



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DIRECCIÓN DE POSTGRADO
DOCTORADO EN QUÍMICA TECNOLÓGICA



**ESPUMAS CERÁMICAS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE BIOGÉNICA Y DIÓXIDO
DE TITANIO DOPADO CON COBRE, PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA
EN EL ESPECTRO VISIBLE, DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Autora: Lic. Yhosmary Luisa Franco Faria

C.I.: V20180421

Tutor: Dr. Juan Carlos Pereira

Asesor: Dr. Jimmy Castillo

Valencia, 08 de septiembre de 2025

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
1.2 OBJETIVOS.....	18
1.2.1 Objetivo general.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	18
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	22
2.1 ANTECEDENTES.....	22
2.1.1 Espumas de TiO ₂ y SiO ₂ en la degradación de contaminantes orgánicos.....	22
2.1.2 Degradación fotocatalítica de fármacos con TiO ₂	25
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	28
2.2.1 Procesos de oxidación avanzada (POAs).....	28
2.2.2 Fotocatálisis heterogénea (FH).....	29
2.2.3 Dióxido de titanio (TiO ₂).....	32
2.2.3.1 Modificación del dióxido de titanio.....	33
2.2.4 Sílice biogénica.....	36
2.2.5 Espumas cerámicas (EC).....	37

2.2.5.1	Métodos para la síntesis de espumas cerámicas	39
2.2.6	Contaminantes emergentes (CE)	40
2.2.6.1	Acetaminofén (ACF)	41
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO		45
3.1	REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIALES.....	45
3.2	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	48
3.3	OBTENCIÓN DE FOTOCATALIZADORES.....	48
3.3.1	Preparación de nanopartículas dióxido de titanio (NP TiO ₂).....	48
3.3.2	Modificación de nanopartículas de dióxido de titanio con cobre (Cu-TiO ₂).....	50
3.4	CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	50
3.4.1	Dispersión dinámica de luz (DLS)	50
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
3.4.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	53
3.4.4	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)	54
3.4.5	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.4.6	Difracción de rayos X (DRX).....	55
3.4.7	Espectroscopía Raman	56
3.4.8	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	57
3.4.9	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV- Vis).....	58
3.5	FORMULACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS.....	59
3.5.1	Síntesis de sílice biogénica.....	59
3.5.2	Preparación de espumas cerámicas fotocatalíticas	59
3.6	CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS.....	60
3.6.1	Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de rayos X (MEB-EDX).....	60
3.6.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	60

3.6.3	Difracción de rayos X (DRX).....	61
3.6.4	Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.....	61
3.6.5	Porosimetría por intrusión de mercurio.....	62
3.6.6	Microscopía óptica (MO).....	62
3.7	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS	64
3.7.2	Fotocatálisis heterogénea	64
3.7.3	Pruebas control.....	66
3.7.3.1	Fotólisis (FT).....	66
3.7.3.2	Adsorción	66
3.8	ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ACETAMINOFÉN.....	67
3.8.1	Espectroscopía Raman	67
3.8.1.1	Equipo	68
3.8.1.2	Análisis de muestras	68
3.8.1.3	Curva de calibración.....	68
3.8.2	Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	69
3.8.2.1	Equipo	69
3.8.2.2	Análisis de muestras	69
3.8.2.3	Curva de calibración.....	70
	CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1	FOTOCATALIZADORES.....	71
4.1.1	Obtención de NP Cu-TiO ₂	71
4.1.2	Caracterización morfológica	72
4.1.2.1	Dispersión dinámica de luz (DLS).....	72
4.1.2.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	77
4.1.2.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	78

4.1.3	Caracterización química	82
4.1.3.1	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)	82
4.1.3.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	84
4.1.3.3	Difracción de rayos X policristalino (DRX).....	86
4.1.3.4	Espectroscopía Raman.....	88
4.1.3.5	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	89
4.1.4	Caracterización fotofísica.....	90
4.2	ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS	93
4.2.1	Obtención de espumas cerámicas fotocatalíticas.....	93
4.2.2	Caracterización de espumas cerámicas fotocatalíticas	96
4.2.2.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	96
4.2.2.2	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)	98
4.2.2.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	101
4.2.2.4	Difracción de rayos X policristalino (DRX).....	102
4.2.2.5	Análisis textural por fisisorción de nitrógeno.....	103
4.2.2.6	Porosimetría por intrusión de mercurio	106
4.2.2.7	Microscopía Óptica (MO).....	107
4.3	ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA MONITOREADA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	108
4.3.1	Curva de calibración.....	108
4.3.2	Pruebas de control	109
4.3.2.1	Fotólisis (FT).....	109
4.3.2.2	Adsorción	111
4.3.3	Actividad fotocatalítica con radiación solar artificial.....	114
4.3.4	Actividad fotocatalítica con radiación solar natural	121
4.4	ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EVALUADA POR HPLC-DAD	131
4.4.1	Curva de calibración.....	131

4.4.2	Actividad fotocatalítica con radiación solar artificial.....	131
4.4.3	Actividad fotocatalítica con radiación solar natural	136
4.5	ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ACETAMINOFÉN.....	141
	CONCLUSIONES.....	150
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
	ARTÍCULOS PUBLICADOS.....	169
	APÉNDICE A. CÁLCULOS TÍPICOS	172
	APÉNDICE B. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	176
	APÉNDICE C. FIGURAS REFERENCIALES	179

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I Características fisicoquímicas del acetaminofén.	42
Tabla II Lista de reactivos.....	46
Tabla III Lista de equipos y/o materiales.	47
Tabla IV Porcentajes nominales de Cu impregnado en las nanopartículas de dióxido de titanio.	72
Tabla V Análisis comparativo de diámetros hidrodinámicos de las muestras de TiO ₂ sin modificar y modificadas con Cu.....	75
Tabla VI Análisis EDX de las NP TiO ₂ sin modificar y modificadas con Cu.....	83
Tabla VII Tamaño promedio de cristalitos de TiO ₂ calculados a partir de la ecuación de Scherrer.	88
Tabla VIII Valores de <i>bandgap</i> y longitud de onda para los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ preparados.	92
Tabla IX Análisis EDX de las espumas cerámicas fotocatalíticas.....	101
Tabla X Principales bandas en los espectros FTIR de las espumas cerámicas fotocatalíticas.	102
Tabla XI Resultados de análisis textural para EC0 y EC1.....	105
Tabla XII Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo radiación solar artificial utilizando distintas espumas cerámicas en un tiempo máximo de 83 minutos.	118
Tabla XIII Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo radiación solar natural utilizando distintas espumas cerámicas en un tiempo máximo de 83 minutos.	128
Tabla XIV Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de ACF con diferentes espumas cerámicas, cargas y fuentes de radiación.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura química de los radicales hidroxilo.....	29
Figura 2. Ilustración esquemática de las bandas de energía del dióxido de titanio.....	31
Figura 3. Mecanismo de la actividad fotocatalítica en la superficie del semiconductor bajo irradiación de luz.....	31
Figura 4 Modelo de banda de semiconductores dopados: tipo N (a), tipo P (b).	34
Figura 5 Fenómenos de transporte involucrados en: impregnación húmeda (a) e impregnación seca (b). El soluto migra hacia el poro de izquierda a derecha de las figuras.	36
Figura 6 Posibles rutas de procesamiento para espumas macroporosas: réplica (a), plantilla de sacrificio (b) y formación de espuma directa (c).	39
Figura 7. Estructura química del acetaminofén.....	42
Figura 8. Ruta de degradación fotocatalítica del acetaminofén.	44
Figura 9 Esquema de metodología experimental.	48
Figura 10 Molino de bolas.	49
Figura 11 Perlas de circonio utilizadas para la molienda mecánica del TiO ₂	49
Figura 12 Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS).	51
Figura 13 Equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
Figura 14 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).....	54
Figura 15 Sistema Eddu Raman.....	57
Figura 16 Difractómetro de Rayos X (DRX).	61
Figura 17 Métodos utilizados para determinar la porosidad y la distribución del tamaño de poro. Fuente: Anovitz y Cole (2015).	64
Figura 18 Sistemas de reacción fotocatalítica: simulador solar (a) y radiación solar natural (b).	65
Figura 19 Espectro Raman del acetaminofén.....	67
Figura 20 Equipo de HPLC.....	69
Figura 21 Imágenes de muestras de NP TiO ₂ (a-blanco), 0,1%Cu-TiO ₂ (b-verde), 0,5%Cu-TiO ₂ (c-beige) y 1,0%Cu-TiO ₂ (d-marrón).....	72
Figura 22 Distribuciones de tamaño de partículas del TiO ₂ comercial (a) y NP TiO ₂ (b), medidas mediante DLS.....	74
Figura 23 Distribuciones de tamaño de partículas de NP TiO ₂ modificadas con Cu, medidas mediante DLS: 0,1%Cu-TiO ₂ (a), 0,5%Cu-TiO ₂ (b) y 1,0%Cu-TiO ₂ (c).	74
Figura 24 Distribución de tamaño de partículas de las diferentes muestras de TiO ₂ sin modificar y modificado con cobre.	76
Figura 25 Micrografías obtenidas por MEB de las NP TiO ₂ a diferentes escalas: 50 μm (a), 0,5 μm (b) y 0,1 μm (c).	77
Figura 26 Micrografías obtenidas por MEB de las NP 1,0%Cu-TiO ₂ a diferentes escalas: 5 μm (a), 0,5 μm (b) y 0,1 μm (c).	78

Figura 27 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de NP TiO ₂ .	80
Figura 28 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de NP 1,0%Cu-TiO ₂ .	81
Figura 29 Análisis MEB-EDX de NP TiO ₂ (a), 0,1%Cu-TiO ₂ (b), 0,5%Cu-TiO ₂ (c) y 1,0%Cu-TiO ₂ (d).	83
Figura 30 Espectros FTIR de las muestras de NP TiO ₂ (verde), 0,1%Cu-TiO ₂ (anaranjado), 0,5%Cu-TiO ₂ (púrpura) y 1,0%Cu-TiO ₂ (gris).	84
Figura 31 Difractogramas de DRX de muestras de NP TiO ₂ (azul) y NP 1,0%Cu-TiO ₂ (rojo).	87
Figura 32 Espectros Raman de muestras de NP TiO ₂ (verde), NP 0,1%Cu-TiO ₂ (anaranjado), NP 0,1%Cu-TiO ₂ (púrpura) y NP 1,0%Cu-TiO ₂ (gris).	89
Figura 33 Espectros XPS de alta resolución de: a) Survey, b) Ti 2p y c) Cu 2p.	90
Figura 34 Espectro UV-Visible de las nanopartículas de dióxido de titanio (a) y su gráfico Tauc (b).	91
Figura 35 Espectros UV-Visibles y gráficos Tauc correspondientes de las muestras de NP TiO ₂ modificadas con 0,1%Cu (a, b), 0,5%Cu (c, d) y 1,0%Cu (e, f).	92
Figura 36 Representación esquemática del estrechamiento del <i>bandgap</i> tras la modificación del TiO ₂ con un metal.	93
Figura 37 Estructura del gel de sílice.	95
Figura 38 Imágenes de muestras de espumas cerámicas fotocatalíticas: NP TiO ₂ /SiO ₂ (EC0) (a), NP 0,1%Cu-TiO ₂ /SiO ₂ (EC0.1) (b), NP 0,5%Cu-TiO ₂ /SiO ₂ (EC0.5) (c) y NP 1%Cu-TiO ₂ /SiO ₂ (EC1) (d).	96
Figura 39 Micrografías obtenidas por MEB de la espuma cerámica fotocatalítica NP TiO ₂ /SiO ₂ (EC0) a diferentes escalas: 5 μm (a), 1 μm X10,000 (b) y 1 μm X25,000 (c).	97
Figura 40 Micrografías obtenidas por MEB de la espuma cerámica fotocatalítica NP 1%Cu-TiO ₂ /SiO ₂ (EC1) a 1μm con diferentes magnificaciones: X10,000 (a) y X25,000 (b).	98
Figura 41 Análisis MEB-EDX de EC0 (a) y EC1 (b).	100
Figura 42 Espectros FTIR de las muestras de espumas cerámicas fotocatalíticas: EC0 (verde) y EC1 (gris).	102
Figura 43 Difractogramas de DRX de muestras de espumas cerámicas fotocatalítica: EC0 (azul) y EC1 (rojo).	103
Figura 44 Muestra EC0: Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ (a) y Distribución de tamaños de poro (b).	104
Figura 45 Muestra EC1: Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ (a) y Distribución de tamaños de poro (b).	105
Figura 46 Distribución de Diámetros de Poros de EC0 por la técnica de porosimetría de mercurio.	107
Figura 47 Micrografías ópticas de EC0 (a) y EC1 (b) con aumento de 1,6x y una escala de 500 μm.	108
Figura 48 Espectro Raman de soluciones estándar de ACF (a), Zoom pico Raman Amida I de ACF (b) y curva de calibración ACF (c).	109
Figura 49 Fotólisis de ACF con radiación solar natural y artificial (C ₀ = 10 ppm, pH = 8).	111
Figura 50 Curvas de adsorción de una solución de ACF a 10 ppm de concentración inicial y pH 8, utilizando distintas espumas cerámicas fotocatalíticas: EC0 (a), EC0.1 (b), EC0.5 (c) y EC1 (d).	112

