



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD SALTILLO**

**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS NATURALES Y
ENERGÍA**

**“Degradación de colorantes utilizando radiación solar y
visible mediante fotocatalizadores de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ ”**

T E S I S

Que presenta:

ING. YELENA TEJADA VELÁSQUEZ

Para obtener el grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS
NATURALES Y ENERGÍA**

Directores de Tesis:

**DR. ARTURO ISAÍAS MARTÍNEZ ENRÍQUEZ
DR. CARLOS EDUARDO RODRÍGUEZ GARCÍA**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía de CINVESTAV por haberme otorgado un permiso el uso de sus instalaciones. También agradezco a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Autónoma de Coahuila por proporcionarme equipo y espacio para la experimentación y a CONACYT por la promoción de los programas de divulgación de la ciencia y por haberme otorgado una beca para realizar esta investigación..

Agradezco a los doctores Carlos Eduardo Rodríguez García y Arturo Isaías Martínez Enríquez por su apoyo, dedicación y paciencia, al motivarme con su confianza para darme la oportunidad de asistir a clases y estancias.

Al Dr. Luis Armando Díaz Torres por la confianza de incluirme en el equipo de trabajo del laboratorio de fotocatalisis en el Centro de Investigación en Óptica (CIO) y por compartir sus instalaciones y equipos.

A mis compañeros de laboratorio de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y del CIO por su amistad y apoyo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
ÍNDICE	3
LISTA DE ACRÓNIMOS	5
GLOSARIO DE TÉRMINOS	6
RESUMEN.....	7
1. Introducción.....	9
2. Marco teórico.....	11
2.1. Contaminación en el agua	11
2.2. Contaminación por colorantes.....	11
2.3. Azul de metileno (AM)	12
2.4. Rojo congo	13
2.5. Tratamientos de aguas residuales	13
2.6. Procesos de irradiación: fotólisis y fotocátalisis.....	14
2.7. Procesos de irradiación: fotocátalisis heterogénea	15
2.8. Fotocatálisis bajo irradiación solar	16
3. Antecedentes.....	16
3.1. Óxido de titanio en forma de nanopartículas (TiO ₂ NP)	16
3.2. Fotocatalizadores alternativos	17
3.3. Importancia de la luminiscencia en la fotocátalisis	17
3.4. El níquel (Ni) utilizado para la mejora de la actividad fotocatalítica.....	18
3.5. Características del material SrCe ₂ O ₄	19
3.6. Síntesis por combustión para formación de compuestos.....	20
3.7. Tratamiento térmico	20
4. Justificación.....	20
5. Objetivos	22
5.1. Objetivo General	22
5.2. Objetivos particulares.....	22
6. Metodología Científica.....	23
6.1. Síntesis por combustión de los fotocatalizadores Sr ₂ CeO ₄ (SCO) y Sr ₂ CeO ₄ : xNi (SCONi)	23

6.2. Tratamiento térmico	25
6.3. Caracterización estructural, morfológica y elemental	26
6.4. Caracterización óptica	26
6.5. Caracterización fotocatalítica	28
6.6. Carbono Orgánico Total (COT)	29
7. Resultados y discusión	30
7.1 Síntesis y tratamiento de polvos de SCO y SCONi.....	30
7.2. Difracción de rayos x (DRX)	32
7.3. Microscopia electrónica de barrido	33
7.4. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX).....	35
7.6. Efecto del dopaje de Ni en la luminiscencia de Sr ₂ CeO ₄	40
7.7. Fotocatálisis Solar	41
7.7.1. Pruebas de absorbancia.....	46
7.8. Fotocatálisis con lámpara incandescente	52
7.9. Carbono orgánico total	55
8. Conclusiones	62
9. Referencias bibliográficas	64

LISTA DE ACRÓNIMOS

AM	Azul de Metileno
Band Gap	Brecha Energética
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
COT	Carbono Orgánico Total
DRX	Difracción de Rayos X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
POAs	Procesos de Oxidación Avanzada
RD	Reflectancia Difusa
RC	Rojo Congo
SC	Síntesis por Combustión

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Atmósfera reductora	Entorno que inhibe el proceso de oxidación debido a la ausencia de gases oxidantes como el oxígeno, se caracteriza por ser rico en hidrógeno.
Coloide	Sistema en el que una fase dispersa se encuentra inmersa en una fluida debido al tamaño de sus partículas (entre 1 nm y 1 μ m) [1].
Concentración atómica porcentual	Proporción de un elemento en una mezcla expresado como un porcentaje numérico (% at.)
Cromóforo	Fracción de una molécula responsable del color [2].
Dopaje	Acción de agregar una pequeña cantidad de átomos en una solución sólida para modificar características físicas [3].
Material dopado	Material que intencionalmente ha sido modificado agregando elementos ajenos a los de su estado puro con el fin de mejorar sus propiedades.
Mineralización	Transformación en la que la materia orgánica se degrada en CO ₂ , H ₂ O y compuestos minerales básicos.
Nucleación	Crecimiento de un cristal por incorporación de cuerpos sólidos pequeños a los granos ya formados.
Radiación	Energía emitida por un elemento desde un punto fuente para ser distribuida en un área. Su unidad es W/m ² [2].
Radical	Entidades moleculares que se caracterizan por poseer electrones desapareados lo cual le otorga reactividad [4].

RESUMEN

La presente investigación plantea el desarrollo de un nuevo material fotocatalizador a partir de la modificación, por medio de dopaje con Ni, del material Sr_2CeO_4 . Este material surge como respuesta a la necesidad de contar con materiales alternativos para la remoción de colorantes contenidos en agua residual. Con estas alternativas se busca prescindir de fuentes de energía artificiales y aprovechar las fuentes renovables para activarse (por ejemplo, la energía solar). Esto con la finalidad de mitigar los efectos negativos en el medio ambiente que causa la generación de energías convencionales.

En esta tesis se explora el efecto del dopaje con níquel como una herramienta de mejora de la actividad fotocatalítica de los polvos fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 , obtenidos mediante el método de síntesis por combustión. Este nuevo material, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$, fue estudiado para fotodegradar azul de metileno y rojo congo utilizando radiación solar y artificial. El dopaje (x) de Níquel incorporado en el sistema Sr_2CeO_4 fue en las concentraciones atómicas porcentuales de $x= 0\%$, 1% , 3% y 5% at.. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a las muestras con el fin de obtener la fase cristalina ortorrómbica de Sr_2CeO_4 . Los patrones de DRX mostraron los picos difractados característicos de la fase ortorrómbica del material Sr_2CeO_4 en todas las muestras dopadas con Ni, por lo que se concluyó que el método de obtención de los fotocatalizadores es robusto y confiable. Los análisis de morfología de las muestras indicaron un cambio en la textura de superficie de los fotocatalizadores, se notó que al aumentar el porcentaje de dopaje de Ni se favorece la coalescencia de granos superficiales. Los fotocatalizadores de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ que presentaron mejor desempeño en la evaluación fotocatalítica fueron los de $x= 0.5\%$ at. y 1% at. para la decoloración del AM y RC, respectivamente. Los análisis de actividad fotocatalítica mostraron una decoloración del 100% del AM y del 80% del RC en las soluciones de colorante. Además, por medio de una evaluación de COT y pruebas de absorbancia de las alícuotas indican una degradación de las moléculas de los colorantes del mayor al 30% en un lapso de 90 min para AM y 210 min para RC. Debido a la rápida decoloración de los colorantes AM y RC en soluciones acuosas, los fotocatalizadores de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ son potenciales candidatos para ser utilizados en procesos de limpieza de aguas residuales para el tratamiento de colorantes.

ABSTRACT

The present research proposes the development of a new photocatalyst material from the modification, by means of Ni doping, of the material Sr_2CeO_4 . This material arises as a response to the need for alternative materials for the removal of colorants contained in wastewater. These alternatives seek to dispense with artificial energy sources and take advantage of renewable sources to activate themselves (for example, solar energy). This to mitigate the negative effects on the environment caused by the generation of conventional energy.

This thesis explores the effect of nickel doping as a tool to improve the photocatalytic activity of Sr_2CeO_4 photocatalyst powders, obtained by the combustion synthesis method. This new material, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$, was studied to photodegrade methylene blue and Congo red using solar and artificial radiation. The doping (x) of Nickel incorporated in the Sr_2CeO_4 system was at the percentage atomic concentrations of $x = 0\%$, 1% , 3% and 5% at. Subsequently, a heat treatment was applied to the samples to obtain the orthorhombic crystalline phase of Sr_2CeO_4 . The XRD patterns showed the characteristic diffracted peaks of the orthorhombic phase of the Sr_2CeO_4 material in all Ni-doped samples, for which it was concluded that the method for obtaining photocatalysts is robust and reliable. The morphology analyzes of the samples indicated a change in the surface texture of the photocatalysts, it was noted that increasing the percentage of Ni doping favors the coalescence of surface grains. The $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ photocatalysts that presented the best performance in the photocatalytic evaluation were those of $x = 0.5\%$ at. and 1% at. for discoloration of the AM and RC, respectively. The photocatalytic activity analyzes showed a 100% discoloration of the AM and 80% of the CR in the dye solutions. Furthermore, by means of a TOC evaluation and absorbance tests of the aliquots, they indicate a degradation of the dye molecules of greater than 30% in a period of 90 min for AM and 210 min for RC. Due to the rapid discoloration of AM and RC dyes in aqueous solutions, $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ photocatalysts are potential candidates for use in wastewater cleaning processes for the treatment of dyes.

1. Introducción

El agua se contamina como consecuencia de actividades antropogénicas, entre éstas se encuentra la lixiviación de nitratos en el caso de la industria agrícola. Otra causa son los efluentes líquidos (por ejemplo, colorantes) que desembocan en cuerpos de agua a causa de la industria textil [5]. Algunos de estos compuestos químicos contaminantes son poco biodegradables, representando un reto para los tratamientos de remoción clásicos [6]. Los residuos industriales que afectan la calidad del agua incluyen cantidades considerables de colorantes generados mayormente por las industrias textiles, papeleras y farmacéuticas. Aproximadamente el 15% de los colorantes que provienen de las industrias mencionadas son vertidos en los cuerpos de agua [7]. Dentro de los riesgos que representan los colorantes para la humanidad y ecosistemas se encuentran la toxicidad y presencia de agentes carcinógenos [8]. Estas sustancias son persistentes, resistentes a la luz y agentes oxidantes debido a sus estructuras de tipo aromático [9].

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son procedimientos de remoción que buscan la transferencia de los colorantes contaminantes disueltos a un absorbente. Posteriormente, dentro de estos procesos, se utilizan técnicas como la fotólisis y la fotocatalisis para la degradación de contaminantes en medios acuosos. Dicha degradación consiste en el rompimiento de los anillos aromáticos de los colorantes formando generalmente H_2 , CO , CO_2 y agua. Sin embargo, dentro de los POAs el proceso de fotocatalisis aún se encuentra en desarrollo por lo que se posiciona como un área de oportunidad para la investigación y aplicación de nuevos materiales fotocatalizadores [10].

El TiO_2 es uno de los materiales con mejor desempeño fotocatalítico [11, 12], incluyendo degradación de colorantes [13]. Este compuesto a su vez es utilizado como aditivo en alimentos desde que en 1996 fue aprobado por la FDA (Food and Drug Administration). Sin embargo, también se ha documentado el efecto negativo de este en forma de bioacumulación en algas, habas de soya y algunos peces de río [14–16].

En 1998 Danielson describe el descubrimiento de un nuevo material, el Sr_2CeO_4 [17]. Por sus características físicas y químicas este material puede realizar la fotodegradación de benceno en estado gaseoso [18]. Esta investigación secunda el trabajo de E. Viesca [19] en el que se explora la actividad fotocatalítica del material Sr_2CeO_4 para efectos de fotodegradación de colorantes en

soluciones acuosas. Con el propósito de examinar el efecto del dopaje como una herramienta de mejora para la actividad fotocatalítica.

A pesar de que existen trabajos previos que documentan el efecto positivo del dopaje con Ni en materiales fotocatalizadores es escasa la evidencia del dopaje con níquel para el material Sr_2CeO_4 . Debido a lo anterior, se investigó el efecto del dopaje con Ni como herramienta de mejora para la actividad fotocatalítica del Sr_2CeO_4 . La síntesis de este nuevo material fue realizada a través del método de combustión. El uso de este material se limitó a la fotodegradación de los colorantes rojo congo y azul de metileno en agua destilada.

La evaluación del desempeño del material Sr_2CeO_4 dopado, se realizó a través de diversas técnicas de caracterización. Algunas características evaluadas fueron morfología, estructura y composición elemental. Con este trabajo se buscó generar conocimiento básico y aplicado en el campo de la fotocatalisis para remoción de colorantes en soluciones acuosas.

2. Marco teórico

En esta sección se describen tópicos que son de interés fundamental, con el fin de identificar el problema que se pretende resolver. También se incluyen conceptos que son sustanciales para el desarrollo de esta investigación.

2.1. Contaminación en el agua

El agua es esencial para el desarrollo de la vida en la tierra, para que esto sea posible debe estar libre de agentes nocivos. Actualmente, el acelerado ritmo de las actividades industriales es responsable de la mayoría de los problemas de contaminación de recursos hídricos. La industria textil, es una de las principales consumidoras de agua del mundo, a su vez provienen de ella, grandes descargas de aguas residuales. Estas descargas contienen diversos contaminantes incluyendo sustancias orgánicas degradables, colorantes, nutrientes, agentes que alteran el pH, sales y azufre [20]. La presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes en el agua es muy visible, lo que afecta gravemente la transparencia del agua y la concentración de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua. Por lo tanto, la gravedad del problema relacionado con el tratamiento de aguas residuales textiles es ampliamente reconocida y se requieren medidas correctivas inmediatas [20].

2.2. Contaminación por colorantes

Los colorantes se clasifican de acuerdo con sus características químicas en sintéticos y naturales a su vez estos con divididos en inorgánicos y orgánicos. Los colorantes orgánicos se caracterizan por estar conformados mayormente por átomos de carbono. Los colorantes sintéticos destacan por sus características cromógenas (capacidad para pigmentar) y solubilidad. Los grupos químicos que se emplean con mayor frecuencia a escala industrial son antraquinona, índigo, azo y trifenilmetil [21]. Para evaluar los peligros ambientales para el medio acuático, se debe probar la toxicidad acuática de las sustancias coloreadas en algas, plantas y animales. El impacto de los colorantes orgánicos sintéticos en las masas de agua debe tenerse en cuenta ya que sus efectos tóxicos afectan a los ecosistemas acuáticos en forma de bioacumulación en algas y daño al sistema de reproducción en algunas especies de peces [22].

2.3. Azul de metileno (AM)

El distintivo color del azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$) es debido a la molécula de fenotiazina mostrada en el centro de la Figura 1a. Este colorante absorbe fuertemente la luz visible en 664 nm. Su adsorción en el rango de los 600 a los 700 nm permite que se transmita el resto del espectro visible en el rango de los 350-600 nm.

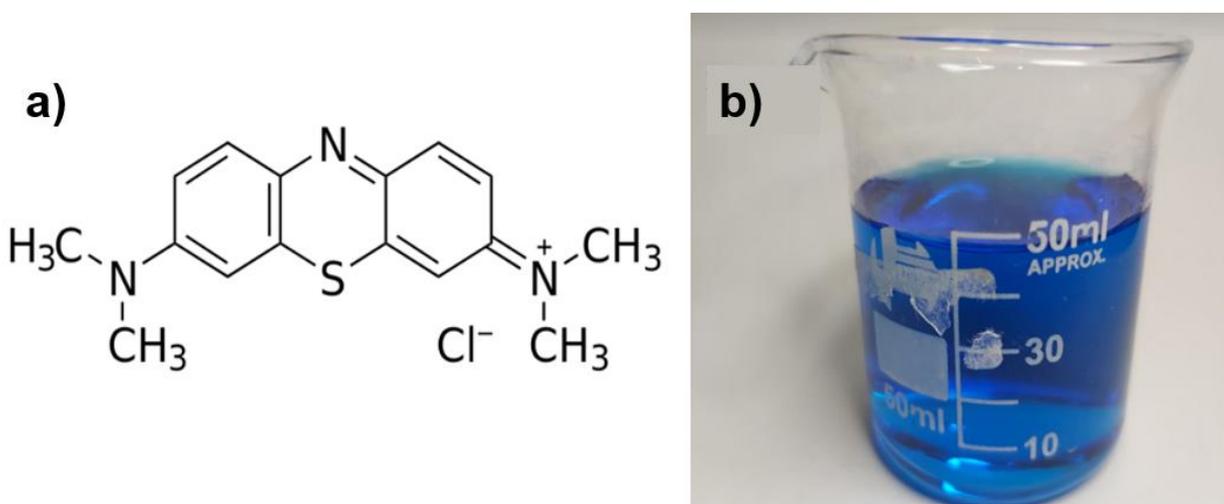


Figura. 1. a) Fórmula química del azul de metileno [23], b) Fotografía del colorante AM en solución acuosa con 25 ppm.

El azul de metileno es aplicado en diversas áreas de la ciencia incluyendo la medicina y la biología. Se emplea de forma rutinaria como herramienta de diagnóstico en procedimientos quirúrgicos. No obstante, se ha documentado que, en los humanos, una prolongada exposición al AM puede causar cianosis (coloración azul de la piel) [24], alergias [25] y se ha reportado riesgo por toxicidad [26]. Por su complejidad estructural, las plantas de tratamiento convencionales (filtrado u ósmosis) tienen un bajo porcentaje de remoción a su estructura química [23]. Por lo tanto, la eliminación de AM de los efluentes de aguas de desecho de la industria textil representa hoy en día un reto para los tratamientos de remediación del agua.

2.4. Rojo congo

El rojo congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) cuya fórmula desarrollada se encuentra en la Figura 2a) [27] es un tipo de colorante (ver imagen en Figura 2b) que se ha utilizado para determinar la concentración de sustancias químicas como proteínas, ácidos nucleicos y fármacos. También es utilizado como indicador de la acidez de soluble en agua.

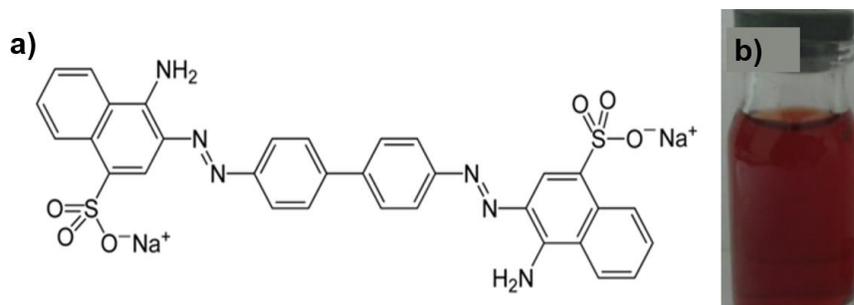


Figura 2. a) Fórmula química desarrollada del rojo congo [27], b) Fotografía del colorante RC en solución acuosa a 25 ppm [28].

La degradación del colorante rojo congo es importante. Se ha reportado que las altas exposiciones a este colorante incluyen riesgos para la reproducción humana y carcinogenicidad [29]. Para lograr la degradación del rojo de Congo en las aguas residuales, los materiales semiconductores han sido utilizados como fotocatalizadores. Por ejemplo, para la degradación completa fotocatalítica del rojo de Congo se ha logrado por medio de óxido de zinc [30]. Sin embargo, la fuente de luz para activar este fotocatalizador es la luz UV, generada por medio de reactores debido a su bajo porcentaje (~7%) en el espectro electromagnético solar.

2.5. Tratamientos de aguas residuales

Estos tratamientos se dividen en tres etapas: primaria, secundaria y terciaria.

Los tratamientos primarios eliminan sólidos por medio de los métodos de trituración, sedimentación y coagulación. Sin embargo, la sedimentación no es viable para sustancias coloidales. Los tratamientos secundarios generalmente utilizan microorganismos en ambientes controlados generando oxidación biológica y biosíntesis. Estos tratamientos se caracterizan por sus bajos costos de producción, sin embargo, a pesar de sus ventajas económicas el lodo producido es

inestable por lo que requiere áreas de depósito específicas [22]. El tratamiento terciario utiliza métodos fisicoquímicos como adsorción, intercambio iónico, ósmosis inversa y procesos de oxidación avanzada.

