a Direct Hole Oxidation Mechanism. *Environmental Science and Technology*, 39(24), 9695–9701. <https://doi.org/10.1021/ES051148R>
- Yu, J. C., Ho, W., Yu, J., Yip, H., Po, K. W., & Zhao, J. (2005). Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. *Environmental Science and Technology*, 39(4), 1175–1179. <https://doi.org/10.1021/ES035374H>
- Yusuf, T. L., Orimolade, B. O., Masekela, D., Mamba, B., & Mabuba, N. (2022). The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review. *RSC Advances*, 12(40), 26176–26191. <https://doi.org/10.1039/D2RA04236C>
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., & Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101504. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101504>
- Zavala, F. (2020). Procesos de Oxidación avanzada en el tratamiento de agua. *Universidad Autónoma Del Estado de México*. https://www.academia.edu/100070730/Procesos_de_Oxidaci%C3%B3n_avanzada_en_el_tratamiento_de_agua
- Zhang, B., Li, X., Ma, Y., Jiang, T., Zhu, Y., & Ren, H. (2022). Visible-light photoelectrocatalysis/H₂O₂ synergistic degradation of organic pollutants by a magnetic Fe₃O₄@SiO₂@mesoporous TiO₂ catalyst-loaded photoelectrode. *RSC Advances*, 12(47), 30577–30587. <https://doi.org/10.1039/D2RA05183D>
- Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., & Li, J. (2010). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, 4(1), 380–386. https://doi.org/10.1021/NN901221K/SUPPL_FILE/NN901221K_SI_001.PDF

- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). *Mechanism of Photocatalysis*. 1–15. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9_1
- Zhang, L. L., Xiong, Z., & Zhao, X. S. (2010). Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with carbon nanotubes for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation. *ACS Nano*, 4(11), 7030–7036. https://doi.org/10.1021/NN102308R/SUPPL_FILE/NN102308R_SI_001.PDF
- Zhang, L., Wang, H., Chen, Z., Wong, P. K., & Liu, J. (2011). Bi₂WO₆ micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1–2), 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.05.008>
- Zhang, Y., & Pan, C. (2011). TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *Journal of Materials Science*, 46(8), 2622–2626. <https://doi.org/10.1007/S10853-010-5116-X/METRICS>
- Zhang, Y., Tang, Z. R., Fu, X., & Xu, Y. J. (2010). TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? *ACS Nano*, 4(12), 7303–7314. https://doi.org/10.1021/NN1024219/SUPPL_FILE/NN1024219_SI_001.PDF
- Zhang, Y., Wang, M., Zhang, X., Qu, Z., Gao, Y., Li, Q., & Yu, X. (2023). Mechanism, indexes, methods, challenges, and perspectives of edible oil oxidation analysis. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(21), 4901–4915. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.2009437>
- Zhou, F., Shi, R., & Zhu, Y. (2011). Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of γ -Bi₂MoO₆ nanoplate by graphene hybridization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 340(1–2), 77–82. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2011.03.012>
- Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., Jiang, X., & Li, C. (2011). Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, 35(2), 353–359. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00623H>
- Zhu, M., Chen, P., & Liu, M. (2011). Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X = Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst. *ACS*

Nano, 5(6), 4529–4536.

https://doi.org/10.1021/NN200088X/SUPPL_FILE/NN200088X_SI_001.PDF