Figura 51 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0 bajo radiación solar artificial.....	115
Figura 52 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.1 bajo radiación solar artificial.....	116
Figura 53 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.5 bajo radiación solar artificial.....	117
Figura 54 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar artificial.....	118
Figura 55 Eficiencia máxima en la degradación fotocatalítica de ACF en distintos sistemas: EC0 (0), EC0.1 (0,1), EC0.5 (0,5) y EC1 (1), evaluada bajo diferentes cargas (0,5, 1,0 y 1,5 g/L) utilizando radiación solar artificial (200 W/m ²).....	119
Figura 56 Eficiencia de degradación de ACF en función del tiempo bajo diferentes sistemas: EC0, EC1, Fotólisis y Adsorción, con [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación solar artificial de 200 W/m ²	120
Figura 57 Espectros Raman de la eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo diferentes sistemas: EC0 (a) y EC1 (b), con [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación solar artificial de 200 W/m ²	120
Figura 58 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0 bajo radiación solar natural: 924 W/m ² (a) y 700 W/m ² (b).....	122
Figura 59 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.1 bajo radiación solar natural: 681 W/m ² (a) y 648 W/m ² (b).....	124
Figura 60 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.5 bajo radiación solar natural: 1077 W/m ² (a) y 925 W/m ² (b).....	125
Figura 61 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar natural: 924 W/m ² (a) y 700 W/m ² (b).....	127
Figura 62 Eficiencia máxima en la degradación fotocatalítica de ACF en distintos sistemas: EC0 (0), EC0.1 (0,1), EC0.5 (0,5) y EC1 (1), evaluada bajo diferentes cargas (0,5, 1,0 y 1,5 g/L) utilizando radiación solar natural entre 648 y 1077 W/m ²	129
Figura 63 Eficiencia de degradación de ACF en función del tiempo bajo diferentes sistemas: EC0, EC1, Fotólisis y Adsorción, con [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación solar natural de 924 W/m ²	130
Figura 64 Espectros Raman de la eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo diferentes sistemas: EC0 (a) y EC1 (b), con [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación solar natural de 924 W/m ²	130
Figura 65 Curva de calibración de ACF por HPLC.....	131
Figura 66 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC0 bajo radiación solar artificial: Espectro UV-Vis y cromatograma de ACF inicial sin reaccionar (a-b), cromatograma tras 17 min (c), cromatograma tras 33 min (d), cromatograma tras 50 min (e) y cromatograma tras 83 min de reacción (f).....	133
Figura 67 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC1 bajo radiación solar artificial: Espectro UV-Vis y cromatograma de ACF inicial sin reaccionar (a-b), cromatograma tras 17 min (c), cromatograma tras 33 min (d), cromatograma tras 50 min (e) y cromatograma tras 83 min de reacción (f).....	135
Figura 68 Análisis del proceso de degradación fotocatalítica de ACF utilizando EC0 y EC1 bajo radiación solar artificial, evaluado mediante HPLC. Condiciones experimentales: [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación inicial de 200 W/m ²	136

Figura 69 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC1 bajo radiación solar natural: ACF inicial sin reaccionar (a), tras 17 min (b), tras 33 min (c), tras 50 min (d), tras 67 min (e), tras 83 min de reacción (f), tras 100 min (g) y Espectro UV-Vis tras 100 min (h).	139
Figura 70 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar natural, evaluada mediante HPLC. Condiciones experimentales: [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC1] = 1,5 g/L y radiación inicial de 781 W/m ² .	139
Figura 71 Mecanismo de reacción fotocatalítica de ACF bajo radiación visible. Fuente: Aguilar <i>et al.</i> (2022).	140
Figura 72 Cinética de degradación de ACF con EC1 bajo radiación solar artificial (a) y natural (b): Ajuste al modelo de pseudo-primer orden y efecto de la carga catalítica (0,5-1,5 g/L).	148
Figura 73 Ilustración del proceso fotocatalítico de las espumas cerámicas en la degradación de ACF con radiación solar.	149
Figura 74 Análisis de la distribución del tamaño de partículas y rugosidad de la muestra de NP TiO ₂ mediante NanoScope Analysis a partir de imágenes AFM.	179
Figura 75 Análisis de la distribución del tamaño de partículas y rugosidad de la muestra de NP 1,0%Cu-TiO ₂ mediante NanoScope Analysis a partir de imágenes AFM.	180
Figura 76 Análisis de la distribución del tamaño de partículas de las muestras de NP TiO ₂ mediante ImagenJ a partir de micrografías MEB.	181
Figura 77 Análisis de la distribución del tamaño de partículas de las muestras de NP 0,1%Cu-TiO ₂ mediante ImagenJ a partir de micrografías MEB.	182
Figura 78 Espectro FTIR de la muestra de NP TiO ₂ .	183
Figura 79 Espectro FTIR de la muestra de NP 0,1%Cu-TiO ₂ .	183
Figura 80 Espectro FTIR de la muestra de NP 0,5%Cu-TiO ₂ .	183
Figura 81 Espectro FTIR de la muestra de NP 1,0%Cu-TiO ₂ .	184
Figura 82 Identificación de fases del patrón de DRX de NP TiO ₂ analizado con el software QualX.	184
Figura 83 Patrón de DRX de NP TiO ₂ analizado con el software QualX.	185
Figura 84 Patrón de DRX de NP 1%Cu-TiO ₂ analizado con software QualX.	185
Figura 85 Identificación de fases del patrón de DRX de la espuma cerámica fotocatalítica SiO ₂ /TiO ₂ (EC0) analizado con el software QualX.	186

RESUMEN

Los contaminantes emergentes en el agua representan un desafío ambiental debido a la limitada eficiencia de las plantas de tratamiento convencionales. En este contexto, la fotocatalisis, como proceso de oxidación avanzada, surge como una alternativa eficaz. En esta investigación se evaluó el desempeño de espumas cerámicas fotocatalíticas elaboradas a partir de sílice biogénica (cascarilla de arroz) y nanopartículas de dióxido de titanio modificadas superficialmente con cobre (NP Cu-TiO₂). Las NP Cu-TiO₂ se sintetizaron por molienda mecánica e impregnación húmeda, mientras que las espumas cerámicas se obtuvieron mediante espumación directa con CO₂, empleando un proceso ecoamigable. La caracterización de las NP Cu-TiO₂ incluyó DLS, MEB, EDX, FTIR, DRX, XPS y UV-Vis, confirmando la fase anatasa, la presencia de Cu²⁺ como CuO, tamaños entre 16–19 nm y una reducción del bandgap (3,16 a 2,84 eV). Las espumas se analizaron por DRX, MEB-EDX, FTIR, BET y porosimetría de mercurio, identificándose macroporos interconectados. La eficiencia fotocatalítica se probó en la degradación de acetaminofén (10 ppm, pH 8), evaluando espumas EC0 (0% Cu), EC0.1 (0,1% Cu), EC0.5 (0,5% Cu) y EC1 (1% Cu), con cargas de 0,5–1,5 g/L, bajo radiación solar artificial y natural. Con irradiación artificial (200 kJ/m², 83 min) se alcanzó 86,5% de degradación empleando EC1 a 1,5 g/L, mientras que bajo radiación solar natural se logró hasta 91%. Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. El cobre favoreció la absorción en el rango visible y la separación de cargas, mientras que la mayor carga de fotocatalizador incrementó los sitios activos disponibles. Estos resultados evidencian el potencial de las espumas cerámicas basadas en sílice biogénica y NP Cu-TiO₂ como materiales sostenibles y eficientes para la eliminación de contaminantes farmacéuticos en agua, alineados con principios de economía circular y uso de energías renovables.

Palabras clave: Fotocatalisis; Espumas cerámicas; Sílice biogénica; NP TiO₂; Cobre.

ABSTRACT

Emerging contaminants in water represent an environmental challenge due to the limited efficiency of conventional treatment plants. In this context, photocatalysis, as an advanced oxidation process, emerges as an effective alternative. This research evaluated the performance of photocatalytic ceramic foams made from biogenic silica (rice husk) and titanium dioxide nanoparticles surface-modified with copper (Cu-TiO₂ NPs). The Cu-TiO₂ NPs were synthesized by mechanical grinding and wet impregnation, while the ceramic foams were obtained by direct CO₂ foaming, using an eco-friendly process. The characterization of the Cu-TiO₂ NPs included DLS, SEM, EDX, FTIR, XRD, XPS, and UV-Vis, confirming the anatase phase, the presence of Cu²⁺ as CuO, sizes ranging from 16–19 nm, and a narrow bandgap (3.16 to 2.84 eV). The foams were analyzed by XRD, SEM-EDX, FTIR, BET, and mercury porosimetry, identifying interconnected macropores. The photocatalytic efficiency was tested for the degradation of acetaminophen (10 ppm, pH 8), evaluating EC0 (0% Cu), EC0.1 (0.1% Cu), EC0.5 (0.5% Cu), and EC1 (1% Cu) foams, with loadings of 0.5–1.5 g/L, under artificial and natural solar radiation. Under artificial irradiation (200 kJ/m², 83 min), 86.5% degradation was achieved using EC1 at 1.5 g/L, while under natural solar radiation, up to 91% was achieved. The experimental data were satisfactorily fitted to the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. Copper favored absorption in the visible range and charge separation, while the higher photocatalyst loading increased the available active sites. These results demonstrate the potential of ceramic foams based on biogenic silica and Cu-TiO₂ NPs as sustainable and efficient materials for the removal of pharmaceutical contaminants from water, aligned with circular economy principles and the use of renewable energy.

Keywords: Photocatalysis; Ceramic foams; Biogenic silica; TiO₂ NPs; Copper.

INTRODUCCIÓN

La creciente presencia de contaminantes emergentes, en particular compuestos farmacéuticos, en cuerpos de agua representa un desafío crítico para la salud humana y los ecosistemas. Estos contaminantes, resistentes a los tratamientos convencionales de depuración, requieren soluciones tecnológicas innovadoras que combinen eficiencia, sostenibilidad y escalabilidad. En este contexto, la fotocatalisis heterogénea surge como una estrategia prometedora, compuestos como el dióxido de titanio (TiO_2) destacan por su actividad catalítica, estabilidad química y bajo costo. El uso de estos compuestos a escala nanométrica mejora significativamente su rendimiento, sin embargo, su limitada respuesta al espectro visible y la tendencia a la aglomeración de nanopartículas (NP) reducen su eficacia práctica.

Para superar estas barreras, este trabajo doctoral propone el diseño de espumas cerámicas fotocatalíticas, integrando dos componentes clave: NP TiO_2 dopadas con cobre (NP Cu- TiO_2), en una matriz de SiO_2 que modifican la estructura electrónica del semiconductor y extienden su actividad al espectro visible. Se aborda el eje de sostenibilidad mediante la valorización de residuos agrícolas, específicamente el ejemplo de cascarillas de arroz, para sintetizar sílice biogénica. En cuanto a la ingeniería de materiales, se optimiza la nanoestructura del TiO_2 mediante la modificación con Cu y su integración en una matriz macroporosa, que proporciona soporte estructural y facilita la dispersión de las nanopartículas fotocatalíticas, con aplicación ambiental en el desarrollo de un sistema escalable para la remoción de contaminantes recalcitrantes.

El objetivo general de esta tesis doctoral fue evaluar la efectividad de estas espumas cerámicas en la degradación fotocatalítica de un contaminante farmacéutico modelo (acetaminofén) bajo irradiación visible. La síntesis y caracterización de NP Cu- TiO_2 se realizó mediante un método de molienda mecánica e impregnación húmeda para el dopaje con Cu (0,1-1,0% en peso), se obtuvieron NP con diámetros hidrodinámicos reducidos (16-17 nm), confirmando que el Cu inhibe la aglomeración. La caracterización química (XPS, DRX, espectroscopía Raman) validó la incorporación superficial homogénea del dopante como Cu^{2+} y la fase anatasa del TiO_2 , crucial para la actividad fotocatalítica. La sílice biogénica, con porosidad interconectada (MEB, porosimetría de mercurio), sirvió como soporte para las NP Cu- TiO_2 . El análisis textural (fisisorción de N_2) reveló una superficie específica moderada (4,12-4,51 m^2/g), atribuida a la macroporosidad dominante,

mientras que la espectroscopía FTIR evidenciaron interacciones SiO_2 y NP Cu- TiO_2 que favorecen la estabilidad del sistema.

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo bajo radiación visible artificial y natural, las espumas mostraron una degradación eficiente del acetaminofén mayor al 90% de eliminación de ACF (Espectroscopía Raman/HPLC-DAD), con cinéticas ajustadas a modelos de pseudo-primer orden. Los estudios de control, como la fotólisis y la adsorción, no mostraron un efecto predominante, lo que confirma el papel central de la fotocatalisis.

Este trabajo no solo demuestra el potencial de las espumas cerámicas SiO_2 / NP Cu- TiO_2 para aplicaciones en remediación ambiental, sino que también establece un marco metodológico para el diseño de materiales híbridos basados en residuos biogénicos. La sinergia entre la macroporosidad accesible y la nanoingeniería del TiO_2 abre rutas hacia tecnologías circulares, donde la valorización de desechos y la eficiencia catalítica convergen para abordar desafíos globales urgentes.

CAPÍTULO I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Más del 80% de las aguas residuales resultantes de la actividad humana se vierte en los ríos o en el mar sin ningún tratamiento (Naciones Unidas, 2015), lo que hace que finalmente los distintos cuerpos de agua, superficiales y subterráneos, se contaminen con la presencia de una gran variedad de sustancias que pueden afectar la salud de los ecosistemas y de las personas. Desde la década de 1990, diversas instituciones de renombre han centrado sus esfuerzos en investigar nuevos tipos de contaminantes presentes en las aguas. Estos contaminantes, debido a la limitada atención pública sobre sus posibles efectos, no han sido sometidos a regulaciones específicas. Entre las sustancias identificadas se encuentran productos farmacéuticos y de cuidado personal, así como una amplia gama de compuestos que actúan como disruptores endocrinos, los cuales pueden generar impactos negativos tanto en la salud humana como en el medio ambiente. Esta nueva categoría de sustancias contaminantes del agua, es denominada como *contaminantes emergentes* (CE) (Pino, 2018; Milquez y Montagut, 2023).

Actualmente, los contaminantes emergentes son objeto de estudio a nivel mundial, lo que ha permitido profundizar en la comprensión de la frecuencia de detección, sus impactos ambientales y toxicológicos, así como su comportamiento en diferentes sistemas ecológicos. Dado que los tratamientos convencionales de aguas no los elimina de manera eficiente, su presencia resulta cada vez más frecuente y persistente. Además, muchos de estos compuestos presentan características tóxicas y bioacumulativas (Peña *et al.*, 2019; Torres *et al.*, 2023)

Los diez tipos de contaminantes emergentes más estudiados son: productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, bloqueadores y filtros UV, disruptores endocrinos, hidrocarburos, drogas ilícitas, aditivos alimentarios, metabolitos, retardadores de llama, pesticidas y otros agroquímicos (Peña *et al.*, 2019). Los CE pueden causar, tanto en los ecosistemas como en la salud humana, una serie de daños, algunos poco conocidos, otros desconocidos o solamente sospechados (Morin *et al.*, 2021).