2.6. Procesos de irradiación: fotólisis y fotocatalisis

Los métodos más efectivos dentro de los tratamientos terciarios de aguas residuales forman parte de la familia de los POA, éstos son utilizados para degradar compuestos que no se eliminan fácilmente como aromáticos, pesticidas y colorantes orgánicos sintéticos de aguas residuales. Los POAs se dividen en: procesos de irradiación (fotólisis y fotocatalisis) y procesos de no irradiación [31]. Para ambos tipos de proceso su mecanismo se basa en la producción de oxidantes reactivos (principalmente radicales hidroxilos) que inciden en los contaminantes orgánicos mediante: reacciones redox, deshidrogenación e hidroxilación. La oxidación dura hasta que los contaminantes orgánicos experimentan una mineralización [31]. Las técnicas de fotólisis y fotocatalisis aprovechan fuentes de irradiación de energía generalmente en el rango de ultravioleta (UV) para degradar sustancias orgánicas en el agua. La fotólisis directa se refiere a un proceso de transformación impulsado principalmente por la irradiación de luz UV o visible hacia las moléculas responsables del color (cromóforos) para producir especies reactivas. Este proceso precede el uso de fotocatalizadores y solo se basa en la irradiación de energía sobre sustancias para la transformación [32].

Mike Lancaster define en su libro “Introducción a la química verde” [33] a un catalizador como un material que incrementa la tasa de logro del equilibrio químico sin que este se vea modificado en el proceso. Por consiguiente, los fotocatalizadores son definidos como catalizadores capaces de realizar transformaciones químicas por medio de la absorción de luz [34]. Se distinguen por ser materiales semiconductores o aislantes que aceleran una reacción al ser irradiados con luz. Es deseable que los fotocatalizadores absorban luz visible o solar para activarse debido a la disponibilidad y gratuidad de la luz solar [35]. El mecanismo de la fotocatalisis se inicia cuando un material fotocatalítico absorbe irradiación con la energía adecuada generando movimiento de electrones entre las bandas de valencia y conducción de este. Esta migración de electrones se debe a reacciones de oxidación y reducción que generan radicales (moléculas que contienen electrones desapareados) altamente reactivos [16].

2.7. Procesos de irradiación: fotocátalisis heterogénea

La fotocátalisis puede ser de tipo homogénea o heterogénea, en el primer caso los reactivos y los fotocatalizadores existen en la misma fase. Los fotocatalizadores homogéneos más comúnmente utilizados son el ozono [36] y los procesos foto-Fenton conformados por la catálisis entre Fe^{+2} y peróxido de hidrógeno H_2O_2 [37] para la formación de radicales hidroxilo. El proceso de fotocátalisis heterogénea se caracteriza por tener fases diferentes entre los reactivos y el medio para realizar la reacción. Algunos agentes de este tipo utilizados para tratamientos de descontaminación de aguas residuales son luz solar natural como fuente de irradiación y materiales semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) u óxido de zinc (ZnO) como fotocatalizadores.

La fotocátalisis heterogénea es ampliamente utilizada para el tratamiento y purificación de agua y aire. Su mecanismo (Figura 3) se activa cuando un fotocatalizador absorbe irradiaciones con la energía adecuada. Los electrones en la banda de valencia (BV) de un material son activados por la irradiación y saltan a la banda de conducción (BC) dejando huecos positivos. Las especies fotogeneradas migran a la superficie del fotocatalizador y pueden reaccionar con agua adsorbida, oxígeno disuelto o materia orgánica. Las especies producidas se caracterizan por ser oxidantes fuertes, principalmente radicales libres altamente reactivos [38].

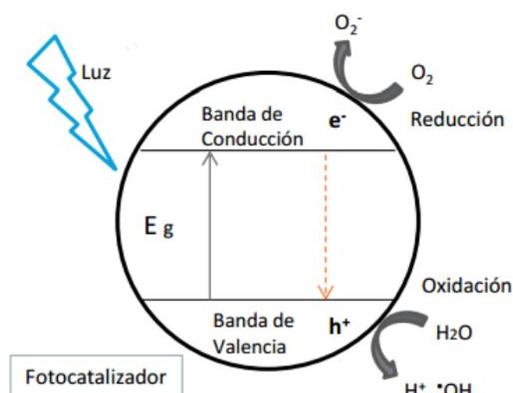


Figura 3. Esquema del mecanismo general de reacciones fotocatalíticas por medio de semiconductores en medio acuoso [39].

La Figura 3 muestra que, bajo irradiación con luz, la absorción de fotones genera un par electrón (e^-) / hueco (h^+) debido a la migración de electrones entre las bandas de valencia y de conducción. Esto ocurre cuando la energía del fotón es mayor que la de la banda prohibida, espacio que separa las bandas de valencia y de conducción. Los pares electrón (e^-) / hueco (h^+) migran a la superficie

del catalizador. Los agujeros reaccionan con las moléculas de agua, disociándola en radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) e hidrogeno H_2 [40]. Los electrones reducen el oxígeno adsorbido formando radicales aniónicos superóxidos (O_2^-).

2.8. Fotocatálisis bajo irradiación solar

La luz solar directa irradiada durante el día hacia el planeta tierra comprende una sección significativa del espectro electromagnético que incluye luz visible (45%), ultravioleta (7%) e infrarroja (48%) [41]. Una parte de esta radiación es absorbida por la superficie de la tierra, en México esta energía es en promedio 900 Watts/m². Esta forma de energía es aprovechable para procesos fotocatalíticos sustentables basados en energía renovable [42] .

3. Antecedentes

En esta sección se describirán los antecedentes del material semiconductor fotocatalizador Sr_2CeO_4 , material fundamental para el desarrollo de esta investigación.

3.1. Óxido de titanio en forma de nanopartículas (TiO_2 NP)

Para los procesos de fotocatalisis heterogénea los semiconductores son ampliamente utilizados como fotocatalizadores. Entre los semiconductores, el TiO_2 se describe como un fotocatalizador adecuado debido a su bajo precio y alta actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta [43]. El TiO_2 representa el 70% del volumen total de producción de pigmentos en todo el mundo y se encuentra entre las cinco principales nanopartículas (NP) utilizadas en productos de consumo.

Aproximadamente cuatro millones de toneladas de TiO_2 se producen anualmente en todo el mundo, no obstante, al evaluar la interacción de las nanopartículas de TiO_2 con organismos vivos se han determinado daños biológicos. Dentro de los impactos a la salud humana se han reportado casos de toxicidad pulmonar y genotoxicidad [44]. Por lo que es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores efectivos para la eliminación de contaminantes orgánicos sin generar ecotoxicidad que pueda alterar los ambientes acuáticos y la salud humana.

La Agencia Internacional para la investigación del cáncer clasifica a las nanopartículas de dióxido de titanio como un posible carcinógeno para los humanos. Uno de los riesgos que representa para la industria alimentaria es generación de daño celular por carcinoma en el colon humano. Las

desventajas generales del dióxido de titanio incluyen: baja resistencia a la corrosión, impurezas desde el proceso de síntesis, bioacumulación, riesgo de explosión, dificultad de síntesis [45].

3.2. Fotocatalizadores alternativos

Recientemente, están siendo estudiados polvos fotocatalizadores basados en SrAl_2O_4 dopados con bismuto, que demuestran ser muy efectivos para la eliminación de colorantes bajo irradiación solar y que además son inocuos con los sistemas acuáticos [46, 47]. Un compuesto con estructura similar es el Sr_2CeO_4 (cerato de estroncio), un semiconductor fotocatalizador con la propiedad de degradar el azul de metileno en 210 min bajo luz solar según un reporte previo de Viesca y colaboradores [19] aunque su mejoramiento por medio de dopantes metálicos no ha sido estudiado para la mejora del conocimiento.

Otro reporte posiciona al material Sr_2CeO_4 como un buen fotocatalizador para la descomposición de benceno gaseoso en 5 h bajo luz visible como parte de un material compuesto con el óxido de titanio $\text{TiO}_2/\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ [18]. Sin embargo, el uso del TiO_2 en el material compuesto puede incrementar la toxicidad por lo comentado previamente. Por lo que una alternativa sería utilizar al propio Sr_2CeO_4 solo o incorporando un dopante dentro de su estructura cristalina. Tal dopante podría ser un metal de transición como el bismuto o al níquel.

Lo anterior convierte al Sr_2CeO_4 en un material que puede ser estudiado para fotocátalisis solar debido los antecedentes en este campo. Además, la búsqueda de nuevos fotocatalizadores cuya incorporación con el medio ambiente sea menos agresiva para ecosistemas es un reto de la ciencia de materiales.

3.3. Importancia de la luminiscencia en la fotocátalisis

Recordando la Figura 3, en la que se describe el proceso de fotocátalisis, es necesario que exista un movimiento de electrones entre la BC y la BV para la generación de huecos. Dicho proceso depende de la existencia de una fuente de excitación externa. Estas propiedades pueden encontrarse en ciertos materiales luminiscentes que, al ser irradiados por energía producen una liberación de fotones como se muestra en la Figura 4.

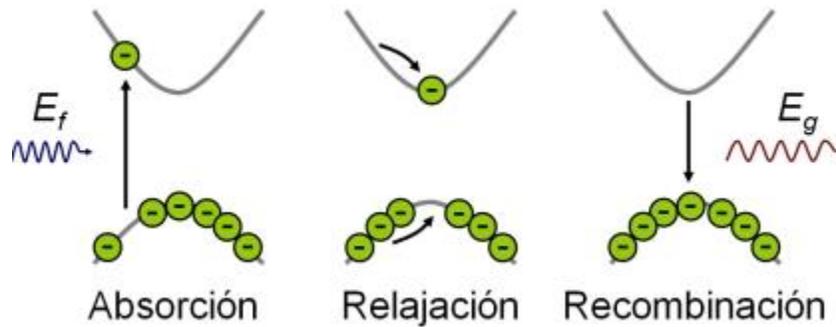


Figura 4. Diagrama de mecanismo de luminiscencia [48].

Los dos primeros pasos de la luminiscencia son de gran utilidad para el desarrollo de actividad fotocatalítica al favorecer la formación de huecos y migración de electrones. Una vez que la fuente de excitación es retirada ocurre la recombinación de electrones. Durante la recombinación se da la emisión de fotones en forma de luz que ocurre cuando los electrones se trasladan de un nivel alto a un nivel bajo de energía. Durante esta etapa los electrones y huecos generados regresan a los valores de equilibrio disipando el exceso de energía. Los electrones retornan a la BV deteniendo la formación de huecos [49]. Por lo que es necesario inhibir esta etapa de la luminiscencia para promover la fotocatalisis que aprovecha la formación de los electrones y huecos.

3.4. El níquel (Ni) utilizado para la mejora de la actividad fotocatalítica

El dopaje con metales y no metales es una estrategia reciente para mejorar la actividad fotocatalítica de matrices como BiVO_4 [47] que, al ser dopado con Ag, Co y Ni [50] mejora los tiempos de degradación para el azul de metileno. Cuando la fracción de masa óptima de Ni es 0.30 % at., para una muestra de Ni- BiVO_4 degrada eficazmente el azul de metileno. La actividad fotocatalítica mejorada se atribuye a los efectos de la interacción del dopaje con Ni en la matriz. Esto se puede deber a que los iones Ni^{2+} incrementan la concentración de especies reactivas en la superficie [51].

Algunos estudios revelan que el tiempo de fotodegradación disminuye considerablemente al dopar los fotocatalizadores con Ni [52]. Entre ellos podemos encontrar los fotocatalizadores TiO_2 : Ni y SnO_2 : Ni que con concentraciones de 0.5 % at. y 6 % at. , respectivamente, degradan el azul de metileno y la rodamina B. Ésta última está definida como una molécula contaminante agresiva con el medio ambiente [53, 54].

La actividad de TiO₂ dopado con iones metálicos de Fe³⁺, Co³⁺ y Ni²⁺ demostró un incremento positivo en sus propiedades fotocatalíticas. Entre los dopantes de iones de metales de transición el Ni²⁺ parece ser un dopante más eficiente para el TiO₂, ya que muestra una mejor actividad fotocatalítica respecto a los iones Fe³⁺ y Co³⁺ [50]. La actividad fotocatalítica de polvos de TiO₂ dopados con Ni²⁺ al 0.08 % at. para la degradación de azul de metilo bajo luz visible mostró un incremento considerable [32].

3.5. Características del material SrCe₂O₄

El Sr₂CeO₄ es un semiconductor con una brecha energética de 2.292 eV [55] y una estructura ortorrómbica que está formada por octaedros CeO₆ unidos por las esquinas y átomos intercalados de Sr (Figura 5). Los enlaces CeO₆ se dividen en dos tipos en función de su distancia. Los enlaces CeO₆ con una distancia de enlace d= 2.2061 Å son denominados enlaces Ce-O1 (ecuatoriales) y los enlaces con una distancia d= 2.333 Å son denominados enlaces Ce-O2 (terminales). Además, el Sr₂CeO₄ posee propiedades de emisión luminiscente, donde los espectros de excitación de Sr₂CeO₄ muestran picos amplios máximos de emisión a 310 y 485 nm, respectivamente. Proyectando emisiones de color azul a blanco al ojo [17]. Para la preparación convencional de materiales luminiscentes de Sr₂CeO₄ por rutas húmedas se emplean métodos de coprecipitación, el proceso de sol-gel, la reacción de combustión y pirólisis por pulverización ultrasónica [56].

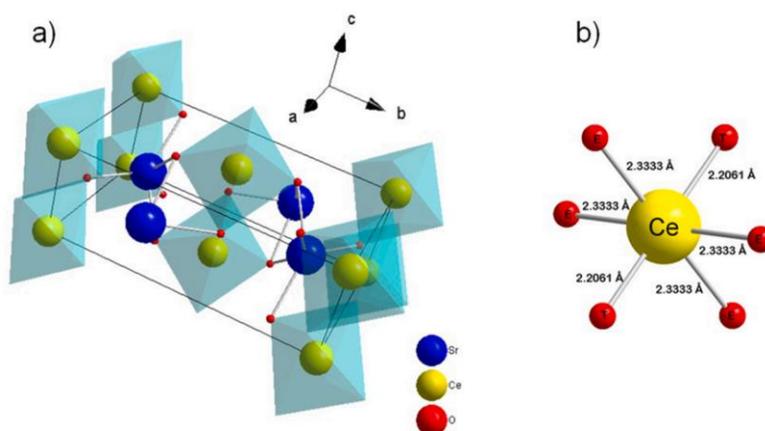


Figura 5.a) Diagrama de estructura cristalina para Sr₂CeO₄ [57] b) Octaedro que representa los enlaces ecuatoriales y terminales del cerio.

El pico de emisión del Sr₂CeO₄ comúnmente es reportado en el azul (450-460 nm), éste proviene de la energía liberada después de haber absorbido luz UV, visible o IR. Las tierras raras, Ce (cerio)

en el caso de la matriz Sr_2CeO_4 , se caracterizan por tener propiedades fotoluminiscentes debido a su estructura electrónica (bandas de valencia y bandas de conducción). Una vez que un electrón se excita por medio de irradiación pasa de la banda de valencia a la banda de conducción absorbiendo energía. Una vez que el electrón excitado deja de ser irradiado este se relajará rápidamente liberando energía; en el estado de relajación la energía que fue absorbida es emitida en forma de fotones.

3.6. Síntesis por combustión para formación de compuestos

La síntesis por combustión es una técnica, rápida, económica y eficiente para producir materiales fotocatalizadores como TiO_2 , SrAl_2O_4 y el que se desarrollará en este trabajo: Sr_2CeO_4 [57]. La síntesis por combustión genera reacciones exotérmicas a partir de la combinación de compuestos metálicos y agentes oxidantes. Este método de síntesis es utilizado para la elaboración de materiales de escalas micro y nanocrystalinas. Su principio de operación se basa en una reacción de óxido-reducción exotérmica entre nitratos metálicos y un combustible orgánico generando la aglomeración y sinterización de partículas, donde los gases liberados para disipar el calor promueven la porosidad de los productos. Generalmente se utilizan como combustibles la urea, la hidracina (N_2H_4) o carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_4$). En este trabajo se utilizó la urea por sus bajas emisiones contaminantes respecto a los otros combustibles [19].

3.7. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico genera una modificación estructural de materiales generalmente cristalinos con el objetivo de mejorar propiedades mecánicas sin incidir en su composición química [58]. Esto ocurre por medio de procesos de calentamiento y enfriamiento controlados. Algunas características modificadas a partir de este tratamiento incluyen aumento de resistencia a la compresión, disminución del tamaño de partícula incrementando el área superficial específica. Sin embargo, las características específicas a modificar dependen de la aplicación del material. La industria del acero [59] y el estudio de las propiedades de los nanomateriales [60] utilizan ampliamente esta técnica.

4. Justificación

De acuerdo con la literatura consultada no existen estudios previos sobre la actividad fotocatalítica del material Sr_2CeO_4 dopado con níquel para la decoloración y degradación de colorantes. La

aplicación de este material surge como alternativa al uso de fotocatalizadores de TiO_2 para el tratamiento de aguas residuales, dados los recientes estudios de que el TiO_2 posee cierta toxicidad en sistemas acuáticos. Además, se considera necesario el desarrollo de materiales sustitutos para la matriz TiO_2 debido a la evidencia de riesgo a la salud humana que este representa en su forma de nanopartícula.

A partir de literatura consultada respecto a la incorporación de níquel en sistemas fotocatalíticos se infiere que las propiedades fotocatalíticas de la matriz de Sr_2CeO_4 aunado con el dopaje con níquel efectuarían incremento de absorción en la región del visible [50, 54]. Se espera que este material fotocatalizador de $\text{Sr}_2\text{CeO}_4:\text{Ni}$ sea activado por luz visible solar natural y luz visible controlada por medio de lámparas comerciales, para la fotodegradación de colorantes. Para esta tesis se sintetizó, por el método de combustión, el material Sr_2CeO_4 dopado con Ni, con el objetivo de mejorar sus propiedades fotocatalíticas bajo radiación solar y luz visible [52].

5. Objetivos

5.1. Objetivo General

Demostrar que la actividad fotocatalítica del sistema Sr_2CeO_4 , al ser dopado con Ni, mejora la decoloración y degradación de colorantes bajo radiación solar y visible.

5.2. Objetivos particulares

- 1) Establecer el método de síntesis por combustión de fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 y Sr_2CeO_4 : xNi, utilizando distintas concentraciones de dopaje de níquel (x % at. de Ni, con $0 \leq x \leq 5$ % at.).
- 2) Identificar la formación de las fases cristalinas de los fotocatalizadores puros (Sr_2CeO_4) y dopados con níquel (Sr_2CeO_4 : xNi) a través del estudio de difracción de rayos-X.
- 3) Analizar la morfología de las muestras por medio de microscopia electrónica de barrido para observar los posibles cambios en la morfología debido a la presencia de Ni para determinar el mecanismo de incorporación de este.
- 4) Interpretar los cambios en la absorción de los fotocatalizadores por la presencia del Ni como dopante usando la técnica de reflectancia difusa. Además, calcular las brechas energéticas de los materiales obtenidos por medio los gráficos de Tauc.
- 5) Analizar la fotoluminiscencia del material puro y dopado con Ni para estudiar el efecto del dopaje en las propiedades luminiscentes.
- 6) Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales Sr_2CeO_4 : xCe y Sr_2CeO_4 : xNi utilizando irradiación solar y luz visible para la fotodegradación del azul de metileno y rojo congo en soluciones acuosas. Por medio de experimentos de fotocatalisis.
- 7) Corroborar por medio de la técnica de medición de carbono orgánico (COT) la reducción de la materia orgánica en las soluciones.

6. Metodología Científica

La experimentación de los polvos Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ constó de cuatro fases significativas para determinar sus métodos de síntesis, técnicas de caracterización y evaluación de resultados:

Fase I) Síntesis y tratamiento térmico.

Fase II) Caracterización estructural, morfológica y elemental.

Fase III) Caracterización óptica.

Fase IV) Caracterización fotocatalítica.

6.1. Síntesis por combustión de los fotocatalizadores Sr_2CeO_4 (SCO) y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$

(SCONi)

La matriz Sr_2CeO_4 dopada con níquel se preparó por medio de síntesis de combustión a partir de nitratos metálicos con distintas concentraciones atómicas de níquel [19]. La concentración atómica porcentual (% at.) x de dopaje de Ni, fue variada de 0% al 5% at. La muestra 0% at. de Ni es la muestra pura. El proceso de síntesis es ilustrado en la Figura 6.

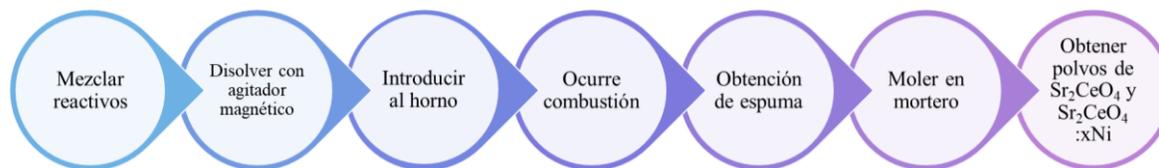


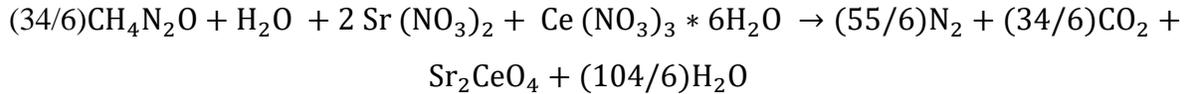
Figura 6. Diagrama de flujo del método de síntesis por combustión para la obtención de los fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$.