La mayoría de los contaminantes emergentes se identifican en aguas residuales domésticas e industriales, pero también se ha determinado su presencia en importantes cuerpos de aguas superficiales y subterráneas y en consecuencia en muchas fuentes de agua potable, de alimentos y

entornos naturales. La degradación incompleta de los CE en las plantas de tratamiento disponibles, sumado al nulo tratamiento especializado en fuentes como hospitales e industrias, posibilita que diversas concentraciones de estas sustancias sean vertidas directamente en los sistemas de desagüe. Estos elementos hacen necesaria la implementación de procesos alternativos y/o adicionales, especializados y eficientes para realizar una degradación y mineralización adecuada de los CE (Serna *et al.*, 2019; Tenorio, 2020).

Los tratamientos de aguas por procesos de oxidación avanzada (POAs) constituyen una alternativa de gran interés que puede resolver el problema de los CE, propiciando su degradación a sustancias más simples que resulten inocuas. En el caso de la degradación fotocatalítica, se utiliza la excitación de un sustrato por una fuente luminosa, sin la necesidad de complejos mecanismos ni de aditivos químicos. En específico, el dióxido de titanio (TiO_2) es el principal catalizador utilizado en la fotocatalisis heterogénea. Su utilidad suele ampliarse mediante la adición de sílice como una base que aporta una superficie amplia para la labor oxidativa.

La fotocatalisis ha demostrado ser altamente eficaz para la eliminación de microcontaminantes orgánicos recalcitrantes a escala de laboratorio. No obstante, su aplicación en entornos industriales ha sido limitada. Los fotocatalizadores utilizados en forma de nanopartículas (NP), ya sea dispersas en agua o lodos de NP, presentan el inconveniente de requerir costosos procesos, destinados a evitar que las NP se filtren desde las plantas de tratamiento hacia cuerpos y corrientes de agua. Para abordar estos desafíos, se han desarrollado catalizadores inmovilizados; sin embargo, estos presentan una superficie activa fotocatalítica reducida, lo que tiende a disminuir su eficiencia. En este contexto, las espumas fotocatalíticas emergen como una alternativa prometedora, con el potencial de superar dichas limitaciones y facilitar el avance hacia una implementación industrial y global de la fotocatalisis (Warren *et al.*, 2023).

Esta investigación propone una alternativa factible que responda con la urgencia necesaria a la magnitud de la problemática del acceso al agua potable, y reconociendo la necesidad de medidas de fácil acceso, escalamiento y aplicación. Para ello se desarrolló la formulación y evaluación de espumas cerámicas compuestas por nanopartículas de sílice biogénica y dióxido de titanio dopado con cobre, para su uso en la degradación fotocatalítica de un contaminante emergente de origen farmacéutico utilizando radiación visible.

Se planteó que una demostración exitosa en el tratamiento de un CE común ayudará a evidenciar las capacidades y potencialidades de este tipo de materiales en la purificación, conservación y potabilización del agua. Tanto con la utilización de materia prima de origen orgánico como sustrato, así como la de luz en espectro visible, puede constituir una tecnología asequible, simple y eficaz, a bajo costo, disminuyendo las necesidades de adaptación de otros métodos, convirtiéndole en una tecnología que contribuya a la mitigación y adaptación a la crisis climática.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la efectividad de espumas cerámicas formuladas a partir de nanopartículas de sílice biogénica y dióxido de titanio dopado con cobre en la disminución del nivel de un contaminante emergente de origen farmacéutico, mediante degradación fotocatalítica con radiación en el espectro visible.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Obtener y caracterizar nanopartículas de dióxido de titanio dopado con diferentes porcentajes de cobre.
2. Formular espumas cerámicas a partir de nanopartículas de sílice biogénica obtenida de cascarillas de arroz y dióxido de titanio dopado con cobre.
3. Caracterizar las espumas cerámicas obtenidas a partir de nanopartículas sílice biogénica y dióxido de titanio dopado con cobre.
4. Evaluar la actividad fotocatalítica con radiación en el espectro visible de las espumas cerámicas mediante la degradación de un contaminante emergente de origen farmacéutico.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Con el aumento de la complejidad de los procesos industriales y tecnológicos, ha aumentado también la variedad y peligro de los contaminantes que estas actividades liberan en el ambiente, especialmente en las aguas. En la mayoría de los casos se trata de contaminantes no

regulados, y aunque pueden ser candidatos a regulación futura, dependen de las investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (José y Becerril, 2009).

Según la *CAS Registry*, una división de la Sociedad Química Americana, actualmente existen más de 204 millones de sustancias orgánicas, aleaciones, compuestos de coordinación, minerales, mezclas, polímeros y sales, así como aproximadamente 70 millones de secuencias de proteínas y ácidos nucleicos (CAS REGISTRY®, 2023). No obstante, de estas sustancias, alrededor de 400 mil están reguladas en todo el mundo debido a sus efectos tóxicos en los ecosistemas y en la salud humana (Karlsruhe, 2023). Sin embargo, a pesar de las regulaciones existentes, la *Red Norman* ha registrado más de 106 mil sustancias emergentes que aún no han sido incorporadas en ninguna normativa. Estas sustancias han estado siendo vertidas al ambiente durante mucho tiempo, pero sus implicaciones recién ahora se están dilucidando (NORMAN, 2023b).

Estos hechos constituyen un riesgo para el acceso al agua potable, el cual resulta obstaculizado principalmente para personas y comunidades de bajos recursos. En estas circunstancias adversas, no resulta extraña la falta de tratamiento de las aguas servidas, que, sumado al irresponsable y desordenado vertido en el ambiente, tiende a agravar las carencias en el acceso al agua potable. Estas razones motivan a elaborar una solución tecnológica rentable, de fácil acceso, implementación y replicación.

Pocos métodos de tratamiento combinan de manera tan prometedora las conveniencias técnicas, ambientales y económicas como las que se basan en POAs, las cuales surgen como una alternativa original de complemento innovador a los procedimientos tradicionales de tratamientos de aguas. Degradan contaminantes orgánicos oxidándolos hasta obtener dióxido de carbono y agua, con lo que se reducen costos en los procesos *post* tratamiento. Los POAs, característicos por la formación y utilización de especies radicales (típicamente radicales hidroxilo), se han utilizado como tratamientos efectivos para aguas residuales complejas, especialmente en el caso de los compuestos no biodegradables (Serna *et al.*, 2019).

La fotocátalisis siendo un proceso de oxidación avanzada, utiliza la energía lumínica como única fuente de energía. No requiere, por tanto, la adición de especies químicas, además que sus reactores son reutilizables y pueden funcionar en procesos continuos, contribuyendo aún más en la

disminución de los costes. Esta versatilidad la convierte, sin duda, en una solución muy prometedora.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un fotocatalizador ampliamente utilizado en sistemas de tratamiento de aguas desde los años setenta, demostrando una gran efectividad. Sin embargo, para mejorar sus propiedades, los investigadores han desarrollado materiales compuestos de TiO_2 dispersos en un soporte poroso con alta área específica, proporcionando una gran cantidad de sitios de adsorción. La sílice ha sido el vehículo elegido debido a su resistencia mecánica, alta área específica interna y tamaño de poro uniforme. La dispersión de TiO_2 en el soporte poroso de SiO_2 ha permitido obtener fotocatalizadores de óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con actividades significativamente mejoradas en comparación con el TiO_2 puro. Estos resultados indican que los materiales compuestos pueden ser una alternativa efectiva para mejorar la eficiencia de los sistemas de tratamiento de aguas (J. Zhang *et al.*, 2018; Ayuningtyas *et al.*, 2021).

En el campo de la fotocatálisis, el uso de dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador ha mostrado ciertas limitaciones, principalmente debido a su brecha energética (en inglés *bandgap*) amplia, lo que restringe su capacidad de activación bajo la radiación visible. No obstante, ha surgido un creciente interés en el aprovechamiento de la luz solar para activar los fotocatalizadores, dadas sus múltiples ventajas, como su abundancia, disponibilidad natural y costo nulo (Rodríguez y Barrera, 2020). En este sentido, se han llevado a cabo significativas investigaciones para disminuir el valor de la brecha prohibida del dióxido de titanio, con el fin de aprovechar al máximo el 43% del espectro de irradiación solar. Las principales modificaciones son: implantación de iones metálicos, dopaje con metales y no metales, formación de compuestos de TiO_2 con semiconductores de *bandgap* menos energético o con metales nobles, sensibilización con colorantes y modificación con tierras raras (Nevárez *et al.*, 2017). Se ha estudiado ampliamente que el dopaje de TiO_2 con cobre tiende a aumentar la actividad fotocatalítica del material bajo la radiación visible reduciendo la recombinación de los portadores de carga (R. Kaur *et al.*, 2021).

Otra ventaja del uso de nanopartículas de TiO_2 para la descontaminación del agua son sus propiedades antibacterianas. Los efectos del TiO_2 en sistemas biológicos se basa en que las especies potenciales reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) que se generan en la superficie del TiO_2 durante su actividad fotocatalítica, entran en contacto con células bacterianas y las destruyen por peroxidación de los fosfolípidos de sus membranas, interrumpiendo así su respiración celular

(Betancur *et al.*, 2016). El cobre posee también fuerte actividad contra patógenos como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* (grampositivo) (Zheng *et al.*, 2018; Mathew *et al.*, 2018).

Finalmente, las espumas cerámicas fotocatalíticas ofrecen un gran potencial en términos de eficiencia, efectividad y, lo que es más importante, la posibilidad de llevarlo a escala industrial. Los materiales con dos niveles distintos de porosidad, macroporosa y microporosa, pueden convertir eficientemente la luz irradiada en especies oxidativas que promueven la degradación de microcontaminantes (Ochuma *et al.*, 2007).

Lo anterior compone sin duda, el perfil de una tecnología innovadora, que propone una solución simple y conveniente a un problema de bienestar social y ambiental. Se busca, además, explorar la utilización de materiales de origen vegetal (en nuestro caso, sílice biogénica a partir de cascarillas de arroz) para reducir el impacto ambiental negativo por extracción de recursos naturales.

El uso de espumas cerámicas formuladas a partir de nanopartículas de sílice biogénica y dióxido de titanio dopado con cobre para la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes bajo radiación visible, implica un procedimiento especializado que no genera residuos peligrosos ni procesos adicionales. Además, esta tecnología representa una tecnología química de mantenimiento sostenible, gracias a las propiedades de los materiales, la innecesaria utilización de insumos químicos o biológicos especiales, así como el origen de su fuente de energía, la luz de espectro visible.

Asimismo, sus condiciones de operatividad no dependen de grandes inversiones, pudiendo introducirse en instalaciones tradicionales ya existentes con procesos de adaptación reducidos.

La presente Tesis Doctoral persigue vincular a las instituciones de investigación y educación superior en aras de responder al compromiso social mediante el uso adecuado de la ciencia y la tecnología para la resolución práctica y factible de la crisis climática.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Las espumas fotocatalíticas han sido sintetizadas mediante diversos métodos y con diversas materias primas, siendo evaluadas en una amplia gama de contaminantes. Por ello, se procede a describir trabajos de investigación relevantes que sirven como antecedentes del presente trabajo, organizados temáticamente en torno al uso de espumas de TiO₂ y SiO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos, así como para la eliminación fotocatalítica de fármacos.

2.1.1 Espumas de TiO₂ y SiO₂ en la degradación de contaminantes orgánicos

En Zhang *et al.* (2017) se demostró la síntesis de espumas negras anfífilas autoflotantes con arquitecturas macro-mesoporosas 3D con TiO₂. Esto a través del método de liofilización combinado con tecnología de moldeo por fundición y subsiguiente hidrogenación superficial a 600 °C. Se utilizó sulfato de titanilo (TiOSO₄), y etilendiamina, con desempeño bifuncional en el equilibrio ácido-base y en el "*efecto concreto*" en la estabilización contra el colapso de las redes porosas, inhibiendo así la transformación de fase de anatasa a rutilo. Las espumas negras de TiO₂ resultantes fueron probadas con los contaminantes rodamina B, tiobencarb, atrazina, fenol y hexadecano, los cuales fueron mineralizados completamente con aplicación de radiación de una lámpara Xe de 300W (200-800 nm) en 60 minutos.

Por su parte, en Elatmani *et al.* (2018) se utilizó una espuma de aluminio reticulada de alta porosidad como soporte del fotocatalizador TiO₂ (Degussa P25, 20 nm). El procedimiento consistió en aplicar a la plantilla metálica SiO₂ mediante el método clásico sol-gel, hidrolizando el precursor tetraetoxisilano (TEOS). Este proceso proporcionó una superficie favorable a la adhesión del TiO₂, disperso en sol-gel de sílice en concentraciones de 50 a 150 mg/mL, realizada según el método de recubrimiento por inmersión. En esta investigación, se evaluó la degradación del plaguicida pirimetanil a diferentes concentraciones de 0,25 a 1x10⁻⁴ mol/L, a temperatura ambiente, con radiación UV (365 nm) y un tiempo de contacto de 5 horas. Se utilizó cromatografía líquida de alta resolución para evaluar la eficiencia de la reacción.

Por otro lado, en el estudio realizado por Long *et al.* (2018) se sintetizaron aerogeles monolíticos de dióxido de titanio y sílice (TSMA) mediante método de sol-gel, utilizando como

precursores isopropóxido de titanio (TTIP, 98%), y ortosilicato de tetraetilo (TEOS, 98%). El TSMA mostró alta superficie específica, gran volumen de poros, estructura interna porosa jerárquica y baja densidad aparente. El tamaño de macroporo del TSMA estuvo en el intervalo de 10-15 μm . La actividad fotocatalítica del TSMA se evaluó por medio de la degradación del glifosato (20 mg/L), el cual se mineralizó completamente a iones inorgánicos en 180 minutos, con la energía aportada por una lámpara UV de 16W (254 nm). La eficiencia de la reacción se determinó mediante cromatografía iónica.