La síntesis de la matriz fue realizada mediante combustión. Para esta experimentación se utilizó urea como combustible. Los reactivos utilizados en forma de polvo fueron obtenidos de Sigma-Aldrich de grado analítico sin purificación previa:

- Nitrato de estroncio [$(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.0%)]
- Nitrato de cerio [$(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (99.0%)]

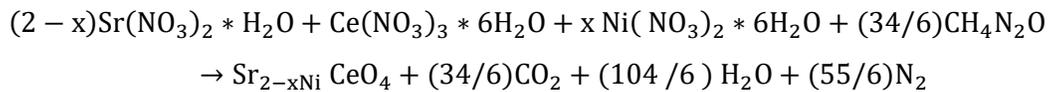
- Nitrato de níquel [(Ni (NO₃)₃) (99.0%)]
- Urea [(CO(NH₂)₂) (99.0%)]

La reacción para la formación de la matriz sin dopar fue la siguiente:



Ecuación 1. Reacción para matriz de Sr₂CeO₄

La reacción para la formación de la matriz con dopante fue la siguiente:



Ecuación 2. Reacción para matriz de Sr₂CeO₄ dopada donde se considera la x es la concentración de dopante de Ni [61].

El procedimiento de síntesis fue basado en la metodología reportada en la literatura [62].

Los pasos de la síntesis por combustión para la obtención de una cantidad de 2 g de producto fueron los siguientes:

- 1) Se mezclaron en 20 mL de agua destilada los siguientes reactivos y en el orden mencionado Sr (NO₃)₂, Ce (NO₃)₃, CH₄N₂O, Faga Lab.] y Ni (NO₃)₃ en un vaso de precipitado de vidrio borosilicato.
- 2) La solución formada se mantuvo en agitación con una velocidad de 500 rev/min a temperatura ambiente por 10 min, observándose que la solución se tornó transparente.
- 3) El vaso de precipitado con la solución fue introducido a un horno marca Witeg. Se inició el calentamiento desde temperatura ambiente y se incrementó su temperatura a una tasa de 10 °C/min hasta llegar a los 500 °C.
- 4) El vaso con la solución permaneció a 500 °C durante 10 min. Se llevó a cabo una reacción exotérmica que duró de 3 a 5 segundos. Se obtuvieron materiales con una consistencia de espuma cristalina cuyos tonos de coloración se relacionaron con la cantidad de dopante de níquel utilizada en la síntesis (x = 0%, 0.5%, 1%, 3%, 5% at.) desde el blanco (x = 0 % at.) hasta el grisáceo oscuro (x= 5 % at.). Los materiales tipo espuma cristalinos fueron triturados y pulverizados en un mortero de ágata por 20 min a temperatura ambiente.

Previo al tratamiento térmico, los materiales tipo espuma fueron pulverizados en un mortero de ágata con una relación de 10 gotas de aglutinante (alcohol polivinílico disuelto en agua destilada). por cada 2 g de material durante 20 min. Esto con el objetivo de generar una pasta que permitiera la formación de pastillas con la ayuda de una prensa de hierro.

6.2. Tratamiento térmico

Las pastillas obtenidas fueron colocadas en un crisol de alúmina y calcinadas en atmósfera de aire y atmósfera reductora, respectivamente, a una temperatura de 1100 °C. La temperatura se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 1100 °C a una velocidad de 30 °C/min; permaneciendo en ésta durante un periodo de 6 h para posteriormente ser enfriado hasta llegar a la temperatura ambiente de nuevo.

Las muestras obtenidas fueron sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera de aire o atmósfera reductora con el fin de evaluar la posibilidad de obtener una mejora en la actividad fotocatalítica, la nomenclatura con la que fueron identificadas a partir de este punto se especifica en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura para muestras sintetizadas y sus respectivos tratamientos térmicos.

Muestra	Concentración de níquel (% at.)	Atmósfera
SCO	0%	Aire
SCO-SH	0%	Sin tratamiento
SCONi-0.5	0.5%	Aire
SCONi-1	1%	Aire
SCONi-3	3%	Aire
SCONi-5	5%	Aire
SCONi-5-R	5%	Reductora

6.3. Caracterización estructural, morfológica y elemental

Las muestras de los polvos dopados (SCONi) y sin dopar (SCO) fueron analizadas por la técnica de DRX utilizando un difractor marca Panalytical (Cu-K α , $\lambda= 1.5406 \text{ \AA}$) en el rango de 10-80° en 2 θ . La morfología fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo SEM TESCAN modelo MIRA 3 y el software Image J. La caracterización elemental fue realizada con el equipo EDS Detector Xflash 6160 Bruker.

6.4. Caracterización óptica

Los espectros de absorbancia de la muestra de material se obtuvieron usando un espectrofotómetro Cary 5000 UV VIS por el método de reflectancia difusa. Los datos de los espectros de adsorción del material fueron convertidos a parámetros de energía para calcular la brecha energética por el método de Tauc-Davis.

Una brecha energética alta significa un requerimiento mayor de energía para lograr la liberación de electrones, estos últimos son fundamentales para el proceso de fotocatalisis, una técnica utilizada para conocer estos valores es la reflectancia difusa apoyada con el método de Tauc-Davis el cual plantea la relación entre la brecha energética y la energía de fotón incidente (Ec. 3):

$$(\alpha hv)^n = k(hv - E_g)$$

Ecuación 3. Relación Tauc-Davis [63]

Donde α ; el coeficiente de absorción, hv ; la energía de fotón incidente (donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón), k ; es una constante de energía independiente y E_g es la brecha energética o banda prohibida y n ; es el coeficiente de la naturaleza de la transición. Éste tiene un valor de 2 si se trata de una transición directa y $1/2$ si se trata de una indirecta. El método Tauc define gráficamente el punto en el que comienza la transición energética a partir de los datos dados en los espectros de absorción utilizando de relación Tauc-Davis obteniendo gráficos de $\alpha(hv)^n$ vs eV. La obtención de los parámetros para los gráficos Tauc-Davis a partir de los datos de espectroscopia UV-VIS se desarrolla a través de un conjunto de conversiones de los datos de longitud de onda y absorbancia. La longitud de onda se convierte a términos de energía. La ecuación de Plank (Ecuación 4) es utilizada para este método.

$$E_g = h\nu$$

Ecuación 4. ecuación de Plank [63]

Dentro de la Ecuación 4, se sustituye la ecuación 5. Donde c ; es la constante de velocidad de la luz y λ longitud de onda.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Ecuación 5. Relación frecuencia y longitud de onda [63]

Se sustituyen las constantes de la ecuación 5 en la ecuación 4 (Ecuación 6)

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{19.85 \times 10^{-26} \text{ jm}}{\lambda}$$

Ecuación 6. Sustitución de constantes

Finalmente se utiliza la equivalencia de $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ para convertir el resultado de la Ecuación 6 a términos de eV y se convierten a nm, donde el denominador es la longitud de onda de los espectros de absorción en nm.

$$E_g = \frac{12.393 \text{ eV m}}{\lambda} = \frac{1239.3 \text{ eV nm}}{\lambda} \approx \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda}$$

Ecuación 7. Relación de brecha energética y longitud de onda

La presencia de sustancias orgánicas e inorgánicas en las soluciones tratadas con material fotocatalizador fue evaluada con un equipo UV-VIS (Ultravioleta-Visible) Unico SQ 4802. La luminiscencia de los polvos de material fotocatalizador fue medida con un Fluorometro marca Shimadzu modelo RF 6000.

6.5. Caracterización fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó monitoreando la decoloración de la solución de los colorantes azul de metileno. Las muestras se prepararon pulverizando las pastillas obtenidas después del tratamiento térmico, el proceso de pulverización duró 25 min por cada muestra. Posteriormente las muestras fueron pesadas y etiquetadas. Las fuentes de radiación utilizadas para la evaluación fotocatalítica fueron luz natural y luz artificial. La primera proveniente del sol y la segunda originada por una lámpara incandescente comercial de luz visible de filamento halógeno de 500 watts marca Philips.

El procedimiento de los experimentos de fotocatalisis se describe en los siguientes pasos. 1) Se agregaron 300 mg de polvos de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$, respectivamente, a una solución con una concentración de 25 ppm azul de metileno en agua destilada en vasos de precipitados. 2) Las soluciones con los fotocatalizadores se agitaron durante 1 h en la oscuridad para permitir adsorción de las moléculas de colorante en la superficie del fotocatalizador. 3) Posteriormente las soluciones fueron expuestas a radiación bajo las distintas fuentes mencionadas. 4) Durante el experimento, se tomaron muestras alícuotas a 0, 10, 20, 30, 60 y 90 min, para posteriormente separar al material de la solución por medio de filtración. Este proceso fotocatalítico se repitió para la evaluación de la degradación del colorante rojo congo. La evaluación fotocatalítica de las muestras se realizó a temperatura ambiente para las muestras de azul de metileno. Este proceso está representado en la Figura 7.

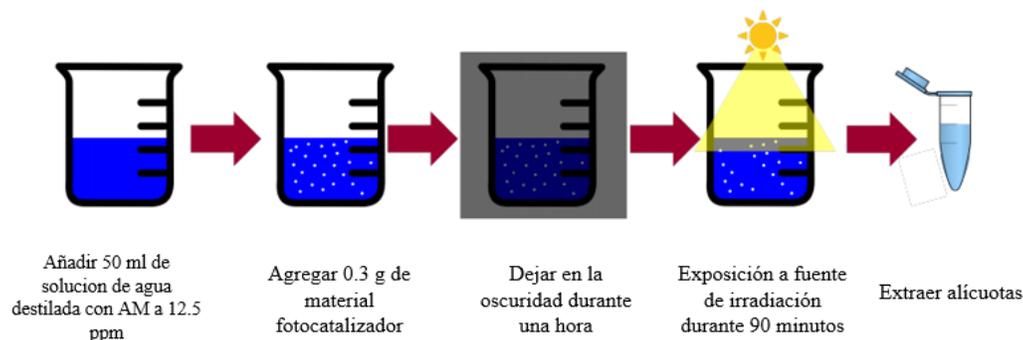


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso de fotocatalisis.

5) Las alícuotas extraídas fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-VIS marca UNICO SQ4802 en el rango de 200 a 800 nm.

6.6. Carbono Orgánico Total (COT)

El COT se utilizó como indicador para evaluar la calidad del agua a través de medición de carbón incorporado en materiales orgánicos. Este puede ser calculado por medio de la cantidad de dióxido de carbono liberado al ser aplicados agentes oxidantes a compuestos orgánicos. Una alta cantidad de COT se relaciona a una baja calidad en el agua [64]. Esta técnica es utilizada en la industria farmacéutica [65] y en la agricultura [66].

El equipo utilizado para esta medición fue Shimadzu TOC-L Serie, estos equipos pueden evaluar muestras sólidas o líquidas. Para esta investigación se utilizaron muestras líquidas. El método para el cálculo del COT que fue usado en esta investigación se conoce como método diferencial. En este, se mide el carbono total "CT" (todo el carbono contenido en la muestra) y el carbono inorgánico (que carece de enlaces C-H) o "IC". El COT se expresa como la diferencia entre ambos valores como se muestra en la ec. 3.

$$COT = TC - IC$$

Ecuación 8. Cálculo de COT por el método diferencial.

7. Resultados y discusión

En esta sección se describe la caracterización de las muestras estudiadas. La caracterización incluye la determinación de propiedades estructurales, morfológicas, análisis elemental y propiedades ópticas. Así mismo, se discute la evaluación fotocatalítica de las muestras; este último apartado se complementa con las curvas de decoloración de los colorantes de AM y RC. Finalmente, se caracterizó la presencia de carbono en las muestras por medio de la técnica de Carbono Orgánico Total.

7.1 Síntesis y tratamiento de polvos de SCO y SCONi

Como resultado del proceso de síntesis por combustión se obtuvo un polvo tipo espuma (Figura 8). Las concentraciones atómicas (x) de Ni en el compuesto $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$ fueron, $x= 0\%$, 0.5% , 1% , 3% y 5% at.

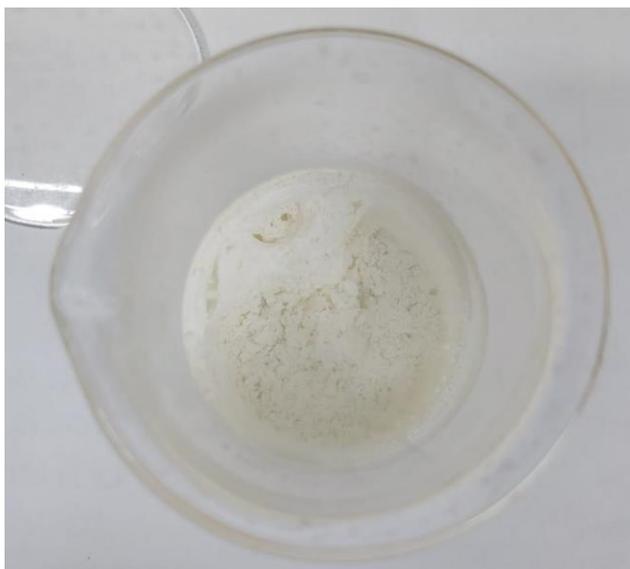


Figura 8. Fotografía de espuma del material SCO a temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas tipo espuma se molieron y pulverizaron para reducir su tamaño. Posteriormente, los polvos se utilizaron para en crear pastillas de diámetro de 13 mm con una masa de 2 g. Subsecuentemente, las pastillas se sometieron a un tratamiento térmico de $1110\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h,

en el que se obtuvieron tabletas cuyo color es beige claro ($x = 0\%$ at.) y que se tornaban grisáceas en función del incremento de la cantidad de dopante de Ni ($x=1-5\%$ at.), las imágenes de algunas pastillas se exhiben en la Figura 9.

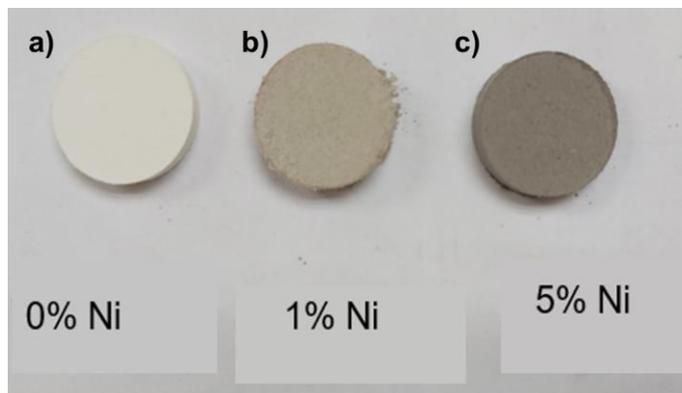


Figura 9. Pastillas de SCONi-SH con concentraciones diferentes de Ni: a) 0% at., b) 1% at. y c) 5 % at. Ni.

Fotografías de las muestras sin dopar SCO-SH (sin hornear) y SCO (horneada) bajo luz blanca se pueden observar en la Figura 10 a). El color de la muestra SCO es blanca, mientras que la muestra SCO-SH es beige claro. Estas muestras al ser irradiadas con luz UV ($\lambda = 380$ nm), emiten luminiscencia azul tenue, la que presenta mayor intensidad luminiscente es la muestra SCO (ver Figura 10b). El cambio de coloración y emisión en las pastillas es algo deseable ya que indica un cambio estructural en el sistema posterior al tratamiento térmico, este cambio podría representar una mejora en la actividad fotocatalítica.

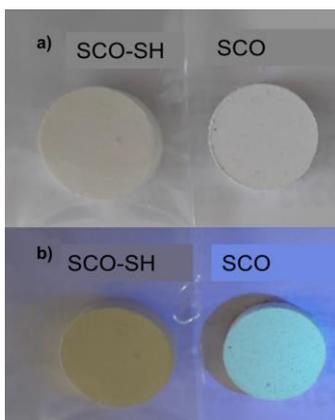


Figura 10. Fotografías de pastillas de las muestras SCO-SH y SCO. a) Pastillas iluminadas con luz blanca, b) Pastillas iluminadas con luz ultravioleta (UV de 380 nm).

7.2. Difracción de rayos x (DRX)

La Figura 11 presenta los patrones experimentales de los polvos de SCO y SCONi con concentraciones de 0%, 0.5%, 1%, 3% y 5% at. de dopante de Ni. La identificación se realizó por medio de la comparación con la tarjeta estándar JCPDS No. 50 0115 asociada a la fase ortorrómbica del Sr_2CeO_4 , la cual es graficada en líneas verticales en la Figura 11 sección inferior de la gráfica. De forma general, se observa que los patrones de DRX de todas las muestras exhiben picos que coinciden con el patrón estándar; además, los picos más pronunciados corresponden a los planos (130) y (111) lo que significa la formación de la fase ortorrómbica del Sr_2CeO_4 [19]. Es posible observar que las muestras dopadas presentan la misma fase aún para las concentraciones más altas de níquel por lo que se asume que el método de síntesis por combustión es efectivo para la formación de fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 en la fase ortorrómbica.

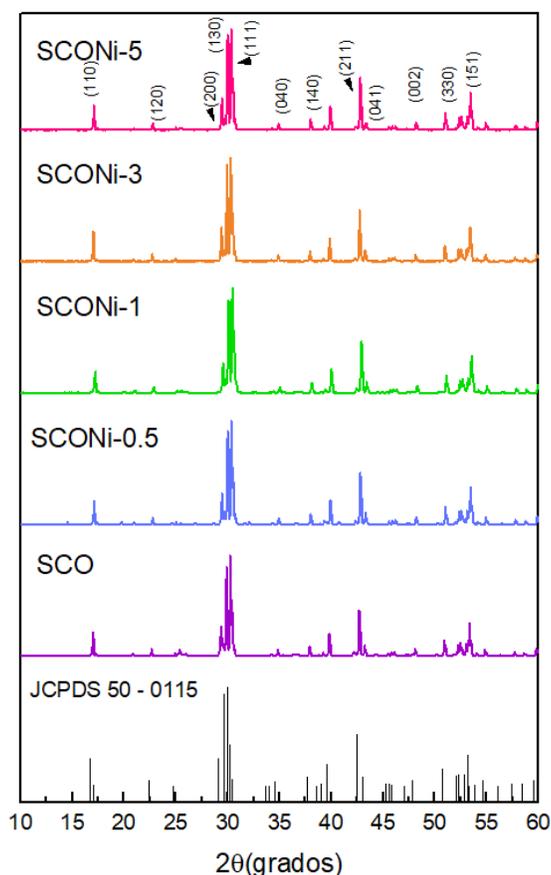


Figura 11. Difractogramas de muestras SCO, SCONi-5, SCONi-3, SCONi-1, SCONi-0.5, en líneas verticales se gráfica el patrón estándar asociado a la tarjeta JCPDS 50-0115.

7.3. Microscopia electrónica de barrido

Para la caracterización morfológica se utilizó la técnica de MEB en la cual se analizaron las muestras de los materiales fotocatalizadores. Las imágenes de las micrografías se presentan en la Figura 12, éstas muestran en general partículas irregulares de material en proceso de nucleación.

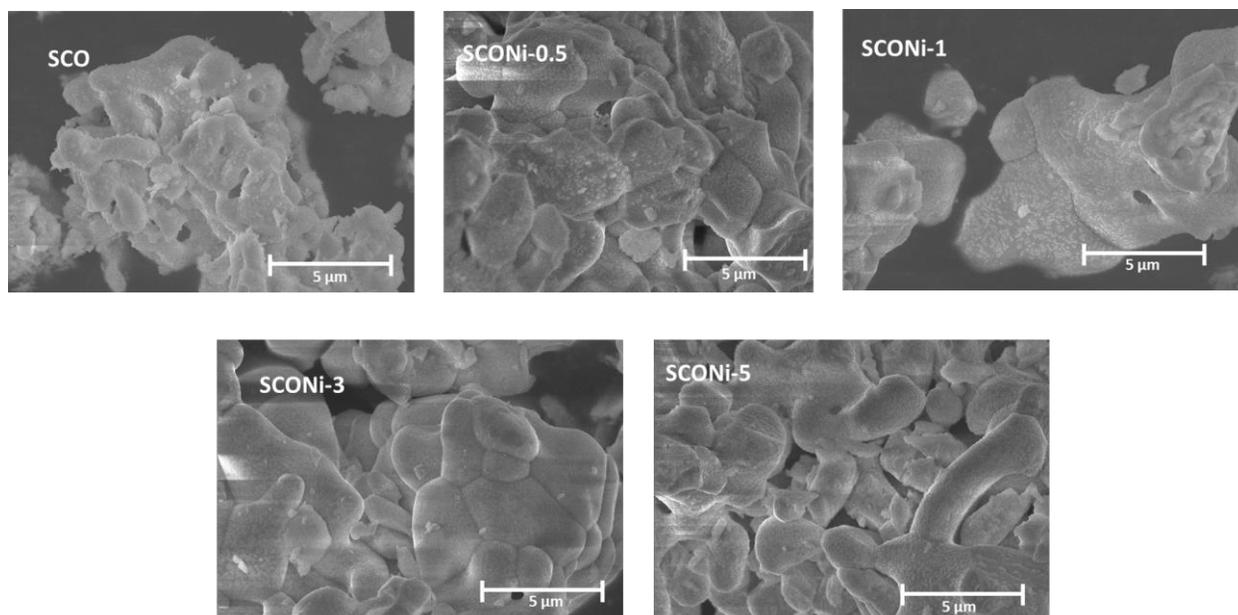


Figura 12. Micrografías de MEB del material SCO con sus respectivos porcentajes (0%, 0.5%, 1% 3% y 5% at.) con una escala de 5 μm .

Para la muestra de SCO ($x=0\%$ at.) se pueden observar decorados de partículas con lados planos y otras de forma irregular sobre una superficie lisa (Figura 13), distribuidas de forma independiente o conglomeradas, estas incrustaciones se encuentran en el rango de los 72 a los 143 nm con un largo promedio de 105.55 nm. Para la muestra de SCONi-0.5 se conserva la tendencia de grano decorado con incrustaciones de forma irregular e independientes en su mayoría, tales incrustaciones se encuentran en el rango de los 249 a los 62 nm con un diámetro promedio de 106.42 nm. A partir de la concentración de 1% at. (muestra SCONi-1) las incrustaciones tienen a redondearse y conglomerarse formando una superficie áspera con poco espacio entre partículas de decorado respecto a otra.

Es posible notar un cambio de morfología respecto al incremento de dopante de Ni, esto podría incidir en modificaciones en el área superficial tal como se observa en la Figura 13, donde se presentan micrografías con mayor amplificación. La consecuencia de perder el área superficial proporcionada por los decorados podría disminuir la actividad fotocatalítica debido a que en esta zona se da el contacto entre el material y las soluciones de colorantes a degradar. Los materiales cambian su morfología como función de la cantidad de dopante de Ni agregado. Estos cambios se manifiestan principalmente como decorados (incrustaciones) de lados facetados cuya morfología se vuelve irregular al incrementar la cantidad de dopante (observar las micrografías de las muestras SCO y SCONi-5). Al ser decorados independientes éstos aportan un incremento del área superficial específica en las muestras SCO, SCONi-0.5 y SCONi-1, adicionalmente pueden incrementar una cobertura casi uniforme en los granos observados en las micrografías de las muestras SCONi-3 y SCONi-5 (Ver Figura 13). Los granos obtenidos tienen tamaños mayores de $10\ \mu\text{m}$, siendo mayores en cuestión de tamaño respecto a las nanopartículas de TiO_2 .

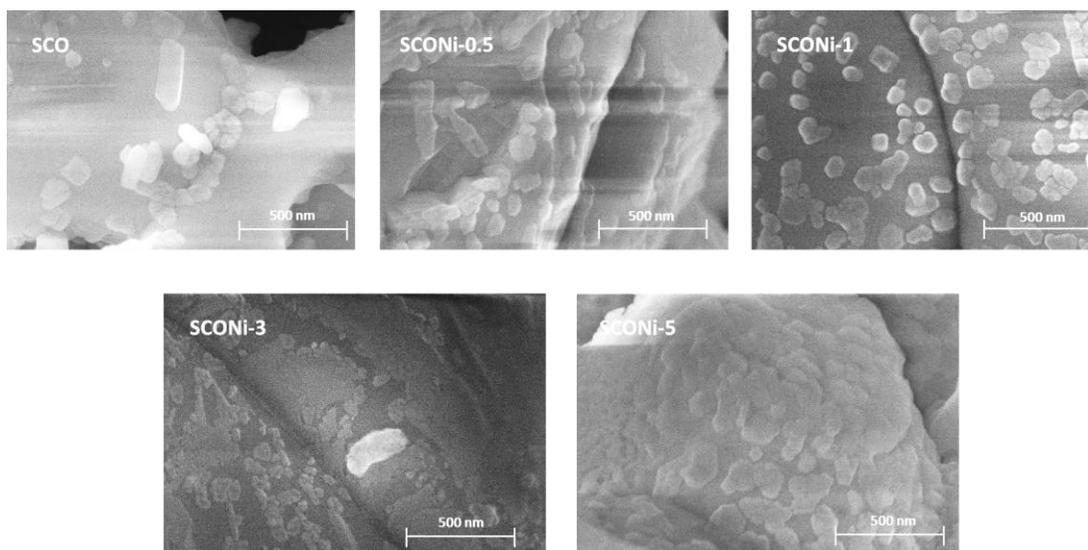


Figura 13. Micrografías de MEB de los fotocatalizadores de SCO, SCONi-0.5, SCONi-1, SCONi-3, SCONi-5 adquiridas a una mayor amplificación.

La Tabla 2 enlista los tamaños promedio de granos de las muestras como función de los tamaños de partículas de decorado (incrustaciones irregulares) calculados por el software ImageJ. Es posible notar un cambio en el de tamaño de las partículas del decorado respecto al aumento de concentración porcentual del dopante de Ni.

Tabla 2. Tamaños promedio de grano de incrustaciones o partículas de decorado respecto a dopaje en SCONi.

Concentración de dopante de Ni (% at.)	Tamaño promedio de partícula de decorado aprox. (nm)
0%	112.4
0.5%	106.4
1%	105.5
3%	191.8
5%	165.7

7.4. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La técnica de EDX fue utilizada para caracterizar la composición química de los polvos de SCO, SCONi-1, SCONi-3, SCONi5. La posición de los picos de dispersión de energía de rayos-X indica la presencia de elementos como O, Ni, Sr y Ce. De esta forma se deduce la formación de materiales de naturaleza igual o similar al Sr_2CeO_4 como por ejemplo óxidos de cerio. En las Figuras 14, 15, 16 y 17 se muestran los espectros de las muestras analizadas. A partir de la posición de los picos se puede identificar la presencia de los elementos mencionados y el área bajo la curva determina su concentración. La proporción de los elementos para las muestras se indica en la Tabla 3.

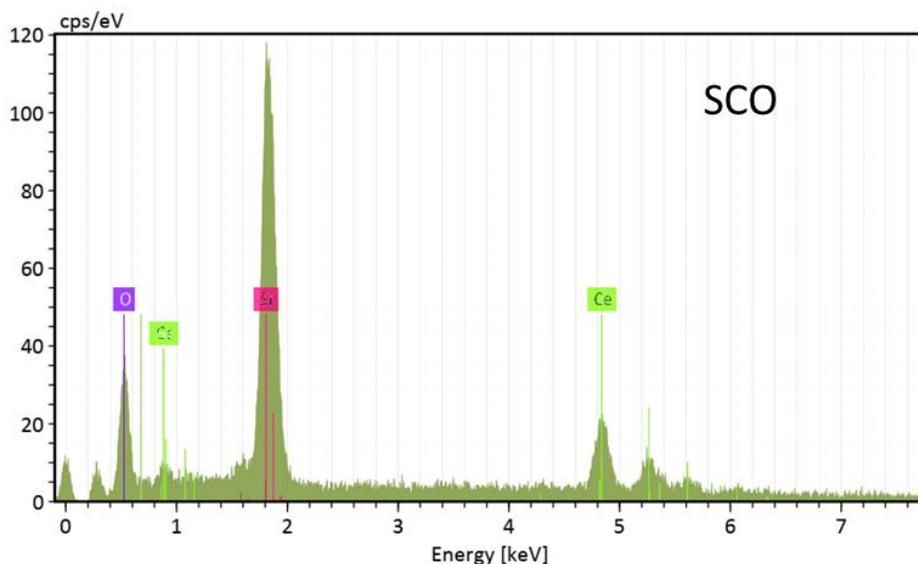


Figura 14. Espectro EDX de la muestra SCO (0% at. de níquel) indicando la presencia de los elementos que la componen.

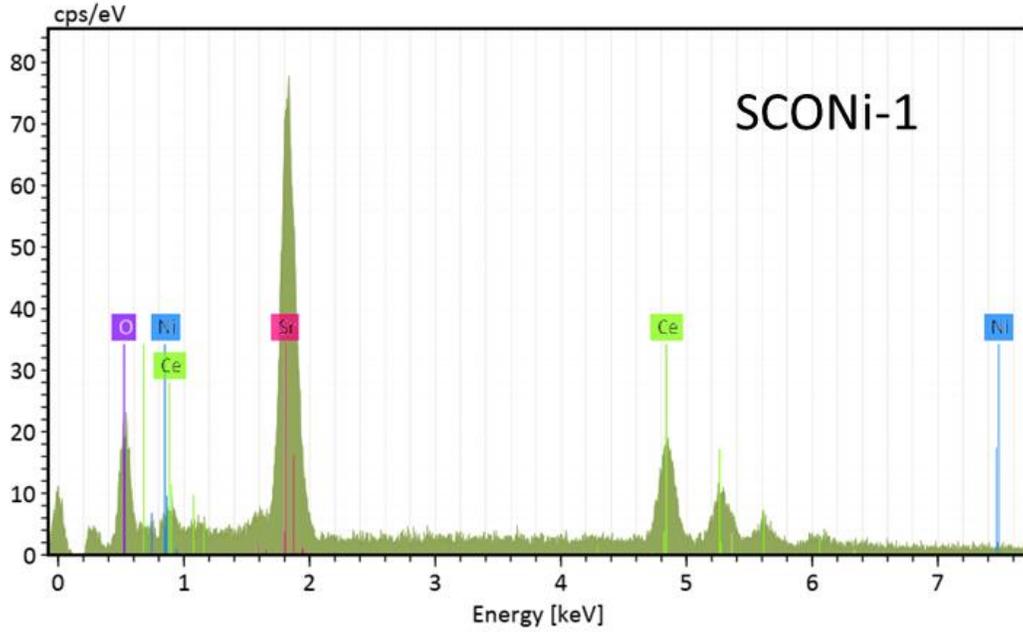


Figura 15. Espectro EDX de la muestra SCONi-1 (1% at. de níquel) indicando la presencia de los elementos que la componen.

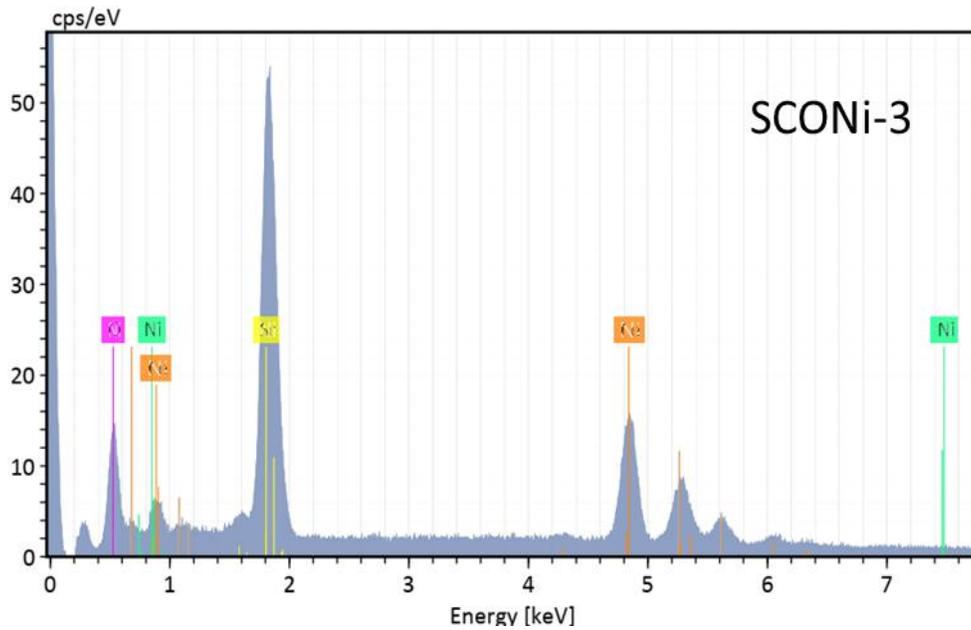


Figura 16. Espectro EDX de la muestra SCONi-3 (3% at. de níquel) indicando la presencia de los elementos que la componen.

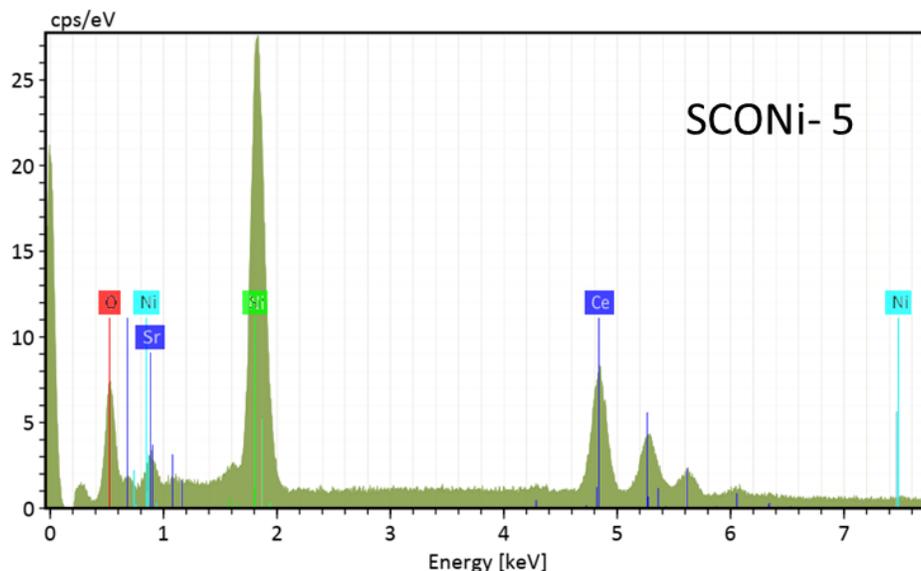


Figura 17. Espectro EDX de la muestra SCONi-5 (5% at. de níquel) indicando la presencia de los elementos que la componen.

La Tabla 3 muestra las cantidades atómicas porcentuales medidas por el equipo de EDX de los elementos de Sr, Ce, O y Ni. Para la muestra SCONi-1 se obtuvo una concentración muy parecida al porcentaje calculado estequiométricamente. Sin embargo, al incrementar la cantidad de dopante el error también se incrementó. Al mantenerse dentro del margen de error de 5% [67] se demuestra la efectividad del método de SC para la formación de polvos de Sr_2CeO_4 puros y dopados. A partir de los datos mostrados en la tabla 3 se infiere la ausencia de materiales espurios, ajenos a la composición de Sr_2CeO_4 , esto, sumado a los espectros de DRX nos indica una robustez del método de preparación para la formación de materiales de Sr_2CeO_4 y Sr_2CeO_4 dopado. El incremento del error es característico en la técnica de EDX debido a que considera óptimamente áreas con superficies planas, por lo que las muestras SCONi-3 y SCONi-5 al contar con una superficie más rugosa respecto a las muestras SCO, SCO-1 y SCO-0.5, tienden a mostrar un mayor margen de error [68].

Tabla 3. Composición atómica de los polvos resultantes del tratamiento térmico.

Muestra	Contenido, % at.			
	O	Sr	Ce	Ni
SCO	48.43	29.08	22.49	0
SCONi-1	46.2	36.9	16.81	0.09
SCONi-3	42.7	39.1	17.63	0.56
SCONi-5	42.9	39.3	17.1	0.7

7.5. Absorbancia y cálculo de band gap óptico

Por medio de la técnica de reflectancia difusa se adquirieron los espectros de absorbancia de los polvos de SCO, SCONi-0.5, SCONi-1, SCONi-3 y SCONi-5. La Figura 18 presenta los espectros de absorbancia de las muestras que en su mayoría manifiestan picos en 268 y 355 nm característicos de los enlaces entre cerio y oxígeno (Ce-O) molécula de Sr_2CeO_4 [19]. El pico de 268 nm corresponde al enlace ecuatorial (Ce-O1) y el pico de 355 nm corresponde al enlace terminal (Ce-O2) del material Sr_2CeO_4 (Figura 3) [69, 70]. La formación de los enlaces característicos del sistema Sr_2CeO_4 aunado a los resultados morfológicos y estructurales, proporcionan información que permite inferir la formación de materiales de Sr_2CeO_4 .

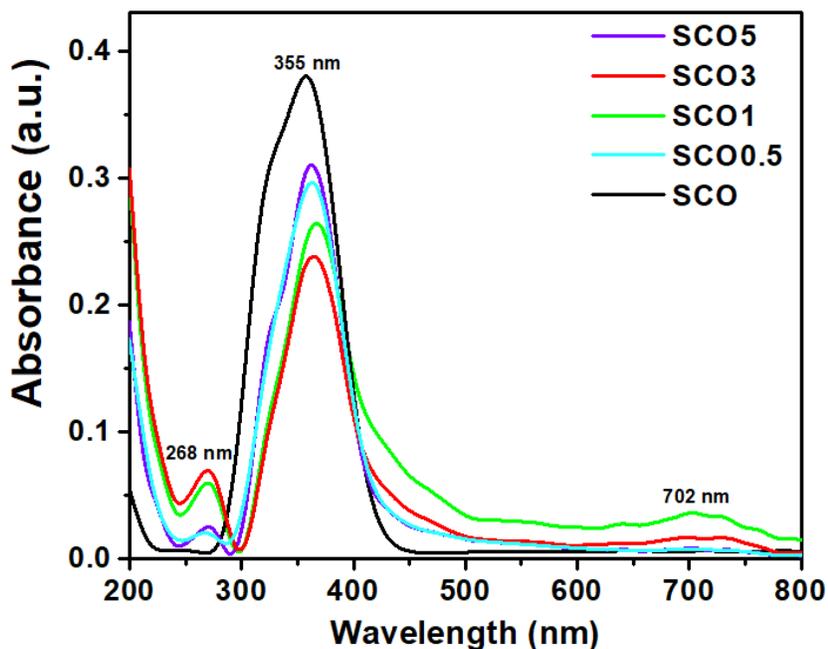


Figura 18. Espectros de absorbancia de las muestras.

Los datos de absorción fueron tratados por el método de Tauc-Davis para calcular la brecha energética de todas las muestras.

Para la caracterización de materiales semiconductores es necesario saber el comportamiento de su banda prohibida (o brecha energética), debido a que de ésta depende la energía de activación. La literatura señala una brecha energética de 2.824 eV teórica para el material de Sr_2CeO_4 , con un margen de error experimental de los 0.166-0.316 eV [71]. En la Figura 19 se muestra gráficamente el valor de banda prohibida para las muestras de SCO (Sr_2CeO_4). La muestra sin dopar cuenta con un valor de 2.84 eV, posicionándose dentro del margen reportado en la literatura [71]. La Figura 19 muestra un decremento en el valor de la brecha energética mostrando un valor de 2.52 eV para un dopaje de 1% at. Este decremento es favorable, representa una disminución de la energía de absorción ($\lambda_{2.61 \text{ eV}} = 475 \text{ nm}$) requerida para iniciar la migración de electrones sobre la superficie del material Sr_2CeO_4 dopado al 1% at. respecto al material sin dopar y a las otras concentraciones de dopante cuya brecha energética sigue siendo menor a la de la muestra sin dopar, lo que indica un efecto favorable del dopaje para el incremento de actividad fotocatalítica con una menor energía de excitación.

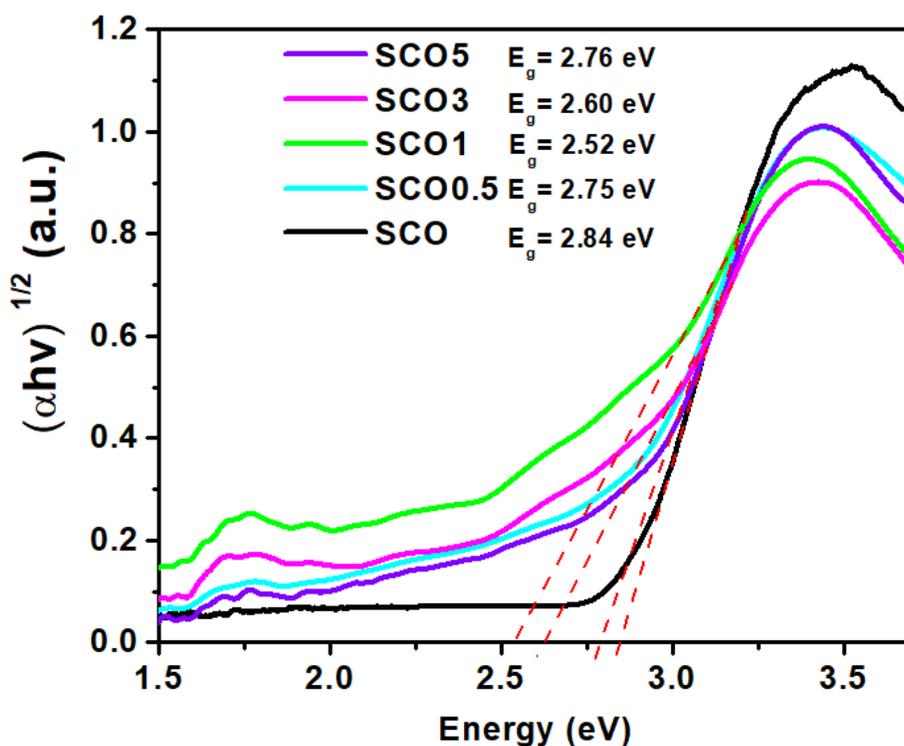


Figura 19. Gráfico de Tauc para determinación de band gap óptico de las muestras.