En el trabajo de Rizamarhaiza *et al.* (2018), se fabricó una espuma cerámica a base de sílice biogénica derivada de cenizas de cascarillas de arroz (RHA), a la que se agregó óxido de níquel ($\text{SiO}_2\text{-NiO}$), aplicando la técnica de suspensión, considerando para ello los efectos de la temperatura de sinterización. Utilizaron alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante y una espuma de poliuretano (PU) como espaciador. Se comprobó que las temperaturas de sinterización afectan la estructura de las espumas cerámicas de $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ en función de densidad y porosidad. Se concluyó que la técnica es exitosa para la fabricación de espumas cerámicas de SiO_2 derivadas de RHA y NiO.

Ayuningtyas *et al.* (2021), presentaron un trabajo sobre la síntesis del fotocatalizador compuesto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Grafeno}$, inmovilizando polvo sobre un sustrato de esponja por el método de inmersión con alcohol polivinílico como aglutinante. Se midió la efectividad en la actividad fotocatalítica del material obtenido con la degradación de azul de metileno bajo cuatro tipos de emisión de luz (oscura, lámpara UV, lámpara LED y luz solar). El mejor resultado de degradación se obtuvo bajo luz solar (98,8%).

La investigación de la síntesis de espumas multifuncionales de $\text{TiO}_2/\text{grafeno}$ ha sido adelantada en trabajos como el de Chen *et al.* (2021). Estos autores sintetizaron una espuma de grafeno poroso por filtración al vacío y luego por reducción gaseosa. Las matrices de nanoláminas de TiO_2 orientadas con facetas expuestas ($\{001\}$) fueron sintetizadas en un sustrato de espuma de grafeno poroso mediante el método solvotermal utilizando TiF_4 como precursor. En la evaluación fotocatalítica de la espuma se utilizó radiación UV con una lámpara de mercurio de 250W para degradar azul de metileno (20 ppm) y fenol (10 ppm) logrando una degradación de 100% de ambos contaminantes, según reveló el seguimiento con espectroscopía UV-Visible.

Guaraldo *et al.* (2021) desarrollaron espumas fotocatalíticas de óxido de zinc (ZnO) autoportantes y porosas usando moldeado líquido y sinterización. Para ello, emplearon alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como tensoactivo catiónico y 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofurano (DHF) como agente de reticulación. Al ajustar el tiempo y la temperatura de sinterización, pudieron influir en la morfología y estructura de las espumas, lo que repercutió en su actividad fotocatalítica y estabilidad. Identificaron las condiciones ideales en 900 °C por 12 horas. Bajo estas circunstancias, las espumas (0,5 g/L) degradan con eficacia el microcontaminante carbamazepina (10 µmol/L) al ser irradiadas con radiación UV (254 nm), manteniendo su rendimiento durante 20 horas. Utilizaron la técnica de HPLC para monitorear la reacción fotocatalítica.

Recientemente un estudio de Martín *et al.* (2022) mostró resultados acerca de la aplicabilidad de espumas cerámicas de celda abierta comerciales, con y sin carbón (grafito), recubiertas con TiO₂, en el tratamiento fotocatalítico de aguas industriales agroalimentarias contentivas del fungicida Imazalil (IMZ). Los resultados revelaron que la espuma sin grafito fue la más efectiva, con una tasa de degradación del 95% a valores de energía acumulada inferiores a 10 kJ/L; esto utilizando radiación UV (365 nm) en periodos de irradiación de 15 a 120 minutos, contra concentraciones iniciales del contaminante IMZ de 15 ppm. Se utilizó la técnica de HPLC para el monitoreo de la reacción fotocatalítica.

Adicionalmente, Vaccari *et al.* (2022) sintetizaron y probaron espumas sólidas con estructuras porosas jerárquicas que abarcan múltiples escalas de longitud. Estas espumas fueron estabilizadas con NP TiO₂ dopado con Zn en el intervalo de 0-4 mol% Zn/Ti y se estabilizaron mediante tensoactivos catiónicos. Para evaluar la actividad fotocatalítica de las nanopartículas y las espumas sólidas, se utilizó un simulador solar alimentado por una lámpara Xe. La evaluación se basó en su capacidad para degradar el cromóforo rodamina B (RhB) en solución acuosa a una concentración inicial de 250 µM, con una relación de fotocatalizador de 1 g/L y 0,5% mol Zn-TiO₂. Los resultados indicaron una degradación del 90% de RhB en 140 minutos, y se monitoreó la reacción utilizando espectroscopía UV-Visible.

En una investigación reciente, Guaraldo *et al.* (2023) exploraron más a fondo las espumas fotocatalíticas de óxido de zinc (ZnO) autoportantes y porosas. Estas espumas lograron degradar el microcontaminante carbamazepina (10 µmol/L) en condiciones de recirculación con una eficacia del 66 y 64%. El uso de un proceso de sinterización de dos pasos otorgó a las espumas de ZnO una

elevada actividad fotocatalítica, así como robustez química y estabilidad mecánica en condiciones de recirculación continua y operación de un solo paso, consumiendo poca energía. Esta técnica de sinterización generó poros más grandes e interconectados en su estructura tridimensional. Finalmente, se evidenció que las espumas fotocatalíticas de ZnO en reactores de recirculación son tan eficientes en términos energéticos como otros POAs.

2.1.2 Degradación fotocatalítica de fármacos con TiO₂

En relación con este tema, es importante resaltar la investigación realizada por Yang *et al.* (2008), la cual se enfocó en la oxidación fotocatalítica del paracetamol (acetaminofén) en presencia de TiO₂ P25 utilizando radiación UVA (365 nm) y UVC (254 nm). Los resultados demostraron una fotodegradación de más del 95% del paracetamol a una concentración de 2,0 mM en un periodo de 80 minutos en un sistema semicontinuo. La constante de la tasa de degradación aumentó con la intensidad de la luz, la concentración de oxígeno y con la carga de TiO₂ hasta una concentración de 0,8 g/L. El paracetamol se analizó utilizando un sistema de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El estudio de Moctezuma *et al.* (2012) radicó en la oxidación fotocatalítica del acetaminofén (ACF), promovida por el sistema TiO₂ comercial con radiación UV (365 nm) en medio acuoso. La reacción fue monitoreada por HPLC y análisis de carbono orgánico total (COT). Se utilizó una carga de fotocatalizador de 2 g/L, pH 7,9 y solución de 50 ppm de ACF. Se pudo demostrar que mientras la oxidación fotocatalítica del ACT es bastante eficiente bajo estas condiciones, su mineralización no es completa. La HPLC indicó la formación de p-aminofenol, p-nitrofenol, hidroquinona y benzoquinona en las mezclas de reacción. Se obtuvo evidencia adicional de la formación de p-nitrofenol tras la reacción mediante espectroscopia UV-vis. El monitoreo continuo mediante espectroscopia IR demostró la ruptura de la amida aromática presente en el ACF y la subsiguiente formación de varios compuestos intermedios aromáticos. Estos compuestos aromáticos se convirtieron finalmente en ácidos carboxílicos transinsaturados.

Lin y Yang (2014), además, han trabajado en la síntesis de esferas mesoestructuradas de TiO₂ dopadas con cobre, ordenadas como fotocatalizadores activos impulsados por radiación visible para la degradación del acetaminofén. En esta investigación utilizaron la combinación del sistema sol-gel, mediado por ácido acético, y el proceso de autoensamblaje asistido por aerosol (AASA). Se utilizó titanato de tetrabutilo como precursor del TiO₂ y concentraciones en peso de iones de Cobre de 0,1, 1,0 y 10%. En la evaluación fotocatalítica, se utilizó un fotoreactor equipado con 16

lámparas de radiación visible, con una longitud de onda máxima de 420 nm. El acetaminofén tuvo una concentración inicial de 50 ppm, y el fotocatalizador de 4,0 g/L. Para seguimiento de la reacción se usó HPLC y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) para determinar la formación de intermediarios. La actividad fotocatalítica aumenta con el incremento del dopaje de Cu al 0,1% en peso, y luego disminuye cuando el dopaje alcanza el 1% en peso. Como resultado se logró la degradación del 100% de ACF con 0,1%Cu-TiO₂ después de 3 horas de irradiación con radiación visible.

Por su parte, Z. Rodríguez (2014) sintetizó y caracterizó materiales nanoestructurados de TiO₂ dopado con 5% de Cu, utilizando el método de impregnación húmeda a partir de nitrato de cobre (II) como sal precursora del dopante. Su actividad fotocatalítica con radiación solar natural se comprobó en la degradación del compuesto cipermetrina (40 ppm) presente en insecticidas. Se logró la degradación completa del contaminante tras 55 horas de reacción y una carga de 1 g/L de fotocatalizador. El seguimiento de la reacción fue realizado utilizando espectroscopia UV-Vis.

Adicionalmente, Pedroza *et al.* (2018) sintetizaron nanomateriales de TiO₂ dopado con 1%, 1,5%, 2% y 5% de Cu(II), por medio del método sol-gel asistida con microondas. Dichos materiales se probaron en la degradación fotocatalítica con radiación visible (Tecno lite 3 watts-LED) del diclofenaco (20 ppm y 5 g/L), logrando la máxima degradación (30%) con 2%Cu-TiO₂ en 5 horas de reacción. En el seguimiento de la reacción se manejó espectroscopia UV-Vis a 275 nm.

Por su parte, Mitre (2018) consistió en la síntesis y caracterización de películas de TiO₂ dopadas con 1% de Cu por el método sol-gel inmersión. Se realizaron pruebas de fotodegradación del contaminante 4-cloro-2-nitrofenol (4C2NF) utilizando un sistema de una lámpara de radiación visible de tungsteno-halógeno (150 W) que irradió al fotocatalizador con una potencia de 280 W/m². Las películas de Cu-TiO₂ utilizadas en la fotodegradación tenían un tamaño de 2,5 cm x 1,0 cm, y se sumergieron en la solución de 4C2NF (15 ppm) a intervalos de tiempo variables. La técnica de espectroscopia UV-Vis fue utilizada en la longitud de onda 219 nm para la determinación de la concentración del 4C2NF, logrando una degradación del 60,4% en 45 min de iluminación.

En el trabajo de Castilla *et al.* (2018) se evaluó el desempeño de un reactor solar CPC a escala piloto para la degradación de paracetamol comercial (40 ppm), utilizando TiO₂ P25 como catalizador. Se utilizó el método estadístico de Taguchi para estimar la combinación de pH inicial y carga de catalizador mientras se abordaba la variabilidad de la intensidad de la radiación solar en

condiciones climáticas tropicales mediante la estimación de las relaciones señal-ruido (S/N) de las variables controlables. Los resultados mostraron que la mejor combinación de pH inicial y carga de catalizador fue 9 y 0,6 g L⁻¹, respectivamente. Las muestras del reactor se tomaron al inicio del proceso y después de que la cantidad de energía UV alcanzara 19,14 y 38,28 W h m⁻².

Monserrat (2020) presentó una investigación en la que los catalizadores para el proceso fotocatalítico se prepararon utilizando TiO₂ comercial, que fue dopado mediante un método electroquímico que emplea electrodos de Fe y/o Cu. Los fotocatalizadores fueron soportados en una zeolita mediante tratamiento térmico gradual. La preparación del material se realizó tomando en cuenta variables como la presencia o ausencia de luz UV, el tiempo de tratamiento (30 y 60 min), e intensidad de corriente (0,5 y 1 A). Los materiales mostraron un bajo contenido de titanio, silicio y aluminio, lo que sugiere que el TiO₂ recubrió la zeolita, mientras que los otros metales se depositan solamente en la superficie. Se evaluó la actividad fotocatalítica con soluciones acuosas de diclofenaco (DCF) a diferentes concentraciones iniciales (20, 40, 60, 80 y 100 mg/L) y bajo diferentes valores de pH (4, 5, 7 y 9) empleando un colector solar como fuente de irradiación. Tras 8 horas de contacto, se logró una alta degradación del diclofenaco (97%) para todas las concentraciones iniciales a pH de 4.

A continuación, se analiza el aporte de Kaur *et al.* (2021), quienes presentan la síntesis de nanopartículas de TiO₂ dopadas con un 3% en peso de Cu, utilizando estructuras orgánicas de metal (MOF) mediante la técnica de precipitación asistida por ultrasonidos. Las nanopartículas preparadas resultaron de un diámetro en el intervalo de 10 a 22 nm. La brecha de banda del fotocatalizador la estimaron en 2,91 eV utilizando el gráfico Tauc. La actividad fotocatalítica de las NP de Cu-TiO₂ fue evaluada con la degradación del contaminante farmacéutico ofloxacino (OFX) utilizando una relación del fotocatalizador de 0,45 g/L. Se logró aproximadamente el 72% de degradación de OFX (10 ppm, pH 7) después de 180 minutos de iluminación en espectro visible con una bombilla de 85 W (intensidad: 4150 lm, k=450–650 nm). La concentración residual de fármaco fue analizada utilizando un espectrofotómetro UV-vis.

Pino *et al.* (2022) presentó un trabajo basado en la degradación fotocatalítica, bajo radiación solar, natural y artificial, de fármacos presentes en agua residual hospitalaria, utilizando para ello un simulador solar equipado con una lámpara Xe (300 a 800 nm). Fueron estudiados dos catalizadores comerciales a base de TiO₂, probando variaciones en la cantidad del fotocatalizador empleado (0,5 y 1,0 g/L). La concentración inicial de cada fármaco fue de 10 mg/L al pH original de la muestra

(pH 6 para agua destilada y pH 8,1 para agua residual hospitalaria). Los experimentos se llevaron a cabo en el tiempo necesario hasta acumular 400 a 600 kJ/m² obteniéndose porcentajes de degradación de fármacos (atenolol, acetaminofén y sulfametoxazol) de >90%, esto al utilizar 1,0 g/L del catalizador P25. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante la técnica HPLC.

Y. L. Wang *et al.* (2022) sintetizaron nuevas heteroestructuras Sr@TiO₂/UiO-66-NH₂ mediante un método solvotérmico de dos pasos y se probaron como fotocatalizadores para la degradación solar de acetaminofén. La heteroestructura más activa logró más del 90% de degradación de acetaminofén. Para las pruebas se utilizó un simulador solar equipado con una lámpara de Xe y un filtro de corte de 320 nm. El fotocatalizador (250 mg·L⁻¹) se suspendió en una solución de 150 mL de ACF (5 mg·L⁻¹). La concentración de ACF se siguió mediante HPLC con un detector de matriz de diodos y una columna C18.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.2.1 Procesos de oxidación avanzada (POAs)

Los procesos de oxidación avanzada (POAs), son métodos de tratamiento de sustratos por oxidación, con radicales, producidos a partir de las reacciones, como fuerza motriz. Los radicales son átomos, moléculas o iones que tienen electrones desapareados en su capa de valencia, lo que los hace altamente reactivos. La generación y utilización de radicales hidroxilo para la oxidación es la característica común en todos los POAs (Ver Figura 1). Este radical es un poderoso oxidante con constantes de velocidad superiores a 10⁶ M⁻¹s⁻¹. Algunos de los POAs que se aplican comúnmente incluyen la ozonización, el proceso Fenton, la fotocatálisis, la oxidación con aire húmedo, el proceso de oxidación avanzada mejorado con microondas, la oxidación electroquímica, la radiación ultravioleta y la oxidación con peróxido de hidrógeno. Tradicionalmente, los POAs se han aplicado en el tratamiento de aguas residuales, remediación de suelos y eliminación de sustancias peligrosas (M'Arimi *et al.*, 2020).

Existen diferentes métodos que se utilizan para la degradación de los contaminantes orgánicos presentes en el medio ambiente. Sin embargo, entre ellos, los POAs han demostrado ser efectivos para la degradación de los contaminantes orgánicos (Hunge, 2018). Los procesos de oxidación avanzada se propusieron por primera vez en la década de 1980 para el tratamiento de

agua potable, para posteriormente ser estudiados ampliamente para el tratamiento de aguas residuales. Durante el tratamiento de las aguas residuales con POAs, los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) o los radicales sulfatos ($\text{SO}_4\cdot^-$) se generan en cantidad suficiente para eliminar materias orgánicas refractarias, contaminantes orgánicos rastreables y ciertos contaminantes inorgánicos; o en todo caso para aumentar la biodegradabilidad de las sustancias contenidas en dichas aguas residuales, como preámbulo a tratamientos biológicos subsiguientes (Deng y Zhao, 2015).

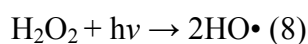
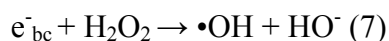
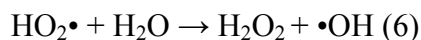
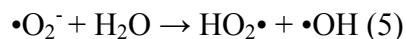
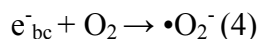
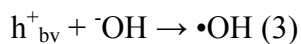
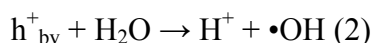
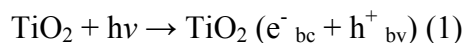


Figura 1 Estructura química de los radicales hidroxilo.

2.2.2 Fotocatálisis heterogénea (FH)

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada (POA) que utiliza el método fotoquímico para producir la degradación de las moléculas orgánicas mediante la ruptura de enlaces estructurales de compuestos orgánicos contaminantes (Ouzzine, 2014).

El proceso fotocatalítico heterogéneo se basa en la excitación de un sólido, comúnmente un semiconductor de brecha energética ancha como el TiO_2 , mediante la irradiación con una energía igual o superior a su *bandgap*. Esto provoca la transición de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando así especies reactivas pares electrón-hueco (e^-/h^+) fotogenerados (Reacción 1). Los huecos (h^+) pueden ser atrapados por moléculas de agua (H_2O) o grupos hidroxilo (^-OH) adsorbidas en la superficie, produciendo radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) (Reacciones 2 y 3), que poseen un potencial oxidativo alto (aprox. 1,7 mV) y son altamente reactivos con la materia orgánica, resultando igualmente tóxicos para los microorganismos (Reacciones 10) (Fujishima y Honda, 1972). Asimismo, el oxígeno presente en el aire puede actuar como receptor de los electrones fotogenerados (e^-) reaccionando con estos para formar los aniones radicales superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), los cuales a su vez reaccionan con el agua para producir radicales hidroxilo (Reacciones 4 y 5). Este proceso desencadena una serie de reacciones que contribuyen a la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos (Reacciones 6 – 9) (Espiga, 2018).



El proceso global de la fotocatalisis heterogénea se puede descomponer en cinco pasos independientes: 1) transferencia de los reactivos en la fase fluida a la superficie; 2) adsorción de al menos uno de los reactivos; 3) reacción en la fase adsorbida; 4) desorción de los productos; 5) eliminación de los productos de la región de interfaz. Este proceso emplea materiales semiconductores como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , entre otros. Cuando existe una mineralización en el proceso fotocatalítico se ha demostrado la conversión de contaminantes orgánicos en H_2O y CO_2 . Asimismo, se ha demostrado ampliamente la degradación de compuestos a compuestos oxidados como los ácidos carboxílicos de cadena corta (Ugarteburi, 2018). La mineralización de contaminantes orgánicos en procesos fotocatalíticos puede alterar el pH del agua, principalmente debido a que la formación de ácidos carboxílicos puede liberar iones de hidrógeno (H^+) en solución.

La Figura 2 representa de manera esquemática la brecha de banda de energía. Estos pares, e^-/h^+ , fotogenerados, pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica (Figura 3, modificación de J. Zhang *et al.*, 2018) (Hashimoto *et al.*, 2005). Con el fin de minimizar los procesos de recombinación e incrementar al máximo el aprovechamiento de la radiación incidente, sobre todo cuando se trata de luz solar, uno de los principales retos actuales es el desarrollo de materiales fotocatalíticos modificados o de nuevo tipo (dopajes aniónicos y/o catiónicos, material compuesto, deposición de

nanopartículas metálicas, acoplamiento de semiconductores, etc.), que mejoren su eficiencia operando en un mayor intervalo de longitudes de onda (Faraldo, 2016). Las investigaciones en fotocatalisis se han centrado en mejorar el rendimiento de absorción en el espectro visible, como la emitida por el sol, a fin de hacer rentable y accesible la aplicación de esta técnica, considerada una tecnología energéticamente sustentable (Centeno, 2021).

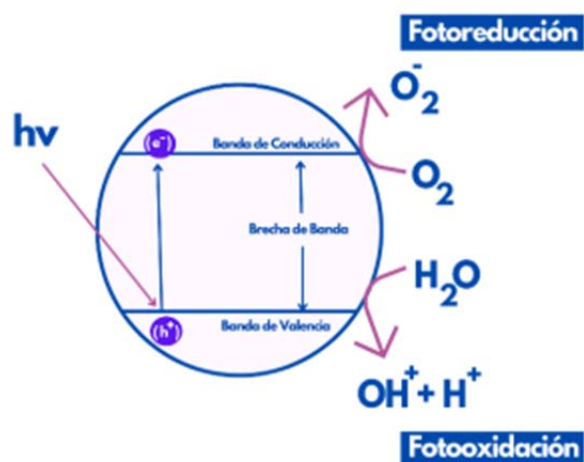


Figura 2. Ilustración esquemática de las bandas de energía del dióxido de titanio.

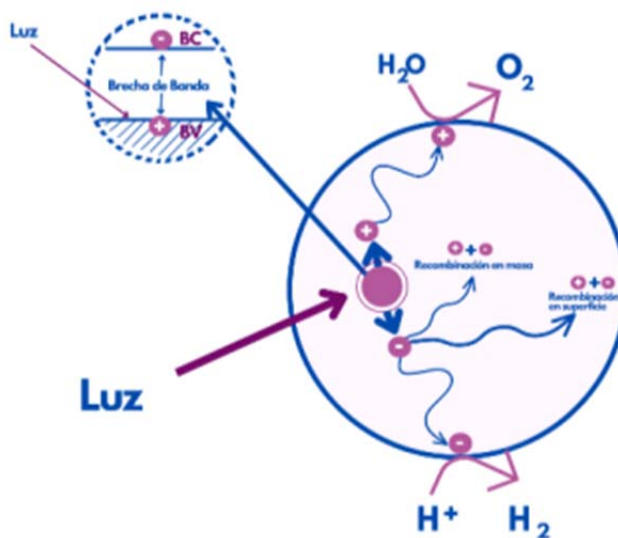


Figura 3. Mecanismo de la actividad fotocatalítica en la superficie del semiconductor bajo irradiación de luz.

2.2.3 Dióxido de titanio (TiO₂)

Entre los catalizadores semiconductores utilizados, el dióxido de titanio (TiO₂) ha demostrado ser de mayor interés en la investigación y desarrollo de la tecnología de fotocatalisis. Este semiconductor es uno de los más activos bajo la energía de fotones de 300 nm < λ < 390 nm, además permanece estable después de ciclos catalíticos repetidos (Hunge *et al.*, 2020). El TiO₂ es el fotocatalizador más usado en descontaminación ambiental de aire y agua, dado que es un material no tóxico, resistente a la corrosión, biocompatible, de bajo costo y con gran densidad de sitios activos (Nevárez *et al.*, 2017). Fujishima y Honda (1972), descubrieron el efecto fotocatalítico del TiO₂ al exponer este óxido a radiación visible, y observar que se podía producir la disociación fotocatalítica del agua. Luego, Frank y Bard (1977), determinaron la capacidad del TiO₂ para ser utilizado como fotocatalizador heterogéneo en procesos químicos útiles.

El rendimiento fotocatalítico del TiO₂ depende en gran medida de su estructura óptica y electrónica, propiedades morfológicas, cristalinidad, (nano) tamaño y química de superficie (Wen *et al.*, 2015). Estudios muestran que el dióxido de titanio a nanoescala, como nanomaterial semiconductor modelo, exhibe propiedades de generación de defectos dependientes de las caras, durante el tratamiento térmico bajo diferentes atmósferas (T. Li *et al.*, 2019).

La aplicación de TiO₂ generalmente se basa en una o una mezcla de fases cristalinas de TiO₂. Existen cuatro polimorfos comunes del dióxido de titanio, a saber, anatasa (octaédrica), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y el bronce (monoclínico), este último se puede obtener principalmente mediante tratamiento a alta presión y se puede sintetizar fácilmente en el laboratorio (Low *et al.*, 2021). Entre los cuatro tipos de fases, la anatasa presenta la mayor actividad fotocatalítica debido principalmente a que su *bandgap* es de 3,19 eV, mientras que el del rutilo y la brookita son de 3,0 eV y 3,11 eV, respectivamente. Por lo tanto, el par electrón-hueco de la anatasa tiene un potencial más positivo con respecto al rutilo y la brookita, lo que mejora la capacidad de oxidación (Zhang *et al.*, 2018). Las características fisicoquímicas de TiO₂ se describen en la Tabla I (Akron, 2010).

Tabla I Características fisicoquímicas del dióxido de titanio.

Nombre IUPAC	Óxido de titanio(IV)
Fórmula	TiO ₂
Peso molecular	79,90 g/mol
Punto de carga cero (PZC)	6,0 – 6,5 (Anatasa)
Índice de refracción	2,44
Densidad	4,2 g/cm ³
Punto de fusión	1855 °C
Solubilidad en agua	Insoluble

2.2.3.1 Modificación del dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un semiconductor que presenta una banda de energía relativamente grande, lo que limita su capacidad para absorber radiación visible. Por esta razón, se han desarrollado diversos métodos para mejorar esta propiedad, como la modificación con metales, dopaje de metales y no metales, heterojunción con otros semiconductores, sensibilización e introducción de sitios defectuosos (Weon *et al.*, 2019). La presencia de dopantes puede mejorar significativamente el rendimiento fotocatalítico, ya que algunos de ellos actúan como inhibidores de la recombinación electrón-hueco. Ellos permiten estabilizar los electrones en la banda de conducción y no permitir su recombinación en el semiconductor base, entre los metales que mejor comportamiento tienen en se encuentran el oro, platino, cobre y plata (Hosseini y Shourijeh, 2018).

Según estudios realizados por Rodríguez y Barrera (2020), la inclusión de metales como el cobre en el proceso de modificación del TiO₂ puede actuar como una trampa para los electrones, lo que disminuye la velocidad de la recombinación. Además, el dopaje con Cu introduce niveles de energía dentro del gap del TiO₂, lo que permite una mejor absorción de la radiación visible y una mayor eficiencia fotocatalítica.

El cobre se ha investigado cada vez más como un dopante para el dióxido de titanio, debido a que el óxido de cobre es un material con un estrecho intervalo de energía prohibida (óxido cúprico, 1,4 eV; óxido cuproso, 2,2 eV) y presenta un alto coeficiente de absorción. Los diferentes estados de oxidación del metal conllevan cambios en la configuración electrónica del catión. Esto puede modificar la distribución y el carácter de los orbitales, lo que influye en la estructura de bandas y el *bandgap*. Se ha demostrado que el óxido de cobre acoplado con TiO₂ es estable con propiedades de degradación fotocatalítica mejoradas. La creación de nuevos estados energéticos

debido a la incorporación del dopante en el TiO_2 huésped altera las propiedades de las partículas, la estructura electrónica y las propiedades de absorción de luz, lo que afecta su funcionalidad y puede usarse en diferentes aplicaciones (Sahu y Biswas, 2011).

El dopaje es una técnica empleada para modificar las propiedades eléctricas de un semiconductor. Consiste en la incorporación controlada de átomos de impurezas, conocidas como dopantes, en el material. Hay dos métodos generales de dopaje: difusión de impurezas e implantación de iones (Neamen, 2003). Los dopantes pueden ser de dos tipos: tipo N y tipo P. En el dopaje tipo N (Figura 4a), se introduce un dopante con más electrones en su capa de valencia que el semiconductor original, lo que aumenta la conductividad del material al crear portadores de carga negativa. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante, ya que da algunos de sus electrones. En cambio, en el dopaje tipo P (Figura 4b), se introduce un dopante con menos electrones en su capa de valencia que el semiconductor original, creando "huecos" que actúan como portadores de carga positiva. Este agente dopante es también conocido como material aceptor (Sze y Lee, 2010).