7.6. Efecto del dopaje de Ni en la luminiscencia de Sr₂CeO₄

En la sección 3.3 se mencionó la importancia del efecto de la luminiscencia en los materiales para procesos fotocatalíticos. La luminiscencia es un proceso de recombinación producido por la relajación de electrones a niveles energéticos base o metaestables. En semiconductores, esta recombinación es entre electrones y huecos, por lo que se deduce que a mayor emisión luminiscente hay una menor actividad fotocatalítica. Al no haber recombinación existirá mayor disponibilidad de electrones y huecos para el proceso fotocatalítico[72, 73].

La técnica utilizada en este proyecto para inhibir los efectos de la recombinación fue el dopaje. Al sustituir átomos dopantes para ocupar el espacio de los huecos formados durante la luminiscencia, evitando la reincorporación de los electrones a la banda de valencia. Esto se manifiesta físicamente como ausencia de emisión de luz en los materiales como se observó en la Figura 10. El efecto del dopaje se observa en los espectros de luminiscencia presentados en la Figura 20 donde las muestras SCO y SCONi-1 muestran una menor intensidad luminiscente, lo que representa una disminución en la cantidad de electrones durante el proceso de recombinación para generar emisión. Esto, posiciona a las muestras SCO y SCONi-1 como materiales fotocatalizadores potenciales con un mejor desempeño respecto a las muestras SCONi-3 y SCONi5, debido a una mayor generación de electrones y huecos para el proceso de fotocátalisis.

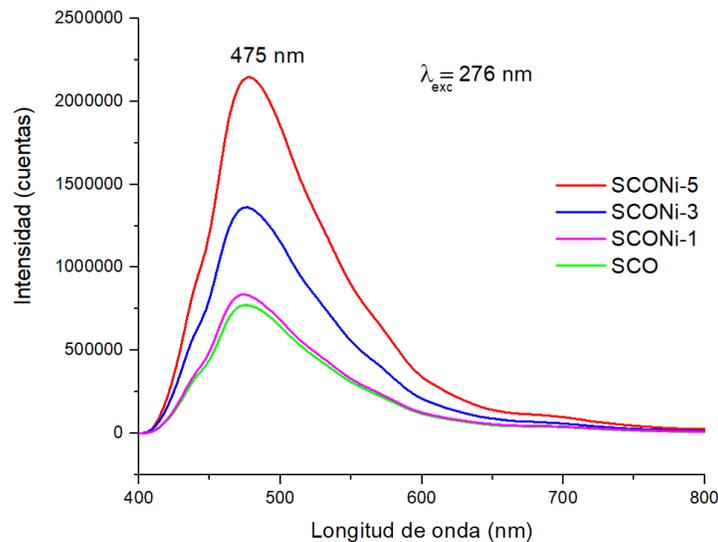


Figura 20. Espectros de luminiscencia de emisión de los materiales: SCO, SCONi-1, SCONi-3 y SCONi-5.

7.7. Fotocatálisis Solar

Los experimentos de fotocatalisis que se desarrollaron en esta tesis fueron llevados a cabo bajo irradiación solar natural dentro de las instalaciones del campus de la Universidad Autónoma de Coahuila el día 29 de enero de 2021 en la ciudad de Saltillo, Coahuila. La Figura 21 muestra el espectro solar de Saltillo detectado por medio de un espectrofotómetro UV-Vis Ocean Optics USB 2000 portátil acoplado con una fibra óptica de 300 μm de diámetro.

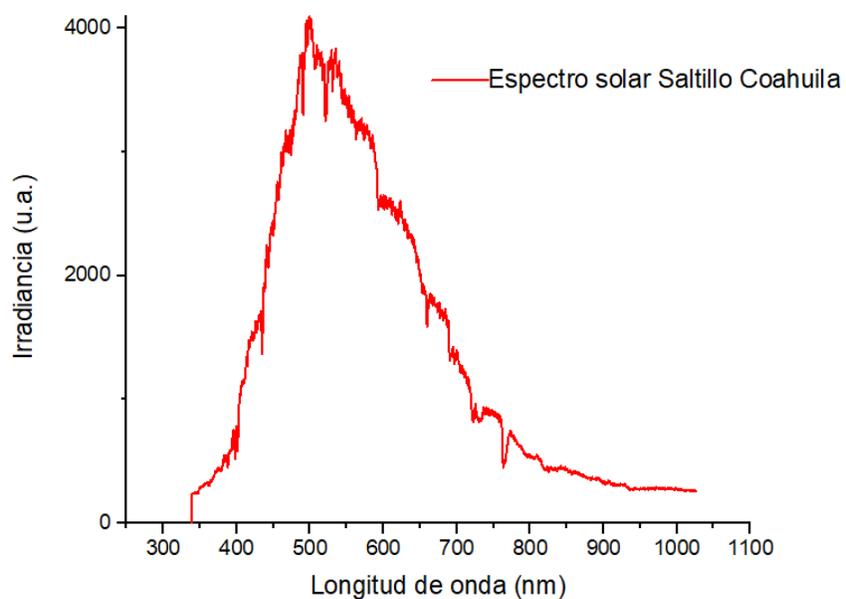


Figura 21. Espectro Solar de Saltillo Coahuila, detectado en la Universidad Autónoma de Coahuila campus Camporredondo.

Se realizaron réplicas del experimento, hasta obtener los resultados preliminares ejemplificados en la Figura 22. Algunas de las muestras en solución mostraron una decoloración total del colorante en un lapso de 90 min como es ilustrado en la Figura 23 b)

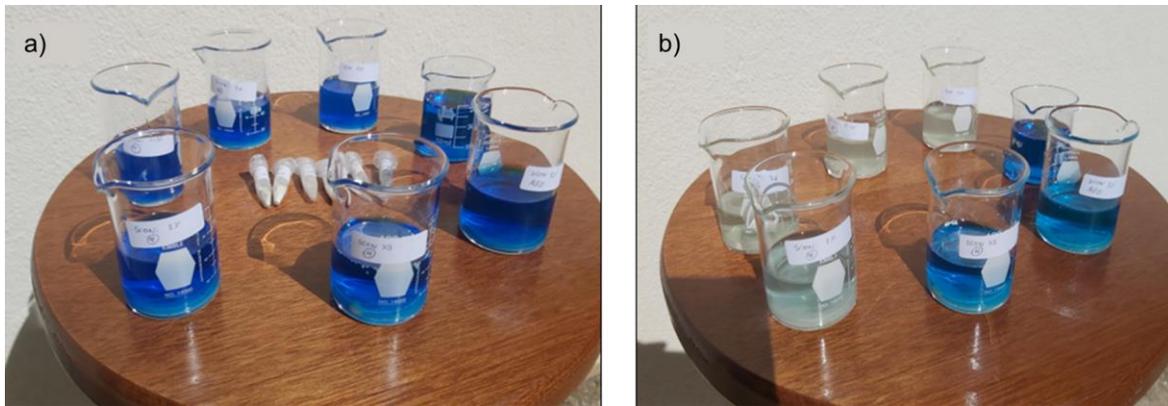


Figura 22. Muestras expuestas a radiación solar por: a) 10 min y b) 90 min.

La Figura 23 exhibe fotografías de alícuotas que muestran el proceso de decoloración para los tiempos 0, 10, 30, 60 y 90 min. En las fotografías se puede apreciar una decoloración progresiva de las soluciones. Por el grado de decoloración, se puede inferir la eficiencia de los fotocatalizadores dopados para degradar al AM contenido en una disolución de 25 ppm. En un lapso de 90 min las muestras SCO, SCONi-0.5, SCONi-1 y SCONi-3 degradan completamente al AM. Se observó una decoloración más rápida en la muestra dopada con una concentración de 0.5% at. de Ni respecto a las otras.

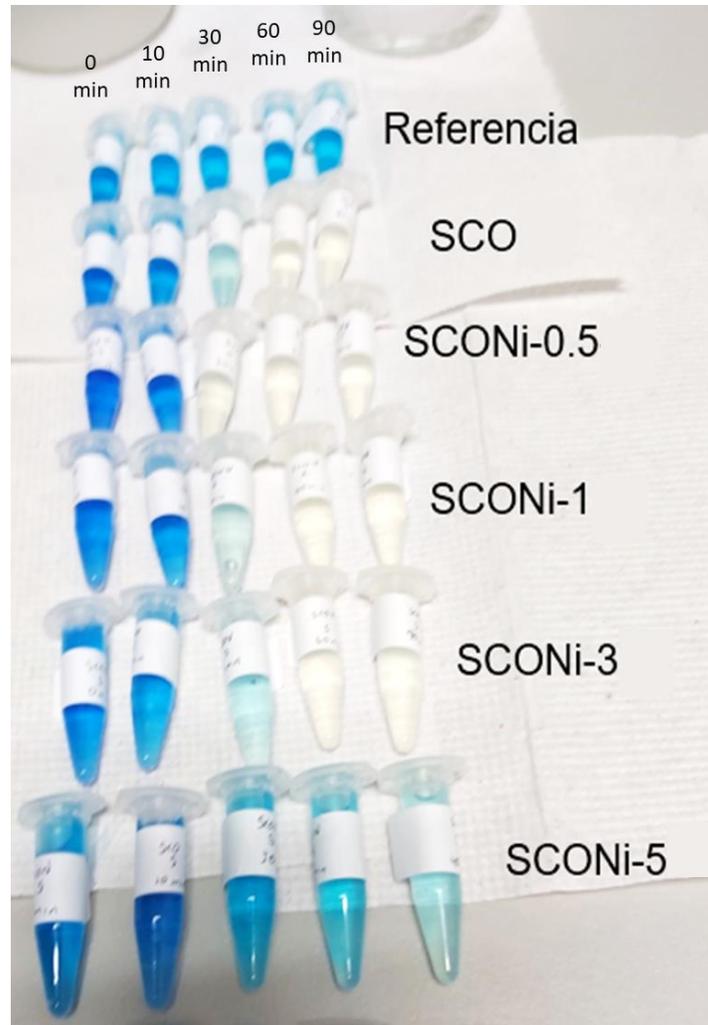


Figura 23. Fotografía de alícuotas extraídas luego del experimento de fotocatalisis.

En la Figura 24, se muestra la fotografía de las dos disoluciones que mostraron una mayor decoloración respecto a las otras muestras, estas contienen los fotocatalizadores SCONi-0.5 (izquierda) y SCO (derecha) a una concentración de 25 ppm de azul de metileno reaccionando bajo luz solar después de 30 min. La disolución de la izquierda muestra visiblemente una mayor decoloración con una concentración de dopante de 0.5 % at. de Ni respecto a la disolución de la derecha con 0% at. de concentración de dopante. Estos resultados muestran que la actividad fotocatalítica de la muestra SCONi-0.5 es más alta que la de SCO, SCONi-1, SCONi-3 y SCONi-5 para AM. Esto se debe a las modificaciones en el área específica generadas por las concentraciones de dopante. En el análisis morfológico de la sección 7.3 se observó que a mayor

cantidad de dopante las partículas de decorado perdían su forma de incrustaciones para formar una textura rugosa. La Tabla 2 indica que las muestras con decorados de menor tamaño fueron la muestras SCONi-1 y SCONi-0.5, por lo que la mejora en la actividad fotocatalítica puede relacionarse con el tamaño de los decorados incrustados en los granos.

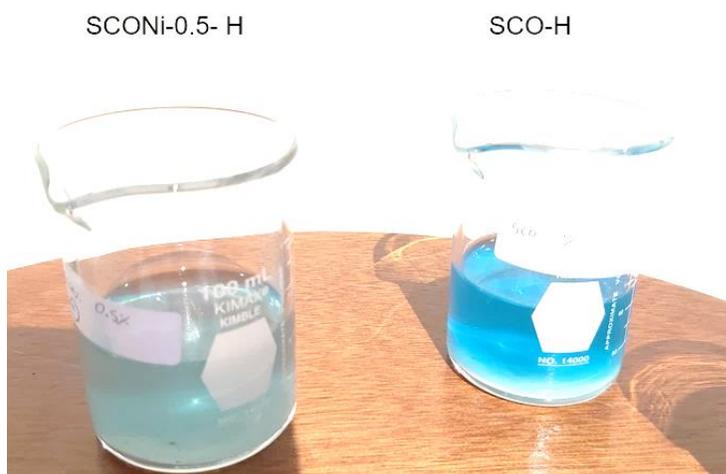


Figura 24. Imágenes de la solución de AM, utilizando el fotocatalizador dopado SCONi-0.5 (izquierda) y sin dopar SCO (derecha) a los 30 min de irradiación solar natural.

Los experimentos del colorante RC se realizaron en el mismo lugar de los experimentos de AM bajo irradiación solar durante un día soleado. Se añadieron 0.3 g de las muestras SCO, SCONi-0.5, SCONi-1 y SCONi-3, respectivamente, a soluciones de 50 mL de 12.5 ppm de RC en agua destilada. Obteniendo resultados como los representados en las fotografías de las Figura 25 y 26 en un lapso de 210 min. Estos experimentos fueron realizados el día 20 de mayo de 2021. La Figura 26a muestra una decoloración visual en las soluciones en 10 min; esta decoloración se hace más notoria en un tiempo de exposición a la luz de 210 min (Figura 26b).

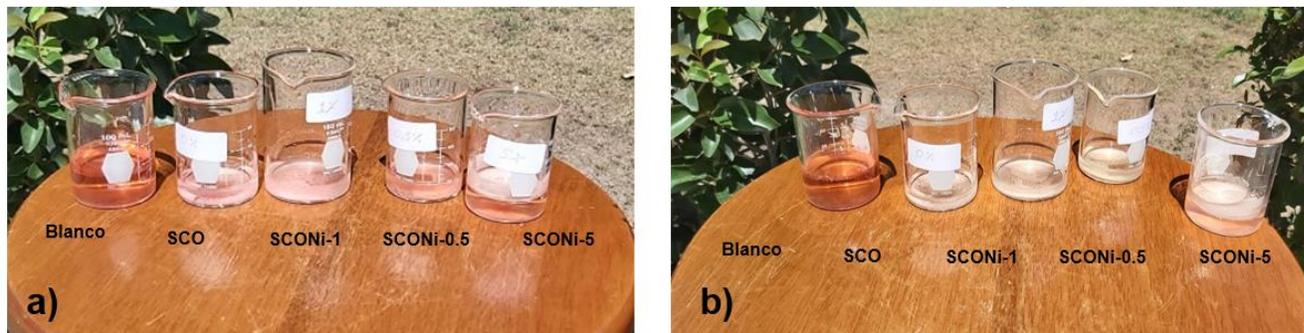


Figura 25. Fotografías de las soluciones RC utilizando los fotocatalizadores obtenidos en esta investigación, al ser expuestas bajo radiación solar natural. a) 10 min b) 210 min.

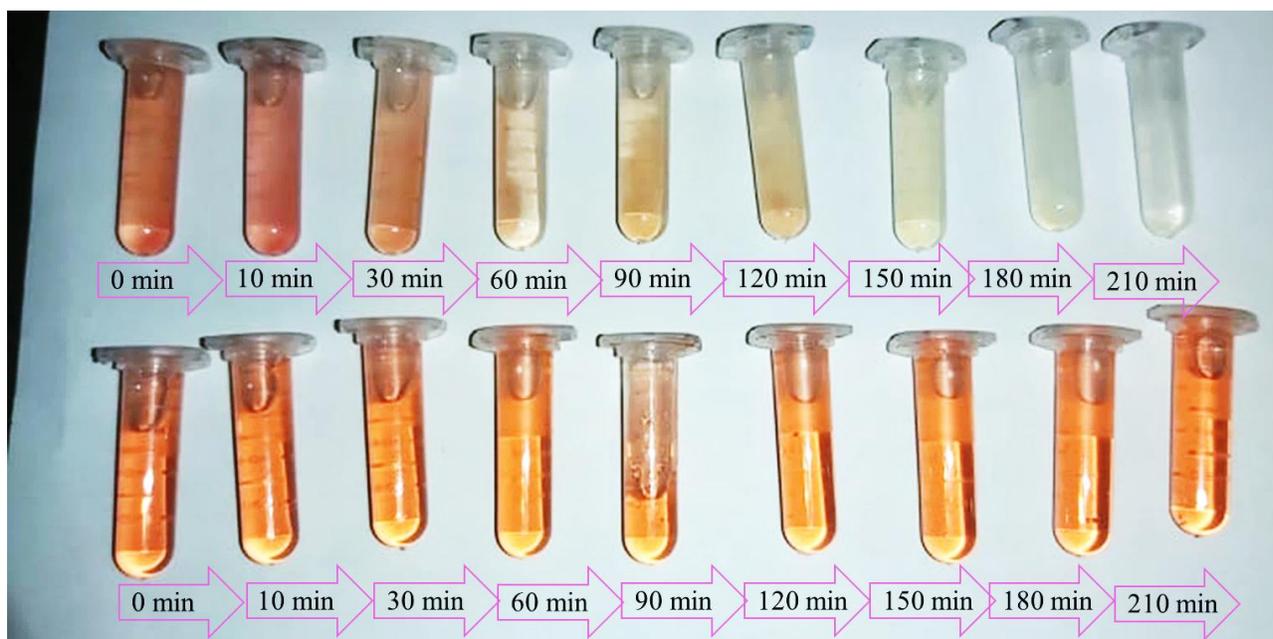


Figura 26. En la fila superior: fotografías de las alícuotas extraídas del proceso de fotocátalisis solar. En la fila inferior muestras extraídas de solución sin material fotocatalizador para uso como referencia (blanco de RC).

El tiempo requerido para observar una decoloración significativa fue mayor para las muestras de RC por lo que se extrajeron alícuotas a los tiempos de 0, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 min, difiriendo de los experimentos de AM. La tendencia indicó una mayor decoloración visible para

las muestras que contenían fotocatalizador del tipo SCONi-1 por lo que se puede deducir una mejor adsorción del colorante rojo congo sobre los polvos de fotocatalizador dopado al 1% at.

7.7.1. Pruebas de absorbancia

Se realizaron pruebas de absorbancia con un espectrofotómetro UV-Vis Unico SQ 4802, tamaño de paso 0.1 nm, para determinar los porcentajes de degradación como función del tiempo en las alícuotas decoloradas por los distintos fotocatalizadores. Los análisis de espectrofotometría UV-Vis revelan la relación que existe entre la longitud de onda incidente en la muestra y la absorción de luz formando bandas características como las mostradas en la Figura 27. En esta figura se observan picos pronunciados en 609 y 690 nm, característicos de la molécula de AM. El aplanamiento de los picos sugiere la degradación de ambos colorantes por efectos descomposición de las moléculas debido a la actividad fotocatalítica (mecanismo de la Figura 3).

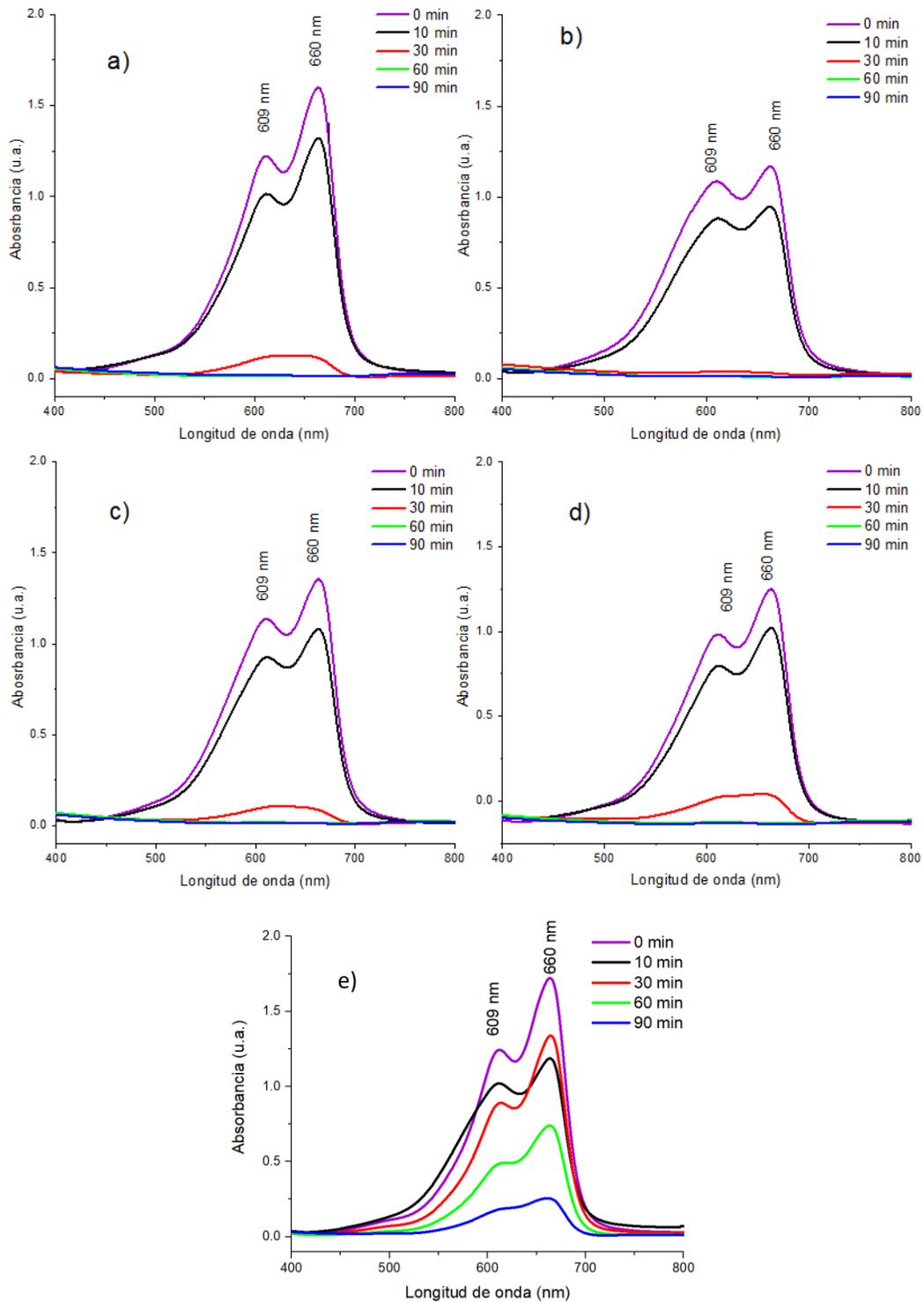


Figura 27. Espectros de absorción de muestras las alícuotas extraídas a distintos tiempos de irradiación utilizando los fotocatalizadores: a) SCO, b) SCONi-0.5, c) SCONi-1, d) SCONi-3, e) SCONi-5.

Los espectros mostrados en la Figura 27, se observa un decremento general en la intensidad de los picos ubicados en el rango entre los 600 nm y los 700 nm, la presencia de señales en esta zona del espectro indica la presencia de anillos de benceno de la molécula de AM [74]. El aplanamiento de los picos indica una disminución en la absorción debido a la probable desintegración de las moléculas causada por la oxidación generada en la fotocatalisis (método de POA). Por la naturaleza altamente oxidativa de los POAs se descarta la posibilidad de formación de azul leucometileno incoloro debido a que esta sustancia es producto de una reacción de reducción y el entorno en el que se evaluaron las alícuotas carece de azúcares reductores o hidróxido de sodio, sustancias necesarias para llevar a cabo esta reacción [75].

También es destacable el comportamiento del espectro de la muestra SCONi-0.5 debido a la tendencia a mostrar una mayor degradación al comparar el espectro de 30 min en todas las figuras, mostrando una curva con intensidad muy baja. Esto queda representado gráficamente en la Figura 28e. También, se puede enfatizar que el incremento de la cantidad porcentual de dopante a partir del 0.5 % influye en una disminución de la actividad fotocatalítica, esto puede deberse a fenómenos morfológicos descritos en la sección 7.3. Estos fenómenos reducen los sitios activos en los que las moléculas pueden adsorberse al incrementar la concentración de dopante como es el caso de las muestras SCONi-3 y SCONi-5.

En la Figura 28 se resume el comportamiento de todas muestras desde los 0 hasta los 90 min. En esta figura queda representado como la muestra SCONi-0.5 tiende a lograr una mayor decoloración en un lapso de 30 min respecto a las otras muestras. En la literatura estos porcentajes son considerados como porcentajes de degradación [76]

$$\% \text{ de degradación} = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) \times 100$$

Ecuación 9. Fórmula utilizada para el cálculo de porcentajes de degradación..

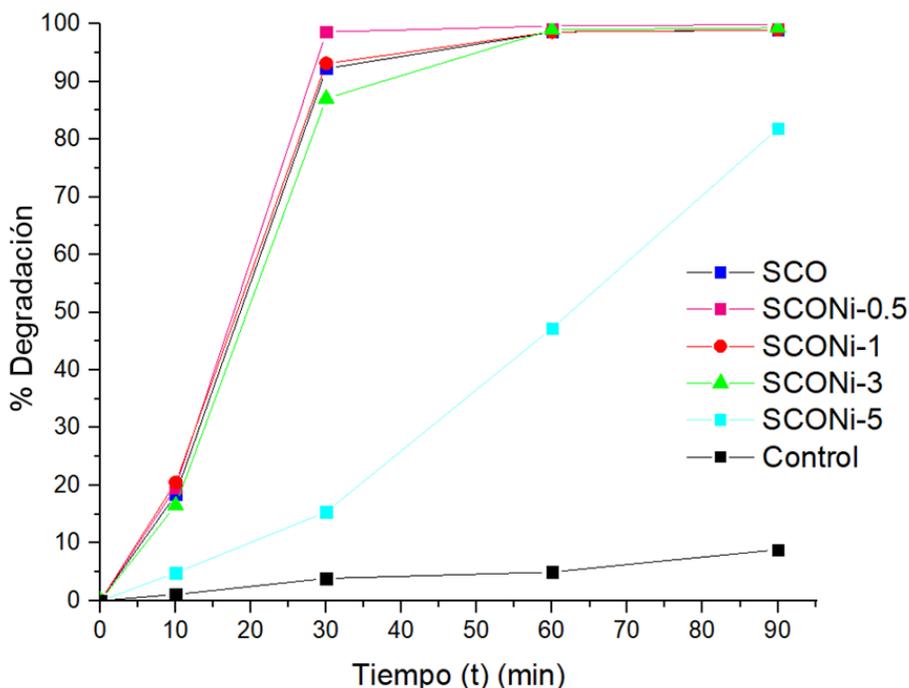


Figura 28. Curvas de degradación fotocatalítica del AM utilizando los distintos fotocatalizadores SCO, SCONi-0.5, SCONi-1, SCONi-1, SCONi-3 y SCONi-5.

Donde C_0 representa la concentración inicial de AM y C la concentración de la alícuota en un momento específico de la fotocatalisis (0, 10, 30, 60 o 90 min).

Los porcentajes de decoloración están determinados en función de la reducción en la intensidad de los picos de los espectros de adsorción respecto al tiempo. Esto se atribuye a la descomposición de los enlaces de la molécula de AM [74]. Los porcentajes de decoloración bajos para la muestra SCONi-5 demuestran la poca mejora de actividad fotocatalítica debido a la modificación en la morfología de los granos por efecto del dopaje mayor a 0.5 % at. Las pruebas de evaluación de COT confirmaron una disminución de las especies químicas con contenido de carbono en las soluciones.

Para la medición de pH se utilizaron tiras de papel reactivas obteniendo los resultados de la Tabla 4. De los datos obtenidos cabe destacar un incremento en el pH, este comportamiento es característico de la producción de radicales $\text{OH}\cdot$ por el rompimiento de los enlaces de las moléculas

de colorante por acción de fotocatalizador generando radicales y iones de hidrógeno [77]. Esto aunado a la basicidad de las soluciones de AM genera los pH mostrados en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de mediciones de pH de muestras de AM con material fotocatalizador en distintos lapsos de tiempo durante el proceso de fotocátalisis.

Tiempo(min)	pH de muestras con material fotocatalizador			
	SCO	SCONi-0.5	SCONi-1	SCONi-3
0	0	9	10	8
10	10	11	11	9
20	11	11	11	10
30	11	12	12	11
60	11	12	12	11
90	12	12	12	12

El comportamiento de las muestras para el colorante de RC fue diferente respecto a las de AM. Esto es representado en la Figura 29, donde se exhiben los espectros de absorbancia de las alícuotas utilizando los diferentes fotocatalizadores SCO, SCONi-0.5, SCONi-1, SCONi-3 y SCONi-5. El comportamiento general de todas las muestras indica un aplanamiento en el pico en 492 nm. La banda de absorción 336 nm está asociada a la absorción de los enlaces de transición π - π de los anillos aromáticos y la banda de 492 nm puede asignarse a la absorción de los enlaces de transición del tipo n- π para los pares de átomos de N que son independientes del cromóforo de tipo azo ($-N\equiv N-$) de la molécula de RC (Figura 2a).

El aplanamiento de los picos características de la molécula de RC que puede indicar una degradación del colorante desde los 0 hasta los 210 min. A partir del análisis los resultados de los espectros de absorción se identificó a la muestra que mostró una mayor decoloración. La muestra SCONi-1 manifiesta un mejor comportamiento para la fotocátalisis, lo cual se puede asociar con una mayor adsorción de las moléculas de colorante de RC, esto con base en la morfología de la muestra SCONi-1 la cual presenta un gran número de decorados (ver figura 13). La figura 30a) describe el comportamiento de todas de las muestras y la figura 30b) es una amplificación del comportamiento en los últimos 10 min, donde se identificar que el fotocatalizador SCONi-1 tiene un mayor porcentaje de decoloración esta tendencia fue mostrada en las réplicas.

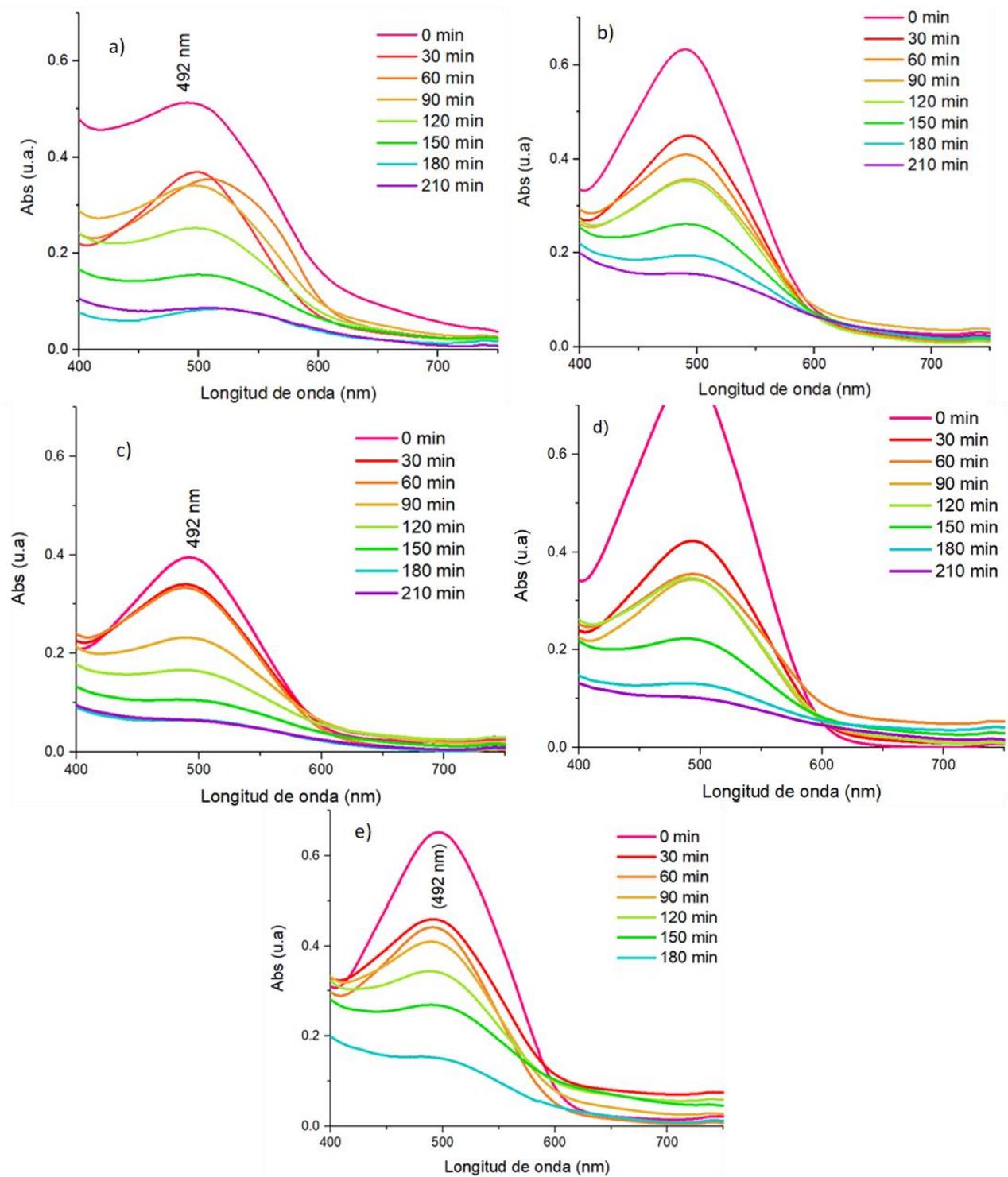


Figura 29. Espectros de absorción de RC tratado con a) SCO, b) SCONi-0.5, c) SCONi-1, d) SCONi-3 y e) SCONi-5 (pico máximo en 492 nm).

La figura 31a) señala un porcentaje de decoloración similar para las muestras SCO, SCONi-1 y SCONi-3. Sin embargo, la ampliación de la Figura 31b) indica un mayor porcentaje de decoloración para la muestra SCONi-1, comparado con los porcentajes de degradación de los fotocatalizadores SCO y SCONi-3.

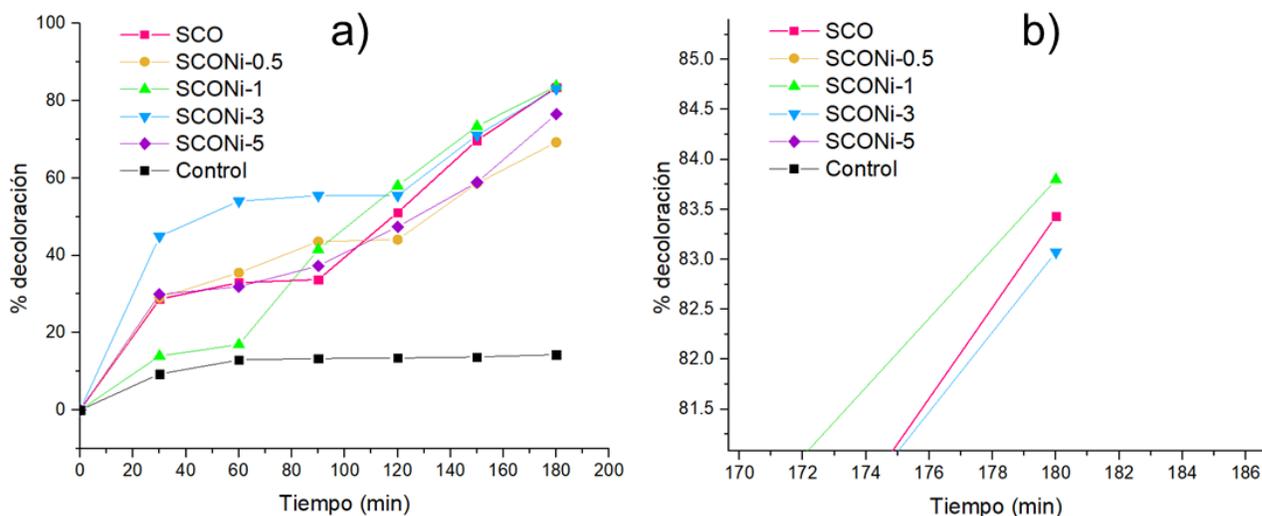


Figura 30. a) Curvas de porcentaje de decoloración de muestras de RC tratado con fotocatalizadores de SCO y SCONi, b) Amplificación de las curvas de RC con fotocatalizadores de SCO y SCONi.

7.8. Fotocatálisis con lámpara incandescente

Como parte de las actividades de caracterización se realizaron pruebas de fotocatálisis utilizando como fuente de irradiación un reactor conformado por un filamento halógeno incandescente cuyo espectro se muestra en la Figura 31.

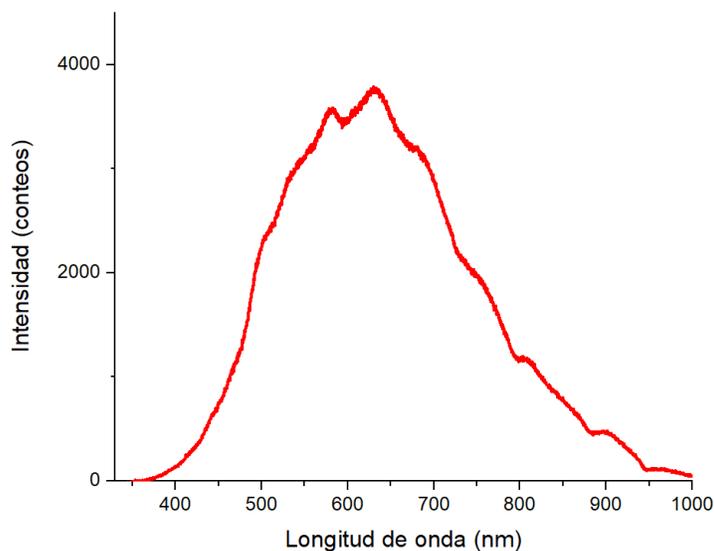


Figura 31. Espectro electromagnético registrado para la lámpara halógena.

Se realizó el experimento de fotocátalisis para AM con una concentración de 25 ppm utilizando la lámpara de filamento como fuente de energía. Las condiciones de toma de alícuotas, concentraciones de dopante y disolución fueron las mismas que para los experimentos de fotocátalisis solar. Solo se omitió el uso de la muestra SCNi-5 debido a la poca decoloración mostrada bajo radiación solar. Las alícuotas, posteriormente, fueron analizadas por espectrofotometría de UV-VIS obteniendo los gráficos de absorbancia. La Figura 32 refiere un comportamiento similar para todas las muestras durante los tiempos de 0, 10 y 20 min, sin embargo, es posible notar (visualmente) un mayor aplanamiento de las curvas de absorción en el lapso de 30 min para la muestra SCNi-0.5. Esto que sugiere una mejor actividad fotocatalítica.

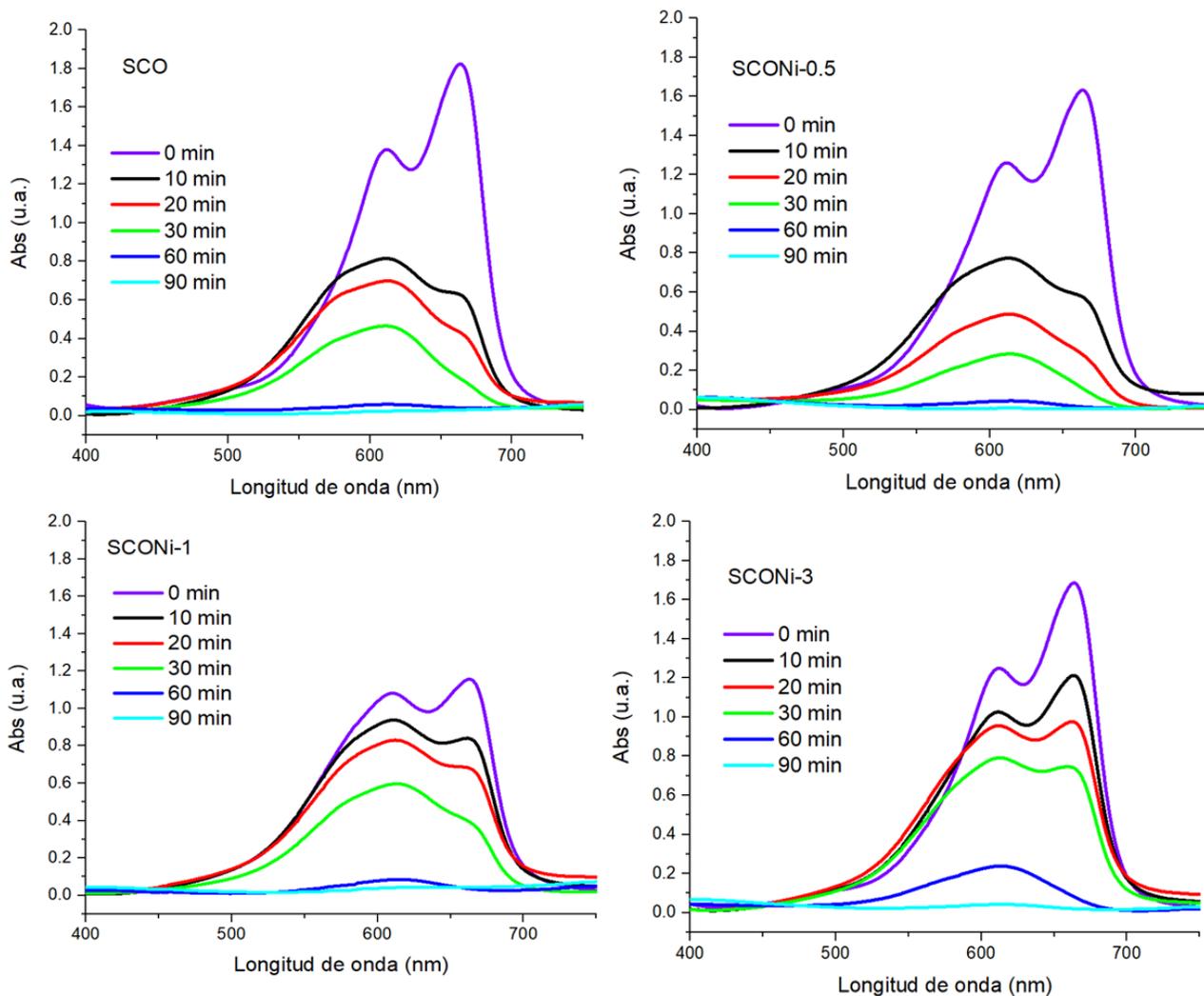


Figura 32. Gráficos de absorción para las alícuotas con muestras de AM irradiadas artificialmente (Concentración de dopante indicado en el ID de la muestra indicado en la Figura).