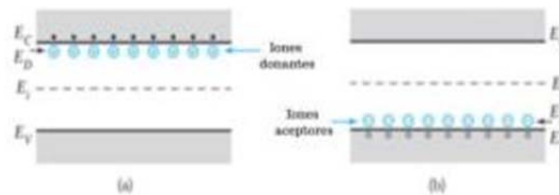


Figura 4 Modelo de banda de semiconductores dopados: tipo N (a), tipo P (b).

En el campo de la fotocatalisis existe cierta controversia en cuanto al concepto de dopaje. Según algunos autores, su aplicación implica necesariamente una alteración en la estructura cristalina del fotocatalizador (Nevárez *et al.*, 2017). Sin embargo, este término se ha expandido para referirse a la modificación de un fotocatalizador mediante la incorporación de impurezas que generan nuevas propiedades, ya sea químicas, electrónicas o estructurales. Los cambios estructurales pueden implicar: alteración en la estructura cristalina (cambio en la red cristalina o formación de nuevas fases) y modificación de la brecha de banda prohibida o generación de estados intermedios (Aziz *et al.*, 2023). Es importante destacar que estas modificaciones no siempre implican un cambio en la estructura cristalina del material. En cualquier caso, el dopaje es una técnica ampliamente utilizada para mejorar la eficiencia y selectividad de los procesos de fotocatalisis. Esta técnica es clave en el desarrollo de materiales avanzados con propiedades únicas

y mejoradas, y su estudio y aplicación continúan siendo objeto de investigación en la comunidad científica.

El dopaje metálico en dióxido de titanio se ha realizado a través de una variedad de métodos físicos y químicos, como el sol-gel, la impregnación húmeda con una solución de precursor metálico, el proceso hidrotermal, la deposición química de vapor (CVD), la pulverización catódica asistida por iones, y la microemulsión de agua en aceite (W/O), entre otros. Cada método tiene sus propias ventajas y desventajas, y la elección del método dependerá de las características específicas del fotocatalizador y del metal a dopar, así como de las condiciones de operación deseadas (Mogal *et al.*, 2012).

Existen diversos métodos para dopar el fotocatalizador dióxido de titanio con cobre, entre las cuales se encuentran la impregnación (Adamu *et al.*, 2023; Asmin y Isa, 2020), método sol-gel (Choudhury *et al.*, 2013), método sol-gel de micelas inversas (Varma *et al.*, 2022), método electroquímico (Castañeda *et al.*, 2019), método hidrotermal (Zhu *et al.*, 2019), método solvotermal (H. Liu *et al.*, 2017), método de molienda de bolas de alta energía (M. Wang *et al.*, 2020), entre otros.

La técnica de impregnación consiste en sumergir el fotocatalizador en una solución que contiene la sal metálica precursora del dopante. Este proceso se divide en tres etapas: la impregnación, en la que se permite el contacto del material con la solución; el secado, que tiene como objetivo eliminar el solvente y el líquido que queda en los poros del material; y la calcinación o reducción, que se lleva a cabo para formar el metal o su óxido (Carballo, 2002).

De acuerdo con la investigación de Marceau *et al.* (2009), existen dos categorías de impregnaciones: la impregnación húmeda y la impregnación seca o húmeda incipiente. La primera se lleva a cabo sumergiendo el material en una solución precursora del dopante en exceso, lo que permite que el proceso se dé en condiciones de difusión (como se muestra en la Figura 5a). Por otro lado, en la impregnación seca, se utiliza un volumen de solución de la sal precursora igual al volumen de poro, y el dopante se introduce en los poros mediante succión capilar (como se muestra en la Figura 5b). En ambas categorías, el fenómeno de adsorción influye en la distribución del metal.

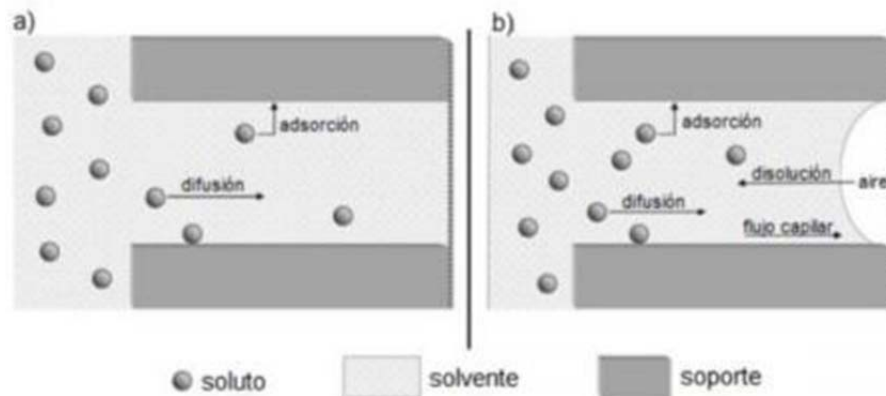


Figura 5 Fenómenos de transporte involucrados en: impregnación húmeda (a) e impregnación seca (b). El soluto migra hacia el poro de izquierda a derecha de las figuras.

2.2.4 Sílice biogénica

Los materiales a base de sílice tienen un particular interés debido a su estabilidad química, bajo costo y modificación superficial relativamente fácil. La principal característica de la sílice (químicamente, dióxido de silicio, SiO_2) es la presencia de grupos hidroxilo en la superficie. Los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice se denominan "silanoles", ya que están unidos al átomo de silicio. Estos silanoles imparten funcionalidad a las partículas ya que los grupos hidroxilo pueden acomplejar selectivamente ciertos compuestos o iones metálicos. Existen varios métodos para la síntesis y modificación de sílice. Estos métodos incluyen sol-gel, hidrotermal, microemulsión inversa y síntesis de llama de nanopartículas de sílice (Jadhav *et al.*, 2019). Sin embargo, la mayoría de estos métodos son difíciles de aplicar en la producción a gran escala debido a procedimientos complicados, altas temperaturas, largos períodos de reacción, y uso de reactivos químicos tóxicos y dañinos para el medio ambiente. Esto ha impulsado a los investigadores a buscar nuevas metodologías para obtener sílice y sus compuestos de manera más económica, con procesos amigables con el medio ambiente y en cantidades que puedan ser escaladas a nivel industrial (Castillo *et al.*, 2022).

La utilización de biomasa ya sea como fuente de energía renovable o para la generación de materiales biogénicos, ha recibido un interés considerable durante los últimos años. Una de las fuentes más baratas para la producción de sílice son los desechos orgánicos generados por diferentes actividades agrícolas. Estos contienen aproximadamente entre el 50 y el 90% de SiO_2 (Yadav *et al.*, 2022). Entre la variedad de residuos o biomásas agrícolas disponibles, la cascarilla de arroz (RH) ocupa una posición preeminente, no solo en términos de su cantidad producida

diariamente a nivel mundial, sino también por sus características químicas únicas. La cascarilla de arroz combina bajo precio y riqueza en sílice (Soltani *et al.*, 2015).

La cascarilla de arroz es una biomasa de lignocelulosa que consiste en lignina, celulosa y hemicelulosa. La cascarilla de arroz contiene aproximadamente un 32% de celulosa, 21% de hemicelulosa, 21% de lignina, 20% de sílice y un 3% de proteína (glutelina, albúmina, globulina y prolamina) (Maliki *et al.*, 2019). La combustión de la cascarilla de arroz produce cenizas que se componen principalmente de sílice. La sílice de alta pureza se puede producir mediante combustión controlada después de un tratamiento con ácido. Esta ceniza así producida se compone de más de 90% de sílice y algunas impurezas metálicas (Bakar *et al.*, 2016). Para la sílice biogénica resultante de la ceniza de cascarillas de arroz, existen varias oportunidades de aplicación avanzada, por ejemplo, como adsorbentes, catalizadores, sistemas de administración de fármacos, entre otros (Beidaghy *et al.*, 2019).

El uso de sílice biogénica tiene varias ventajas. En primer lugar, tienen una gran superficie con micro, meso y macro poros que pueden facilitar la difusión y el transporte de moléculas e iones de contaminantes orgánicos. En segundo lugar, su morfología integrada no solo ofrece una reducción efectiva de contaminantes con la opción de reutilización, sino que también ayuda a minimizar los riesgos ambientales potenciales causados por la liberación accidental (lixiviación) de materiales de soporte, que con frecuencia conducen a la producción de subproductos tóxicos que causan contaminación ambiental. Además, el uso de un soporte mesoporoso como la sílice biogénica puede facilitar la filtración en profundidad de los contaminantes suspendidos (más pequeños que el volumen del poro) (Reddy *et al.*, 2020).

Se ha informado que la actividad fotocatalítica de TiO_2 se puede mejorar mediante la introducción de SiO_2 , ya que los óxidos mixtos de TiO_2 - SiO_2 se benefician de la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio y la alta estabilidad mecánica y térmica de la sílice (Fernández *et al.*, 2019).

2.2.5 Espumas cerámicas (EC)

Las espumas cerámicas reticuladas son materiales porosos de gran versatilidad que se utilizan principalmente en aplicaciones donde se requiere el transporte de fluidos en la microestructura. Estos incluyen la filtración de metal fundido, la filtración de gas caliente, los

soportes de catalizadores y más recientemente novedosas aplicaciones en los campos aeroespacial, electrónico y de reducción de la contaminación, entre otros (Peng *et al.*, 2000).

Las espumas cerámicas reticuladas ahora se pueden preparar a partir de una variedad de materiales y tienen características que las hacen deseables como sustratos para catalizadores heterogéneos estructurados. Presentan porosidades extremadamente altas, con un grado significativo de interconectividad que da como resultado una baja caída de presión. La alta convección en los megaporos tortuosos mejora la transferencia de masa y calor (Twigg y Richardson, 2002).

Las espumas cerámicas son estructuras celulares compuestas por una red tridimensional de puntales. Como los dominios de aplicación de estos materiales varían ampliamente, las propiedades finales de la espuma planteada por el uso específico también son diversas. Como consecuencia, se han desarrollado diferentes rutas para la producción de estas espumas, cada una con su propia ventana de propiedades (Luyten *et al.*, 2009). Las espumas cerámicas han sido fabricadas a partir de diferentes materiales, tales como alúmina, SiC, y cordierita. Además, poseen una alta estabilidad, baja densidad y buena permeabilidad (Plesch *et al.*, 2012).

En este sentido, la porosidad de las espumas cerámicas se puede ajustar entre un 20% y un 97% durante la ruta de producción. Como resultado, según el nivel de porosidad, el tamaño de los poros y el área de superficie específica, etc.; las cerámicas porosas son materiales prometedores que pueden usarse como filtros de líquidos y gases, así como sustratos adecuados para recubrimientos fotocatalíticos (Özcan *et al.*, 2021).

Investigaciones sugieren que la actividad fotocatalítica del TiO₂ mejora cuando se usan espumas cerámicas como portadores del catalizador y que la eficiencia fotocatalítica también podría aumentar significativamente con los dopantes metálicos (Qiu *et al.*, 2011). Para evitar las etapas de filtración/separación y recuperación del catalizador, es ventajoso anclar la fase activa sobre un soporte adecuado y estable. Varios soportes, por ejemplo, vidrio, sílice, cuarzo, carbón activado, fibras de vidrio, entre otros; ya se han utilizado como materiales de sustrato para fotocatalizadores (Plesch *et al.*, 2009), pero es la deposición de dióxido de titanio sobre espumas reticuladas macroporosas la técnica que conduce a fotocatalizadores altamente eficientes que son muy prometedores para los procesos de purificación fotocatalítica del agua (Plesch *et al.*, 2012).

Las espumas fotocatalíticas han sido denominadas como la tercera generación de catalizadores (Warren *et al.*, 2023).

2.2.5.1 Métodos para la síntesis de espumas cerámicas

Existen diversas técnicas para producir espumas macroporosas con estructuras porosas específicas. Entre ellas, destacan la técnica de réplica (Figura 6a), la plantilla de sacrificio (Figura 6b) y el espumado directo (Figura 6c). La técnica de réplica consiste en impregnar una suspensión o solución precursora sobre una estructura celular para producir un material macroporoso que presenta la misma morfología que la estructura porosa original. Por otro lado, el método de la plantilla de sacrificio implica la preparación de un compuesto bifásico compuesto por una fase de sacrificio homogéneamente dispersa en una fase continua de precursores o partículas que forma una microestructura porosa negativa después de la eliminación de la plantilla. Finalmente, la técnica de espumado directo se basa en la incorporación de aire a una fase líquida o de suspensión con el posterior fraguado y secado para mantener las burbujas de aire dentro de la estructura. En general, estos materiales requieren sinterización para mejorar su resistencia y obtener un material poroso final adecuado para su uso en diversas aplicaciones (Warren *et al.*, 2023; Studart *et al.*, 2006).

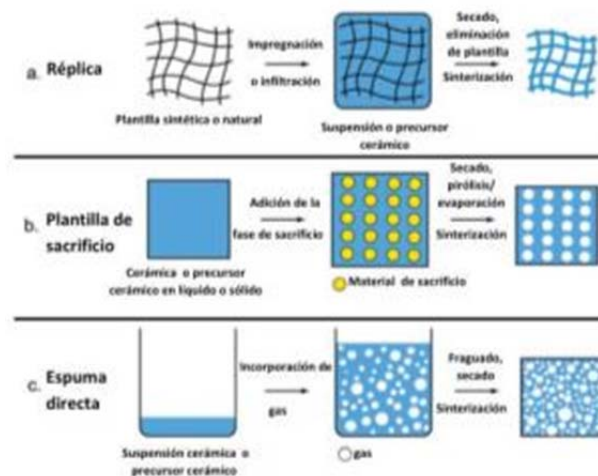


Figura 6 Posibles rutas de procesamiento para espumas macroporosas: réplica (a), plantilla de sacrificio (b) y formación de espuma directa (c).