A partir de los picos máximos de absorción respecto a la longitud de onda de la Figura 32 se calcularon los porcentajes de decoloración representados en la Figura 33 en los que se confirma una mayor decoloración para la muestra tratada con catalizador SCONi-0.5 desde los 20 min. Estos resultados confirman procesos de decoloración de muestras tratadas con materiales fotocatalizadores y una fuente de energía artificial en forma de una lampara halógena comercial.

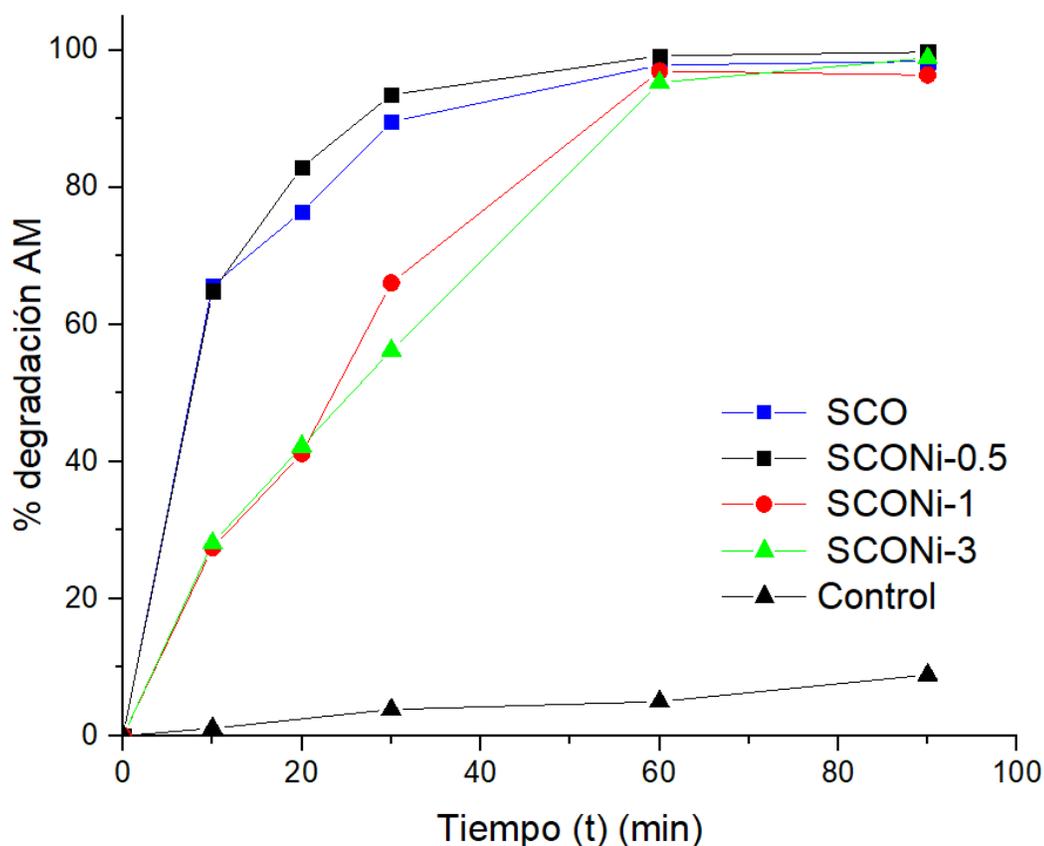


Figura 33. Curvas de degradación para muestras de AM irradiadas artificialmente.

7.9. Carbono orgánico total

El método diferencial fue utilizado para calcular el COT, las alícuotas fueron obtenidas a partir del método de fotocatalisis (Figura 7). Se utilizaron dos soluciones acuosas madre; 1) una de 25 ppm de azul de metileno y 2) otra de 12.5 ppm de rojo Congo. Los experimentos relacionados a la medición del COT fueron realizados en el CIO en León, Gto. el día 15 de junio de 2021.

Como resultado del proceso de fotocatalisis se extrajeron alícuotas de 5 mL en lapsos de 0, 30, 60, 90 y 120 min. Posteriormente, éstas alícuotas fueron centrifugadas en un equipo sigma 2-16p durante 10 min a 11000 rev/min y posteriormente filtradas. Las muestras líquidas obtenidas fueron aforadas a razón de 3 mL de alícuota por cada 7 mL de agua destilada para ser medidas en el equipo de COT. La fotocatalisis fue realizada bajo irradiación solar, por lo que se detectó el espectro solar de la ciudad de León, Gto. en un momento del desarrollo de los experimentos, tal espectro se muestra en la Figura 34.

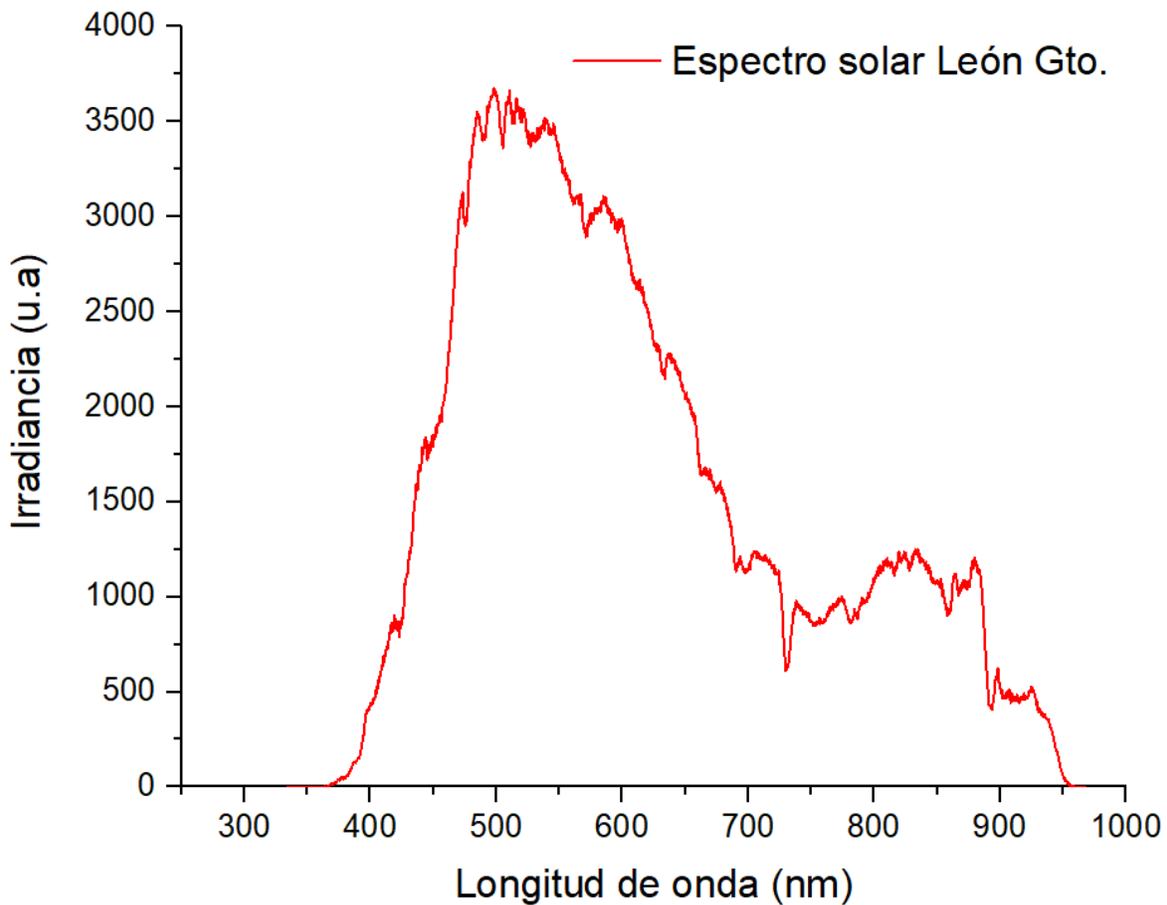


Figura 34. Espectro solar de la ciudad de León Gto en el Centro de Investigaciones de Óptica.

Las muestras utilizadas para la evaluación de COT fueron aquellas que demostraron un mejor comportamiento para la decoloración. Para el AM fue la muestra de SCONi-0.5 (0.5% at de Ni) y para la muestra de RC SCONi-1 (1% at. de Ni). Los máximos detectados en las figuras 36 y 37 indican la concentración de carbono al inicio del proceso de medición del COT 3.413 y 3.265 mg/L para RC y AM, respectivamente. Los aumentos de esta concentración respecto al tiempo se deben generalmente a diferencias en el proceso de filtrado o evaporación de los alícuotas durante la fotocatalisis. Aunque, se mantiene una tendencia a mostrar valores inferiores a 5.061mg/L para el caso de RC y 3.581 mg/L para AM, cantidad de COT promedio de las muestras de referencia sin tratar con material fotocatalizador.

Los puntos mínimos de las Figuras 35 y 36 indican una reducción de la presencia de carbono orgánico en un lapso de 90 min, estas son concentraciones detectadas de 2.319 y 2.067 mg/L para RC y AM, respectivamente. Lo anterior sugiere la decoloración y un decremento de especies de carbono orgánico por acción de la fotocatalisis. Este decremento sugiere efectos de mineralización [78]. La mineralización consiste en la transformación en la que la materia orgánica se degrada en CO_2 , H_2O y compuestos minerales básicos. Esto sugiere una degradación de las moléculas de los colorantes RC y AM, disminuyendo la cantidad de materia orgánica en las soluciones. Estos fenómenos son típicos de los procesos de oxidación avanzada [6].

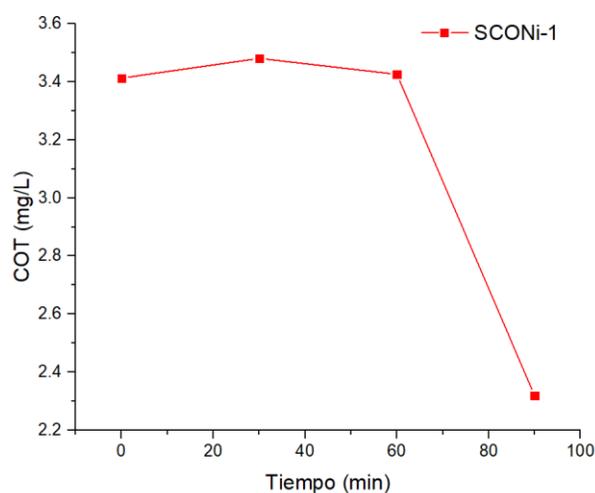


Figura 35. Reduccion de materia orgánica en la muestra del colorante RC tratado con luz solar y fotocatalizador SCONi-1.

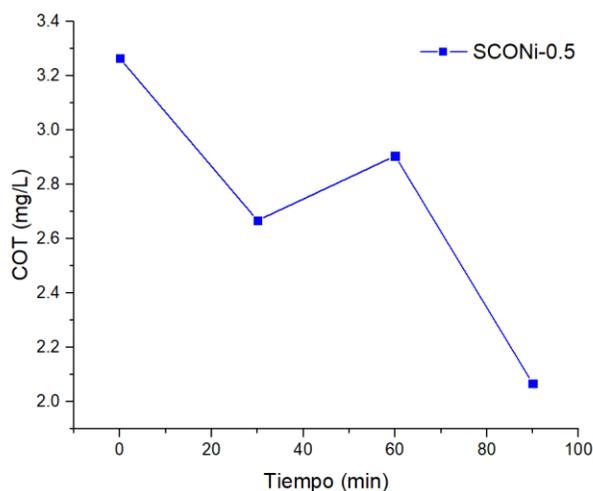


Figura 36. Reduccion de materia organica en la muestra AM con luz solar y fotocatalizador SCONi-0.5.

EL COT también fue evaluado para muestras sometidas a radiación artificial siguiendo el método de fotocatalisis ya planteado. Después del periodo en oscuridad y con la solución en agitación, fueron extraídas muestras de 2 mL y colocadas en tubos eppendorf de dicha capacidad para posteriormente ser expuestas a radiación artificial desde un simulador solar Oriol Sol3A solar simulator (Espectro solar artificial en Figura 37) las muestras fueron distribuidas de forma radial como se muestra en la Figura 38.

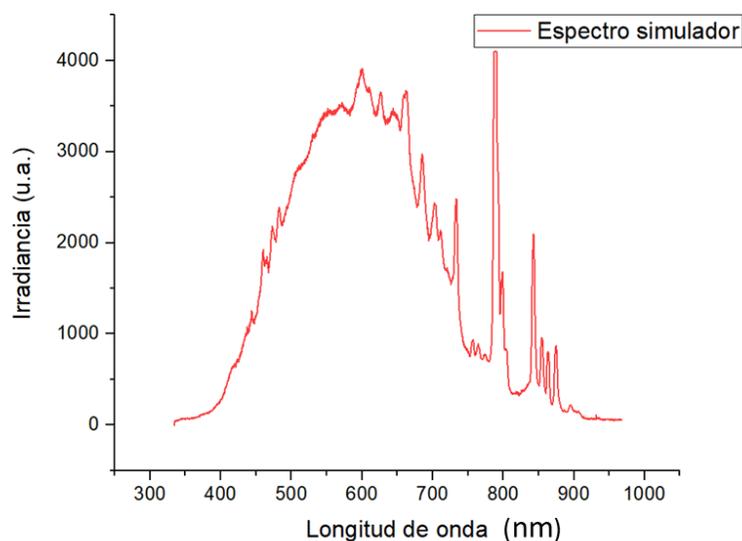


Figura 37. Espectro electromagnético registrado para el simulador solar.

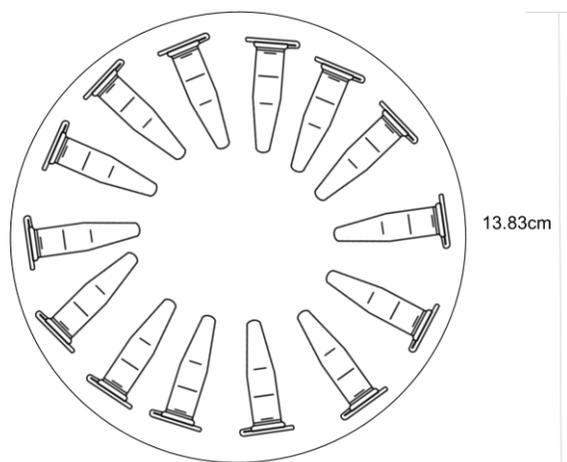


Figura 38. Distribución de tubos eppendorf para alícuotas, el círculo representa la zona irradiada por el simulador.

Una vez obtenidas las alícuotas fueron aforadas a una razón de 1 mL de alícuota y 9 mL de agua destilada para poder cumplir con la cantidad de muestra requerida para el equipo de COT (8 mL). Los datos obtenidos se presentan en las Figuras 39 y 40 en las que, similar al caso de los datos obtenidos por fotocátalisis solar, es posible notar un decremento de materia orgánica en el agua. Sin embargo, estos gráficos pueden presentar errores experimentales, esto se debe a irregularidades debido a pérdidas de la muestra durante el proceso de filtrado y/o efectos de evaporación del volumen de agua durante el proceso de fotocátalisis artificial. Esto se puede observar en el tiempo de 60 min en la Figura 41. Sin embargo, la tendencia en experimentos con fuente solar y artificial muestra un decremento en los índices COT.

Los picos máximos indican la concentración inicial de carbono: 1.427 mg/L para RC y 1.979 para AM a los 0 min. Los picos mínimos finales indican la menor concentración de carbono al finalizar la fotocátalisis: 0.9811 mg/L para RC y 1.34 mg/L para AM a los 120 min. La concentración promedio de carbono para las muestras sin tratar fue de 1.524 mg/L para RC y 1.674 para AM, por lo que el pico inicial de AM sobrepasa este índice, esto puede deberse a efectos de las pérdidas mencionadas anteriormente. No obstante, el decremento respecto al promedio de las muestras de referencia sin tratar es significativo como se observa en las Figuras 39 y 40 lo cual demuestra una tendencia a la disminución de la presencia de material orgánico en las muestras contaminadas tanto por AM como por RC. También se demuestra la posibilidad de realizar procesos de fotocátalisis con fuentes de energía artificiales. Este decremento corresponde a la formación de compuestos a partir de la descomposición de las moléculas de colorante al ser oxidadas después de adherirse a la superficie de las partículas de material fotocatalizador.

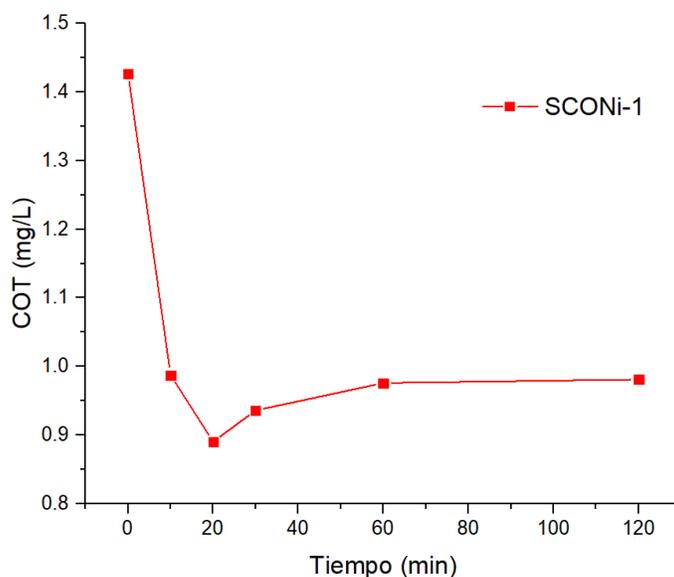


Figura 39. Curva de reducción de Carbono Orgánico Total (COT) como función del tiempo para la muestra SCONi-1 bajo luz artificial.

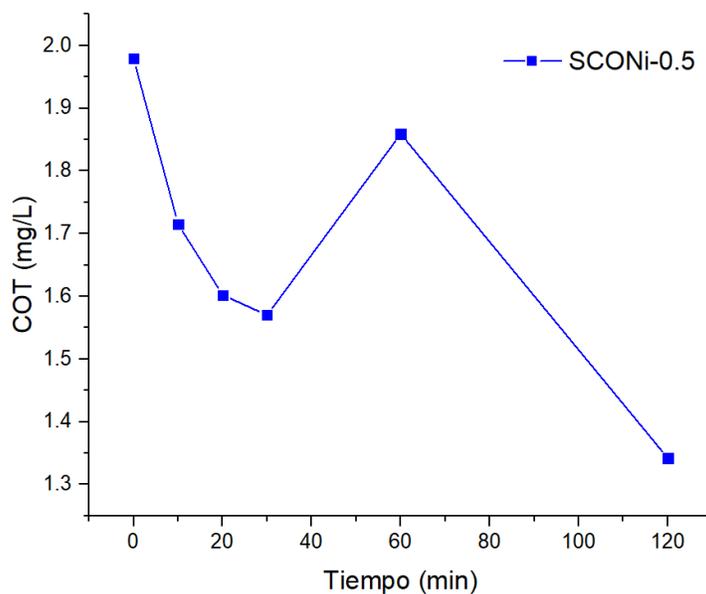


Figura 40. Curva de reducción de materia orgánica (COT) en la muestra del colorante AM con luz artificial y fotocatalizador SCONi-0.5.

A partir de los datos obtenidos de los gráficos de COT podemos deducir el efecto de fotodegradación de los colorantes manifestado visualmente en la decoloración de las muestras y químicamente en la reducción de la presencia de materia orgánica. La materia orgánica tuvo una reducción mayor al 70% para las muestras de RC y mayor al 50% para las muestras de AM esto implicaría una mayor adhesión del colorante RC a los polvos fotocatalizadores. Por lo anterior, se

abre un área de oportunidad en la que se puedan incrementar los porcentajes de reducción de materia orgánica hasta un 100%.

Cabe destacar la demostración de fotodegradación con fuentes renovables y artificiales para aplicaciones a mayor escala en el futuro puesto el método de síntesis demostró su robustez para la producción de materiales fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 .

8. Conclusiones

- El análisis de difracción de rayos-X indica que todos los fotocatalizadores presentaron la estructura ortorrómbica de Sr_2CeO_4 . Por lo tanto, el proceso de síntesis del material implica reacciones de combustión y transformaciones térmicas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ que forman fotocatalizadores de Sr_2CeO_4 y $\text{Sr}_2\text{CeO}_4: x\text{Ni}$.
- El cambio morfológico de las muestras respecto al incremento porcentual de dopaje se manifestó en forma de decorados incrustados en los granos de material. Las muestras con incrustados de menor tamaño mostraron una mejor actividad fotocatalítica (SCONi-0.5 y SCONi-1).
- El efecto del dopaje de Sr_2CeO_4 con Ni provoca una drástica disminución de la intensidad luminiscente en los fotocatalizadores SCONi-0.5, y SCONi-1 bajo excitación UV. Esto sugiere menor recombinación entre los electrones/huecos (e-h), lo que tiene como consecuencia una superior actividad fotocatalítica en estas dos muestras de fotocatalizador.
- Los cálculos a través del método de Tauc-Davis señalan un decremento entre la brecha energética del Sr_2CeO_4 puro ($E_g= 2.84\text{ eV}$) respecto al dopado con 1% de níquel ($E_g= 2.52\text{ eV}$). Esta disminución significa un menor requerimiento de energía luminosa para lograr el desprendimiento de los electrones de la capa de valencia.
- Los polvos fotocatalizadores SCONi-0.5, y SCONi-1 resultaron ser efectivos para el desarrollo de actividad fotocatalítica para la degradación de los colorantes AM y RC, respectivamente. Logrando la degradación completa del AM en un tiempo de 90 min bajo irradiación solar natural mediante el uso del fotocatalizador SCONi-0.5.
- Los tiempos de degradación de los fotocatalizadores preparados son menores respecto a otros materiales reportados en la literatura como el $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$ [79] y el Sr_2CeO_4 sin dopar [19] esto los posiciona como una alternativa efectiva en términos de tiempo.
- La disminución del COT durante el proceso de fotocátalisis demuestra el efecto de degradación de AM y RC en el agua, debido a que se infiere una mineralización de estos al emplear los fotocatalizadores de SCONi-0.5 y SCONi-1.
- Los fotocatalizadores SCONi-0.5, y SCONi-1 pudieron activarse con distintas fuentes de radiación como: irradiación solar, lámpara incandescente visible y simulador solar. Por lo que, la versatilidad en cuanto al uso de fuentes para estimular los fotocatalizadores estudiados los convierte en excelentes candidatos para la remoción de los colorantes.

9.Referencias bibliográficas

- [1] D.H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* (2019) 577–638.
- [2] J.W. Verhoeven. Glossary of terms used in photochemistry. *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 2223–2286.
- [3] J. Haber. Manual on catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1227–1246.
- [4] P. Muller. Glossary of terms used in physical organic chemistry: *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1077–1184.
- [5] M. Popa, G.-A. Dumitrel, G. Mirel, D.-V. Popa. Anthropogenic Contamination of Water From Galda River - Alba County, Romania. *Agric. Agric. Sci. Procedia.* 6 (2015) 446–452.
- [6] L. Castro-Peña, J.E. Durán-Herrera. Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Rev. Tecnol. En Marcha.* 27 (2014) 40.
- [7] V. Arantes, C. Baldocchi, A.M.F. Milagres. Degradation and decolorization of a biodegradable-resistant polymeric dye by chelator-mediated Fenton reactions. *Chemosphere.* 63 (2006) 1764–1772.
- [8] X. Lin, J. Xu, A.A. Keller, L. He, Y. Gu, W. Zheng, D. Sun, Z. Lu, J. Huang, X. Huang, G. Li. Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. *Sci. Total Environ.* 744 (2020) 1-11.
- [9] C. Ma, F. Wang, C. Zhang, Z. Yu, J. Wei, Z. Yang, Y. Li, Z. Li, M. Zhu, L. Shen, G. Zeng. Photocatalytic decomposition of Congo red under visible light irradiation using MgZnCr-TiO₂ layered double hydroxide. *Chemosphere.* 168 (2017) 80–90.
- [10] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, Z. Ren. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *J. Hazard. Mater.* 395 (2020) 1-95.
- [11] C. Xia, T. Hong Chuong Nguyen, X. Cuong Nguyen, S. Young Kim, D.L.T. Nguyen, P. Raizada, P. Singh, V.-H. Nguyen, C. Chien Nguyen, V. Chinh Hoang, Q. Van Le. Emerging

cocatalysts in TiO₂-based photocatalysts for light-driven catalytic hydrogen evolution: Progress and perspectives. *Fuel*. 307 (2022) 1-18.

- [12] S.Y. Kim, S. Zhao, D. Jung, B.J. Cha, S. Saqlain, H. Choe, C.-C. Hwang, Y.D. Kim. Visible light responsive rutile TiO₂ photocatalysts mixed with cement: Enhancement effect driven by TiO₂/cement interfaces. *Appl. Surf. Sci.* 570 (2021) 1-10.
- [13] M. Mousavi, J.B. Ghasemi. Novel visible-light-responsive Black-TiO₂/CoTiO₃ Z-scheme heterojunction photocatalyst with efficient photocatalytic performance for the degradation of different organic dyes and tetracycline. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 121 (2021) 168–183.
- [14] V. Thiagarajan, S.A. Alex, R. Seenivasan, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee. Toxicity evaluation of nano-TiO₂ in the presence of functionalized microplastics at two trophic levels: Algae and crustaceans. *Sci. Total Environ.* 784 (2021) 1-11.
- [15] Y. Xiao, Y. Du, Y. Xiao, X. Zhang, J. Wu, G. Yang, Y. He, Y. Zhou, W.J.G.M. Peijnenburg, L. Luo. Elucidating the effects of TiO₂ nanoparticles on the toxicity and accumulation of Cu in soybean plants (*Glycine max* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 219 (2021) 1-8.
- [16] B. Jovanović, E.M. Whitley, K. Kimura, A. Crumpton, D. Palić. Titanium dioxide nanoparticles enhance mortality of fish exposed to bacterial pathogens. *Environ. Pollut.* 203 (2015) 153–164.
- [17] E. Danielson, M. Devenney, D.M. Giaquinta, J.H. Golden, R.C. Haushalter, E.W. McFarland, D.M. Poojary, C.M. Reaves, W.H. Weinberg, X. Di Wu. A rare-earth phosphor containing one-dimensional chains identified through combinatorial methods. *Science* 279 (1998) 837–839.
- [18] J. Zhong, J. Wang, L. Tao, M. Gong, L. Zhimin, Y. Chen. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO₂/Sr₂CeO₄: Preparation and photocatalytic behavior of TiO₂/Sr₂CeO₄. *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 200–204.
- [19] E. Viesca-Villanueva, J. Oliva, C.R. Garcia, C. Gomez-Solis, L.A. Diaz-Torres, F. Avalos-Belmonte, C.M. Badillo-López, A.I.M.- Enriquez, M.A. Garcia-Lobato. Effect of the urea concentration on the luminescence and photocatalytic properties of Sr₂CeO₄ powders synthesized by a combustion method. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 410 (2021) 1-7
- [20] W. Somasiri, X.F. Li, W.Q. Ruan, C. Jian. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic

sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3692–3699.

- [21] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [22] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 717 (2020) 1-19.
- [23] H. Berneth, *Azine Dyes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, (2008). 475-507.
- [24] N. Goluboff, R. Wheaton. Methylene blue induced cyanosis and acute hemolytic anemia complicating the treatment of methemoglobinemia. *J. Pediatr.* 58 (1961) 86–89.
- [25] M. Akazawa, Y.H. Wu, W.M. Liu. Allergy-like reactions to methylene blue following laparoscopic chromopertubation: A systematic review of the literature. *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.* 238 (2019) 58–62.
- [26] M.M. Mahadevan, G.A. Weitzman, S. Hogan, S. Breckinridge, M.M. Miller. Methylene blue but not indigo carmine is toxic to human luteal cells in vitro. *Reprod. Toxicol.* 7 (1993) 631–633.
- [27] A. Moradzadeh, A. Mahjoub, M. Abdullah Seyd Sadjadi, M. Hossaini Sadr, N. Farhadyar. Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Congo Red by ZnZrO₃/ZnO/ZrO₂. *Int. J. Nano Dimens.* 11 (2020) 32–40.
- [28] M. Chahkandi. Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle. *Mater. Chem. Phys.* 202 (2017) 340–351
- [29] C. Roth. Ficha de datos de seguridad. Reglamento no. 1907-2006 (2020) 1-15.
- [30] Y. Zeng, L. Cai, H. Wang, L. Li, W. You, L. Guo, G. Chen. Resonance light scattering study on the interaction between quinidine sulfate and congo red and its analytical application. *Luminescence.* 25 (2009) 30-35.
- [31] P. V. Nidheesh, M. Zhou, M.A. Oturan. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere.* 197 (2018) 210–227.

- [32] L. Wang, Q. Zhang, B. Chen, Y. Bu, Y. Chen, J. Ma, F.L. Rosario-Ortiz. Photolysis and photocatalysis of haloacetic acids in water: A review of kinetics, influencing factors, products, pathways, and mechanisms. *J. Hazard. Mater.* 391 (2020) 1-24.
- [33] K. Jones. Mike Lancaster (Ed): *Green Chemistry: An Introductory Text*. 3rd Ed. *Chromatographia*. 80 (2017) 1597–1597.
- [34] S.E. Braslavsky. Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: . *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 293–465.
- [35] Deekshitha, V. Shetty K. Solar light active biogenic titanium dioxide embedded silver oxide (AgO/Ag₂O@TiO₂) nanocomposite structures for dye degradation by photocatalysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 132 (2021) 1-11.
- [36] J. Lu, J. Sun, X. Chen, S. Tian, D. Chen, C. He, Y. Xiong. Efficient mineralization of aqueous antibiotics by simultaneous catalytic ozonation and photocatalysis using MgMnO₃ as a bifunctional catalyst. *Chem. Eng. J.* 358 (2019) 48–57.
- [37] O. Abbas, C. Rebufa, N. Dupuy, J. Kister. FTIR-Multivariate curve resolution monitoring of photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions. Comparison with HPLC as a reference method. *Talanta*. 77 (2008) 200–209.
- [38] X. Meng, N. Yun, Z. Zhang. Recent advances in computational photocatalysis: A review. *Can. J. Chem. Eng.* 97 (2019) 1982–1998.
- [39] P. Lianos. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 575–590.
- [40] I. Garrido, P. Flores, P. Hellín, N. Vela, S. Navarro, J. Fenoll. Solar reclamation of agro-wastewater polluted with eight pesticides by heterogeneous photocatalysis using a modular facility. A case study. *Chemosphere*. 249 (2020) 1-9.
- [41] M.-A. Serrano Jareño. Estudio de irradiancia de bandas del espectro solar. Factores de banda para la caracterización de condiciones atmosféricas en Valencia. (2013) 1-272.
- [42] A. Boughelout, R. Macaluso, M. Kechouane, M. Trari. Photocatalysis of rhodamine B and methyl orange degradation under solar light on ZnO and Cu₂O thin films. *React. Kinet.*

Mech. Catal. 129 (2020) 1115–1130.

- [43] R. Katal, S. Masudy-Panah, M. Tanhaei, M.H.D.A. Farahani, H. Jiangyong. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. Chem. Eng. J. 384 (2020) 1-79.
- [44] M.M. Leroux, Z. Doumandji, L. Chézeau, L. Gaté, S. Nahle, R. Hocquel, V. Zhernovkov, S. Migot, J. Ghanbaja, C. Bonnet, R. Schneider, B.H. Rihn, L. Ferrari, O. Joubert. Toxicity of TiO₂ Nanoparticles: Validation of Alternative Models. Int. J. Mol. Sci. 21 (2020) 1-79.
- [45] A.B. Sengul, E. Asmatulu. Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. Environ. Chem. Lett. 1 (2020) 1-25.
- [46] C.R. García, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, M. Guzman, C. Angeles-Chavez. Photoluminescent and photocatalytic properties of bismuth doped strontium aluminates blended with titanium dioxide. Mater. Sci. Semicond. Process. 37 (2015) 105–111.
- [47] C.R. García, J. Oliva, A. Arroyo, M.A. Garcia-Lobato, C. Gomez-Solis, L.A.D. Torres. Photocatalytic activity of bismuth doped SrAl₂O₄ ceramic powders. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 351 (2018) 245–252.
- [48] N. Martinez Gracida, M.T. Romero De la Cruz, C.E. Rodriguez Garcia. Luminescent Materials applied in Diagnostic and Medical Treatment Techniques. J. BioProcess Chem. Technol. 9 (2017) 35–42.
- [49] A.E. Martínez Cantón. Fotoluminiscencia Resuelta En Tiempo Aplicada Al Estudio De Materiales Semiconductores Basados En Compuestos Ii-Vi (2007) 1-74.
- [50] I. Ganesh, A.K. Gupta, P.P. Kumar, P.S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan. Preparation and characterization of Ni-doped TiO₂ materials for photocurrent and photocatalytic applications. Sci. World J. 2012 (2012) 1-16.
- [51] M. Wang, G. Jun Yang, M. Yan You, Y. Hua Xie, Y. Zhao Wang, J. Han, T. Zhu. Effects of Ni doping contents on Effect of Ni doping on the structural, optical and photocatalytic activity of MoS₂, p photocatalytic activity of B-BiVO₄ synthesized through sol-gel and impregnation two-step method. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 27 (2017) 2022–2030.
- [52] M.I. Khan, M.S. Hasan, K.A. Bhatti, H. Rizvi, A. Wahab, S.U. Rehman, M.J. Afzal, A.

- Nazneen, M. Fiaz Khan, A. Nazir, M. Iqbal. Effect of Ni doping on the structural, optical and photocatalytic activity of MoS₂, prepared by Hydrothermal method. *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 1-9.
- [53] Y.H. Tseng, B.K. Huang. Photocatalytic degradation of NO_x using Ni-containing TiO₂. *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1-8.
- [54] H. Chen, L. Ding, W. Sun, Q. Jiang, J. Hu, J. Li. Synthesis and characterization of Ni doped SnO₂ microspheres with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Adv.* 5 (2015) 56401–56409.
- [55] Materials Science. Materials Data on Sr₂CeO₄ by Materials Project. *Mater. Sci.* 36 (2020).
- [56] C.H. Lu, T.Y. Wu, C.H. Hsu. Synthesis and photoluminescent characteristics of Sr₂CeO₄ phosphors prepared via a microwave-assisted solvothermal process. *J. Lumin.* 130 (2010) 737–742.
- [57] E. Viesca-Villanueva, J. Oliva, D. Chavez, C.M. Lopez-Badillo, C. Gomez-Solis, A.I. Mtz-Enriquez, C.R. Garcia. Effect of Yb³⁺ codopant on the upconversion and thermoluminescent emission of Sr₂CeO₄:Er³⁺, Yb³⁺ phosphors. *J. Phys. Chem. Solids.* 145 (2020) 1-10
- [58] G. Singh. A review on effect of heat treatment on the properties of mild steel. *Mater. Today Proc.* (2020) 1-3
- [59] M. Khomutov, A. Cheresheva, P. Petrovskiy, D. Daubarayte, V. Cheverikin, A. Sova, A. Travyanov, I. Smurov. Microstructure of Al–Mg–Sc–Zr alloy cold spray deposits after heat treatment and hot isostatic pressing. *J. Alloys Compd.* (2020) 1-1.
- [60] T. Kurokawa, R. Mori, O. Norimasa, T. Chiba, R. Eguchi, M. Takashiri. Influences of substrate types and heat treatment conditions on structural and thermoelectric properties of nanocrystalline Bi₂Te₃ thin films formed by DC magnetron sputtering. *Vacuum.* 179 (2020) 1-9.
- [61] K.C. Patil, M.. Hedge. *Nanocrystalline Oxide Materials*, 1st ed., World Scientific Publishing, Singapore, 2008.
- [62] C.E. Rodríguez-García, N. Perea-López, O. Raymond, G.A. Hirata. Photoluminescence

Properties of Eu-Doped $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$. *Sci. Adv. Mater.* 4 (2012) 563–567.

- [63] W. Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817.
- [64] M.R. Lescano, A.O. Lopez, R.L. Romero, C.S. Zalazar. Degradation of chlorpyrifos formulation in water by the $\text{uv}/\text{h}_2\text{O}_2$ process: lumped kinetic modelling of total organic carbon removal. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2020) 1-7.
- [65] A. Shimadzu. (Ed. 1) Total Organic Carbon Analysis Measurement of total nitrogen (TN) for protein estimation in pharmaceutical vaccines on the Shimadzu TOC-L with TNM-L, © Shimadzu Corporation (2020) 1-2
- [66] A. Shimadzu. (Ed. 1) Analysis of TOC and TN in Fertilizers, © Shimadzu Corporation (2020) 1-3
- [67] A. Orellana Martinez. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (XEDS). Servicio de Microscopía Electrónica. 2010 (1-11).
- [68] K. O’Gorman, F. Brink, D. Tanner, B. Li, Z. Jacobs. Calibration of a QEM-EDS system for rapid determination of potassium concentrations of feldspar grains used in optical dating. *Quat. Geochronol.* 61 (2021) 1–11.
- [69] F. Goubin, X. Rocquefelte, M. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, S. Jobic. Experimental and Theoretical Characterization of the Optical Properties of CeO_2 , SrCeO_3 , and Sr_2CeO_4 Containing Ce^{4+} Ions. *Chem. Mater.* 16 (2004) 662–669.
- [70] Y.A.S. Khadar, A. Balamurugan, V.P. Devarajan, R. Subramanian. Hydrothermal synthesis of gadolinium (Gd) doped cerium oxide (CeO_2) nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. *Orient. J. Chem.* 33 (2017) 2405–2411.
- [71] W. Wang, Y. Pan, W. Zhang, X. Liu, L. Li. The size effect to $\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}$ charge transfer emission and band gap structure of Sr_2CeO_4 . *Luminescence.* 33 (2018) 907–912.
- [72] M. Fang, X. Tan, Z. Liu, B. Hu, X. Wang. Recent Progress on Metal-Enhanced Photocatalysis: A Review on the Mechanism. *Research.* 2021 (2021) 1–16.
- [73] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur. Correlation of photocatalysis and photoluminescence effect in relation to the surface properties of $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ thin films. *Int. J.*

Photoenergy. (2013) 1-10.

- [74] C. Liu, B. Yang, J. Chen, F. Jia, S. Song. Synergetic degradation of Methylene Blue through photocatalysis and Fenton reaction on two-dimensional molybdenite-Fe. *J. Environ. Sci.* 111 (2021) 11–23
- [75] L.C. Leaflet. Organic Chemistry Reactions in organic chemistry The automated blue bottle experiment: a reversible redox reaction. (2014) 1–4.
- [76] S. Boudiaf, N. Nasrallah, M. Mellal, B. Belhamdi, C. Belabed, M.A. Djilali, M. Trari. Kinetic studies of Congo Red Photodegradation on the hetero-system $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ with a stirred reactor under solar light. *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 1-13
- [77] J. Zhang, Y. Nosaka. Generation of OH radicals and oxidation mechanism in photocatalysis of WO_3 and BiVO_4 powders. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 303–304 (2015) 53–58.
- [78] C. Garcés Giraldo, L. Fernando, P. Mesa, G. Antonio. Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas. *Rev. Lasallista Investig.* 2 (2005) 21–25
- [79] C.R. García, L.A. Diaz-Torres, J. Oliva, M.T. Romero, G.A. Hirata. Effect of Eu^{3+} concentration on the photocatalytic activity of $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$ powders. *Inorg. Chem. Commun.* 59 (2015) 63–67.