La formación directa de espuma es un proceso que involucra la adición de una fase gas a una dispersión acuosa de partículas, la cual puede contener aditivos adicionales como tensioactivos, aglutinantes poliméricos y/o gelificantes. Este proceso puede llevarse a cabo de diversas maneras,

ya sea por medio de formación de espuma mecánica, inyección de corriente de gas, reacción química de liberación de gas o evaporación de solventes. En cualquier caso, el uso adecuado de los aditivos mencionados anteriormente puede influir en la calidad y estabilidad de la espuma generada (Zabiegaj *et al.*, 2013).

El método de espumación directa genera espumas sin sustrato, logrando un material con una porosidad promedio más alta que oscila entre el 40% y el 95%, lo que lo hace superior a otros métodos (Studart *et al.*, 2006). Además, la densidad de las espumas sin sustrato es baja, lo que les permite flotar en el agua. Esta propiedad resulta fundamental a la hora de eliminarlas de los cuerpos de agua, ya que facilita su recolección y disposición final (K. Zhang *et al.*, 2017). Es sustancial destacar que este método requiere condiciones y reactivos más suaves, lo que lo hace más amigable con el medio ambiente.

En el ámbito de la fotocatalisis, el dopado con metales es un procedimiento poco explorado en espumas. Sin embargo, las espumas sin sustrato presentan un gran potencial para la aplicación práctica de este método, ya que pueden mejorar significativamente las propiedades fotocatalíticas del material (Warren *et al.*, 2023). Finalmente, es fundamental seguir investigando y mejorando esta técnica de espumación directa para poder aprovechar todo su potencial en diferentes aplicaciones ambientales.

2.2.6 Contaminantes emergentes (CE)

En las aguas residuales se ha observado un fuerte aumento en la presencia de nuevos compuestos, categorizados como “*contaminantes emergentes*”, hasta ahora excluidos del diseño y evaluación de sus procesos de tratamiento. Mientras que algunos son inofensivos, ciertos contaminantes emergentes poseen la capacidad de causar efectos debilitantes en un amplio espectro de organismos vivos. Los contaminantes emergentes se han segregado en varias clases en función de su origen y de la finalidad a la que sirven originalmente, esto con el fin de agilizar el análisis de su presencia y la definición de métodos para su eliminación. Se clasifican de la siguiente manera según Gopinath *et al.* (2020):

1. Contaminantes orgánicos persistentes (COP).
2. Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP).
3. Químicos disruptores endocrinos (EDC).
4. Químicos agrícolas (pesticidas, herbicidas).

Dentro de los subgrupos ya mencionados, existen aún otras clasificaciones, tales como betabloqueantes, medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINE), antidepresivos, filtros UV, conservantes, agentes antimicrobianos y otros. Suelen detectarse en bajas concentraciones en el intervalo de ng L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$ y su análisis y cuantificación no fue posible sino hasta hace solo algunas décadas (Reichert *et al.*, 2019).

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP) se definen como contaminantes pseudopersistentes debido a su liberación continua al medio ambiente y sus bajas tasas de eliminación (10%–50%) en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Pusceddu *et al.*, 2022). Las entradas de contaminantes emergentes al medio ambiente incluyen efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), desechos hospitalarios, escorrentías agrícolas, aguas pluviales, deposición atmosférica y descargas industriales (Ángeles *et al.*, 2021).

2.2.6.1 Acetaminofén (ACF)

El acetaminofén (ACF), también conocido como paracetamol o p-acetilaminofeno, es un agente analgésico y antipirético suave y eficaz, utilizado principalmente para tratar fiebre y dolor leve y moderado (Ameer, 1977). El acetaminofén se comercializó por primera vez como fármaco en el Reino Unido en 1956. Desde entonces, se ha vuelto popular entre la profesión médica y el público en general como una alternativa a la aspirina (Meredith y Goulding, 1980).

Se estima que la producción anual del acetaminofén esté alrededor de las 145.000 toneladas en el mundo (Alves *et al.*, 2020). El acetaminofén tiene pocos efectos desfavorables cuando se utiliza la dosis recomendada. Sin embargo, la ingesta indiscriminada puede causar daños en el hígado, provocando insuficiencia hepática aguda, siendo uno de los fármacos más comunes responsable de reportes de sobredosis en los centros de toxicología (Ferner *et al.*, 2011).

La estructura química del acetaminofén se muestra en la Figura 7 (Ahmed y Omer, 2020) y sus características fisicoquímicas en la Tabla II (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, 1990).

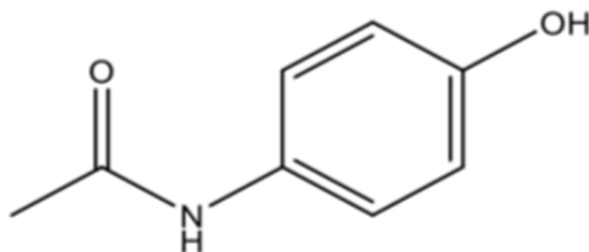


Figura 7. Estructura química del acetaminofén.

Tabla II Características fisicoquímicas del acetaminofén.

Nombre IUPAC	N- (4-hidroxifenil) acetamida
Fórmula	C ₈ H ₉ NO ₂
Peso molecular	151,16 g/mol
λ_{max} (nm)	243
PK_a	9,5
Densidad	1,263 g/cm ³
Punto de fusión	169 °C
Solubilidad en agua	12,78 mg/mL (20 °C)

Dentro de la lista de sustancias emergentes de origen farmacéutico registrados por la base de datos de la *Red Norman*, se encuentra el acetaminofén (NS00000231) (NORMAN, 2023a). Como contaminante emergente, el acetaminofén puede afectar a diferentes niveles tróficos de forma irreversible y persistente (Poddar *et al.*, 2022). La vía más reportada para la contaminación ambiental de este fármaco es a través de su excreción inalterada en la orina y las heces. El ACF tiene una baja volatilidad y la distribución de alta polaridad se hace principalmente por el transporte acuoso o incluso a través de la dispersión de la cadena alimentaria. También existen otros mecanismos antropogénicos como la descarga accidental, metabolismo posconsumo, desechos hospitalarios, entre otros. Se ha observado efectos crónicos principalmente en organismos acuáticos, a través de la exposición a diferentes concentraciones de ACF durante un tiempo prolongado (Acevedo *et al.*, 2017). Se ha encontrado que este fármaco ha sido detectado en aguas en una concentración de 4,1 hasta 675 µg/L (Pino, 2018).

Se ha estudiado la ecotoxicidad del acetaminofén por medio de la determinación de su toxicidad acuática aguda empleando una bacteria marina (*Aliivibrio fischeri*), un invertebrado de

agua dulce (*Daphnia magna*), y el pez medaka japonés (*Oryzias latipes*). Las concentraciones efectivas/letales medianas agudas (E/LC50) obtenidas para el ACF en *D. magna*, *A. fischeri* y *O. latipes* fueron 30,1, 549,7 y 160 mg/L, respectivamente, los valores no mostraron un alto nivel de toxicidad letal aguda. Sin embargo, las concentraciones ambientales previstas (PEC) para el ACF fueron de 16,5 µg/L. Los cocientes de riesgo derivados de las PEC y las concentraciones previstas sin efecto (PNEC) para el acetaminofén fue 1,8 µg/L, lo que sugiere posibles consecuencias ecológicas adversas (Kim *et al.*, 2007). Se ha detectado el ACF en aguas superficiales (partes por millón) con toxicidad acuática derivada de los grupos fenólicos contenido en su estructura (Chino *et al.*, 2020). Una serie de datos indican que los niveles realistas de acetaminofén pueden desencadenar la activación del sistema de defensa antioxidante de los crustáceos de agua dulce, provocando cambios en los rasgos de comportamiento de etiología desconocida que probablemente afectará rasgos de vida normales de las poblaciones silvestres (Sousa y Nunes, 2021).

Durante los últimos años la concentración de acetaminofén ha aumentado en los ambientes acuáticos, indicando que no se elimina completamente de las aguas residuales por las plantas de tratamiento, así como tampoco se elimina por completo durante la infiltración del agua subterránea. Por tanto, la mayor parte de ACF llega y se filtra al medio acuático, aguas subterráneas y agua potable, a través de los vertidos de estas aguas residuales (Al-Kaf *et al.*, 2017). Existen muchos métodos utilizados en la actualidad para intentar degradar el acetaminofén, desde los diferentes POAs, hasta degradación microbiana.

Las principales rutas de degradación de compuestos orgánicos en los procesos fotocatalíticos son: fragmentación, hidroxilación y ciclaciones intramoleculares. Para el ACF (Figura 8) han sido determinadas dos principales rutas de degradación. En la primera ruta, se forma en mayor abundancia el intermediario 4-aminofenol, consecuencia de una reacción de desacetilación, promoviendo la fragmentación del grupo acetaldehído (-CH₃CHO) de la molécula de acetaminofén. En la segunda ruta, el ataque del radical HO• induce la hidroxilación de ACF. La adición de un grupo hidroxilo (HO⁻) en la posición orto de la molécula, provoca la formación del intermediario N-(3,4-dihidroxifenil) acetamida (Tenorio, 2020).

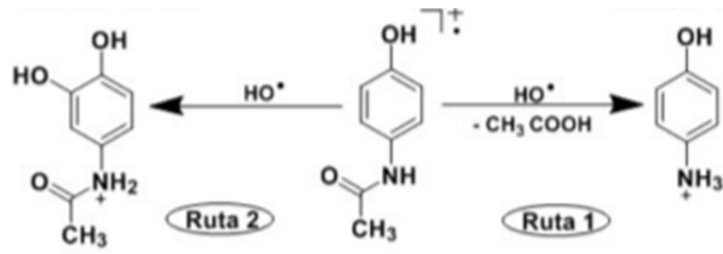


Figura 8. Ruta de degradación fotocatalítica del acetaminofén.

CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO

En el marco de esta investigación, se propuso la hipótesis de que las espumas cerámicas de nanopartículas de sílice biogénica y dióxido de titanio dopado con cobre podrían degradar fotocatalíticamente el fármaco acetaminofén diluido en agua, utilizando una fuente de energía lumínica natural y artificial en el espectro visible. Para comprobar esta hipótesis, se llevaron a cabo diversos procedimientos experimentales, entre los que se incluyen la síntesis y caracterización de los componentes del material propuesto, así como la evaluación de su actividad fotocatalítica. En este capítulo se presentan todos los procedimientos seguidos para alcanzar los objetivos planteados y se detallan los reactivos, materiales, equipos e instrumentos utilizados en el proceso.

El diseño de investigación empleado en este estudio corresponde a un enfoque experimental, en el que los experimentos se realizan con un control riguroso de las variables como la concentración, el pH, la carga de fotocatalizador y las condiciones de reacción. Este enfoque permite analizar el efecto de las variables independientes sobre las dependientes, mediante la asignación aleatoria de tratamientos para garantizar la validez de los resultados.

3.1 REACTIVOS, EQUIPOS Y MATERIALES

Los reactivos utilizados en esta investigación son de grado analítico, técnico y comercial, los cuales se especifican en la Tabla III, y la descripción de los materiales y/o equipos se visualizan en la Tabla IV.

Tabla III Lista de reactivos.

N.º	Reactivo	Fórmula	Marca	Características
1	Acetaminofén	C ₈ H ₉ NO ₂	Laboratorios G. Amphray	Pureza: 99,56%, Lote: BP-03/11/08
2	Ácido clorhídrico	HCl	Sigma-Aldrich	Pureza: 37%, PM= 36,46 mol/g
3	Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Fisher Chemical™	Pureza: 85%, PM= 97,994 g/mol
4	Bromuro de potasio	KBr	Fisher Chemical™	Pureza: 99%, PM= 119,00 g/mol
5	Cascarillas de arroz	NA	NA	Cultivos venezolanos
6	Cloruro de sodio	NaCl	Fisher Chemical™	Pureza: 100,1%, PM= 58,44 g/mol
7	Dióxido de carbono	CO ₂		PM= 44,01 g/mol
8	Dióxido de titanio	TiO ₂	Sensient	Pureza: 99,5%, Anatasa
9	Etanol	C ₂ H ₆ O	Fisher BioReagents™	Pureza: 70%, PM= 46,069 g/mol
10	Fosfato monosódico	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	Fisher Chemical™	Pureza: 99%, PM= 137,99 g/mol
11	Hidróxido de potasio	KOH	Fisher Chemical™	Perlas, Pureza ≥85,0%, PM= 56,11 g/mol
12	Hidróxido de sodio	NaOH	Erba	Perlas, Pureza: 96%, PM= 40 g/mol
13	Hidróxido de sodio	NaOH	Merck	Perlas, Pureza: 99%, PM= 40 g/mol
14	Metanol	CH ₃ OH	Fermont	Grado HPLC, Lote: 114364 UN1648
15	Sulfato de cobre (II) pentahidratado	CuSO ₄ .5H ₂ O	Venesolventes	Pureza: 99%, PM= 249,68 g/mol

Tabla IV Lista de equipos y/o materiales.

N.º	Materiales y/o equipos	Marca	Modelo	Características
1	Agitador de varilla de aluminio	Caframo	RZM 1	115 V, 77 W, 60 Hz
2	Balanza analítica	Ohaus®	Adventurer™	
3	Baño de ultrasonido	Elmasonic	E 30 H	110 V, 240 W, 50/60 Hz
4	Bomba de aire	Penn-Plax AirTech	2K0	30 L, 120 V, 1.1 W, 60 Hz
5	Cromatógrafo líquido de alta eficiencia	Waster		Bomba, modelo 600E Millipore. Automuestreador, modelo 717 plus Autosampler. Detector de UV-visible con arreglo de diodos, modelo 996 PDA $\lambda=246$ nm
6	Difractómetro de rayos X	Bruker	D2 PHASER XRD	
7	Dispensor	IKA®	T8	115 V, 100 W, 50/60 Hz
8	Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X	Escalab™	250Xi	Equipado con el cañón de iones MAGCIS
9	Espectrofotómetro de infrarrojo	Shimadzu FTIR		
10	Espectrofotómetro UV-visible	Ocean Optics	USB2000	Fabricación UCV, Laboratorio de Espectroscopía Láser.
11	Espectrómetro Raman	Thunder Optics	TO-ES-532	Espectrómetro AvaSpec-Mini - Avantes
12	Estufa de secado	Raypa		Intervalo temperatura: +5 °C a 250 °C.
13	Horno de calcinación	Fabricación UCV	Laboratorio de Espectroscopía Láser	Intervalo temperatura: 20 °C a 900 °C.
14	Medidor de dispersión dinámica de luz	Fabricación UCV	Laboratorio de Espectroscopía Láser	
15	Microscopio electrónico de barrido	JEOL	JSM-6390	Detector Rayos X: Oxford Instruments. Modelo: INCAX-sight 7582. Det. Área: 10 mm ² , Resol. 137 eV.
16	Microscopio de fuerza atómica	Bruker	Dimensión Edge	
17	Microscopio óptico	Leica	DMRXA	Trinocular, 10x/22mmn FOV, 1x, 1.25x, 1.6x.
18	Molino de bolas	Leegol Electric	PG-LG-002	Dual Drum Rock Tumbler 120 VAC, 60 Hz, 29 W, 3400 rpm, 2x3 Lbs.
19	Sistema de ósmosis inversa	Pall Corporation	Cascade RO MK2	Acoplado a ultrapurificador Nanopure de Barnstead.

20	Sorptómetro	Micromeritics	ASAP 2010	
21	Perfilómetro óptico	Zygo	NewView 600	
22	pH metro	pHmeter	PHS-30	
23	Plancha de calentamiento y agitación	Faithful	SH-2	220 V, 180 W, 50 Hz
24	Porosímetro de mercurio	Micromeritics	AutoPore IV 9500 V1.05	

3.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Durante la investigación se llevaron a cabo una serie de procedimientos experimentales con el fin de obtener y elaborar eficientemente el material propuesto para la degradación fotocatalítica del acetaminofén. A continuación, se muestra el esquema metodológico utilizado (Figura 9).

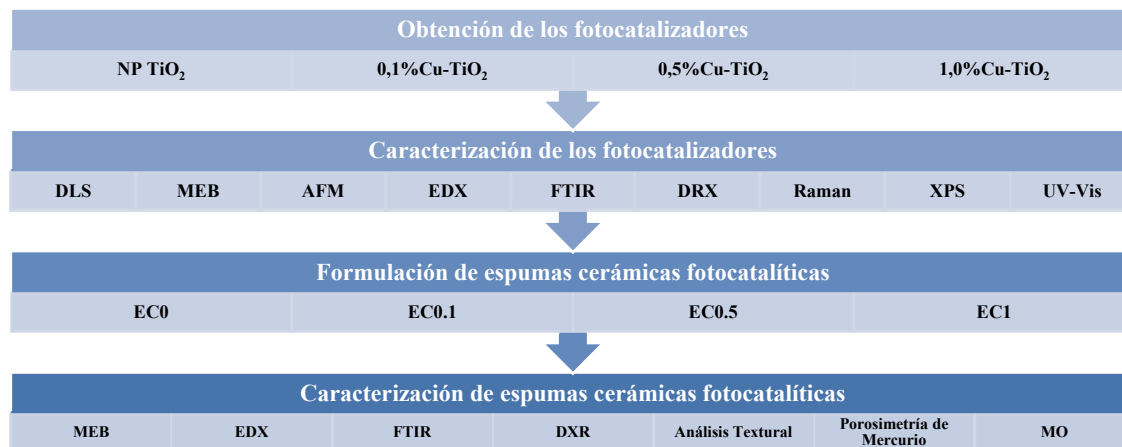


Figura 9 Esquema de metodología experimental.

3.3 OBTENCIÓN DE FOTOCATALIZADORES

3.3.1 Preparación de nanopartículas dióxido de titanio (NP TiO₂)

Se realizó la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio (NP TiO₂) utilizando el método de molienda mecánica, conocido como un método “*top-down*”, en el cual el material a granel se reduce a un tamaño nanométrico mediante procesos físicos, químicos o mecánicos. Para ello se empleó un molino de bolas marca Leegol Electric PG-LG-002 (Figura 10). El proceso consistió en agregar el polvo comercial de TiO₂ a un recipiente junto con bolas pesadas en una cámara cilíndrica hueca que gira alrededor de su eje. Gracias al libre movimiento que poseen las

esferas, las partículas de polvo son sometidas a un impacto energético elevado como consecuencia de la rotación de la cámara. Este método es una técnica eficaz y confiable para la producción de nanopartículas con un tamaño uniforme y controlado (Jamkhande *et al.*, 2019).



Figura 10 Molino de bolas.

En el procedimiento experimental se utilizó TiO_2 comercial y 5% en peso de NaCl como dispersante inorgánico. Estos componentes se mezclaron en recipientes plásticos junto con 13 perlas de molienda de diferentes diámetros y formas (ver Figura 11), para preparar dos muestras. Posteriormente, los dos envases plásticos se introdujeron en el equipo (uno en cada extremo) y se molieron durante 4 horas continuas. Una vez culminado el tiempo de molienda, el polvo obtenido se tamizó en un colador de $45\ \mu\text{m}$, se lavó tres veces con agua destilada y se llevó a una estufa a $60\ ^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Finalmente, las muestras se trituraron en un mortero y se almacenaron en recipientes herméticos de color ámbar para su uso posterior.

Durante el proceso de molienda, se emplearon perlas recubiertas con óxido de zirconio debido a su alta dureza en la escala de Mohs. Gracias a ello se logró reducir todas las partículas presentes en la matriz de dióxido de titanio a escala nanométrica, sin generar contaminación en las muestras con el zirconio proveniente de las perlas. Esto se debe a la alta resistencia y durabilidad a la fractura que posee el óxido de zirconio.

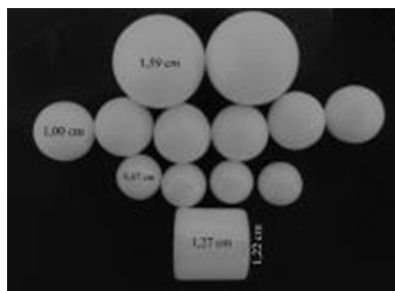


Figura 11 Perlas de circonio utilizadas para la molienda mecánica del TiO_2 .

3.3.2 Modificación de nanopartículas de dióxido de titanio con cobre (Cu-TiO₂)

Se prepararon tres muestras de dióxido de titanio modificado con diferentes porcentajes de Cu en peso: 0,1%, 0,5% y 1,0%, las cuales se han denominado como 0,1%Cu-TiO₂, 0,5%Cu-TiO₂ y 1,0%Cu-TiO₂, respectivamente. Estas muestras han sido diseñadas para actuar como fotocatalizadores en la degradación del contaminante emergente seleccionado. Para lograr este objetivo, se ha utilizado una variación del método de impregnación húmeda reportado por Khraisheh *et al.* (2012), Realpe *et al.* (2017) y Lim y Lim (2019).

En el proceso de obtención de la muestra 0,1%Cu-TiO₂ se utilizó sulfato de cobre (II) pentahidratado (CuSO₄·5H₂O) como precursor del dopante. Para ello, se disolvieron 0,0198 g de CuSO₄·5H₂O en 25 mL de agua destilada y se mezcló con 5,0201 g de NP TiO₂ previamente dispersas en la misma cantidad de agua. La mezcla se agitó constantemente a 50 °C durante 2 horas y se ajustó el pH a 8 mediante la adición de una solución de NaOH 1 M. Posteriormente, se secó a 90 °C durante 24 horas y se calcinó en un horno a 450 °C durante 2 horas (atmósfera de aire). La muestra resultante fue lavada y sometida a secado a 90 °C para eliminar cualquier residuo de reactivo precursor. Finalmente, se trituroó la muestra en un mortero y se almacenó en un recipiente hermético de color ámbar para su uso posterior. Las muestras 0,5%Cu-TiO₂ y 1,0%Cu-TiO₂ se prepararon utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero con el correspondiente porcentaje en peso del CuSO₄·5H₂O.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

3.4.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para caracterizar el tamaño y la distribución de partícula de los materiales a estudiar se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz (DDL o DLS, por sus siglas en inglés, *Dynamic Light Scattering*), la cual se refiere a la medición e interpretación de la dispersión de luz debida al movimiento browniano de partículas en una suspensión (Tosi *et al.*, 2020). La técnica DLS usa luz láser visible no invasiva que se enfoca en partículas disueltas y analiza la luz dispersada por estas para revelar su tamaño (Falke y Betzel, 2019).

La técnica DLS fue empleada para determinar las distribuciones de tamaño de partícula de las diferentes muestras de TiO₂ sin modificar y modificado con cobre considerando el diámetro hidrodinámico de las nanopartículas dispersas en la solución. Esta técnica produce una medida general de la partícula perpendicular a la fuente de luz en ese instante (Raorane *et al.*, 2017).

El equipo DLS utilizado para analizar la distribución de tamaño de partícula de muestras de TiO_2 fue desarrollado en el Laboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela (UCV) (Figura 12). Este equipo consta de un láser He-Ne de 635 nm, dos polarizadores para controlar la intensidad del haz, una lente para enfocar el haz sobre la muestra y una cámara con una celda que contiene la solución. La luz del láser se dispersa al entrar en contacto con la solución y es recogida por un fotomultiplicador colocado a un ángulo de 90° . La corriente eléctrica resultante se convierte en voltaje y se adquiere mediante una interfaz de datos conectada a un ordenador. Los datos obtenidos incluyen la distribución y el diámetro hidrodinámico de partículas en nanómetros.

El procedimiento experimental consistió en dispersar pequeñas cantidades de cada muestra en un vial de vidrio transparente con 5 mL de agua destilada, utilizando una aplicación de ultrasonido durante 10 minutos. Luego, se analizaron las muestras en el equipo de DLS, ajustando el voltaje de la fuente de radiación según las características de cada muestra. Los datos recopilados fueron procesados y representados gráficamente utilizando *Python* y JupyterLab, con el fin de facilitar su posterior análisis y comparación. Para realizar la medición de la distribución de tamaño de partícula mediante DLS, se utiliza agua como medio debido a su naturaleza neutra, lo que evita interferencias iónicas en el análisis. Sin embargo, si las partículas se evalúan en un buffer de fosfato, este introduce iones fosfato que se adsorben en la superficie del material. Este proceso incrementa la carga superficial negativa del TiO_2 , contribuyendo a una mayor estabilidad en la dispersión.



Figura 12 Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS).

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM, por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*), es una técnica que obtiene las imágenes mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica (Ipohorski y Bozzano, 2013).

La MEB se utilizó para analizar las características morfológicas de las nanopartículas de dióxido de titanio, tanto sin modificar como modificadas con cobre. El análisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL JSM-6390 (Figura 13), perteneciente a la Universidad Simón Bolívar (USB). El procedimiento consistió en dispersar pequeñas cantidades de cada muestra en etanol y someterlas a ultrasonido por 2 horas. Luego, se aplicó una gota del sobrenadante en un portamuestra y se recubrieron con oro mediante el proceso de *sputtering* a 200 V, 0,1 mbar de vacío durante 12 min. Finalmente, se llevaron las muestras al equipo para ser analizadas por MEB. El tamaño promedio de las partículas se determinó utilizando el programa ImagenJ.



Figura 13 Equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.4.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica que utiliza la interacción física de una punta en voladizo con las moléculas de la superficie para detectar fuerzas de adhesión. Se divide en aplicaciones topográficas (*imaging mode*) y espectroscopia de fuerza (AFS), que permite medir fuerzas en función de la distancia. El modo de contacto es el más simple para obtener imágenes, pero tiene limitaciones con superficies rugosas o blandas, por lo que se han desarrollado modos más avanzados como el modo de golpeteo (*tapping*), que permite construir un mapa tridimensional de la superficie y resaltar heterogeneidades en las propiedades de los materiales. Esta técnica tiene una resolución en un intervalo micrométrico, y facilita la generación de imágenes a nivel nanométrico (Johnson *et al.*, 2017; Trache y Meininger, 2008; Galarza, 2022). El modo de golpeteo fue utilizado en la presente investigación.

Para llevar a cabo el análisis topográfico de las muestras de NP TiO₂ y Cu-TiO₂, se utilizó un microscopio de fuerza atómica de la marca Bruker Dimension Edge (Figura 14), el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología de la UCV. El equipo de AFM está compuesto por un portaobjetos en el que se coloca la muestra, el cual se controla de forma remota mediante el programa Nanodrive. Además, cuenta con una base magnética para sujetar la muestra a analizar, un microscopio óptico que permite visualizar el área de la muestra a estudiar, así como enfocarla y hacer zoom. La sonda de exploración está formada por una punta de silicio sujeta a un voladizo de nitruro modelo SNL-1 de la marca Bruker, con un radio de 2 nm y una altura de 5 μm. La parte posterior del voladizo, donde incide el láser, está recubierta con una película de Ti/Au de 45 nm de espesor.

Para la preparación de la muestra se procedió a dispersar una pequeña cantidad de la muestra en polvo en un vial de vidrio con agua destilada utilizando un ultrasonido durante 5 minutos. Luego, se depositó una gota de la dispersión sobre la superficie de una placa de silicio pulido de 1x1 cm, la cual fue previamente lavada con etanol. Posteriormente, la placa se colocó en una estufa a 80 °C por un periodo de 30 minutos para completar el proceso de preparación. A continuación, la muestra se ubicó con cuidado en la base magnética y se ajustó con un adhesivo de doble cara. Esta base se situó en el portaobjetos del equipo para su análisis. Finalmente, las imágenes obtenidas fueron procesadas por el software NanoScope Analysis 1.5.



Figura 14 Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

3.4.4 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX o EDS, por sus siglas en inglés, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) es una técnica analítica utilizada para sondear la composición de un material sólido. Esta técnica se basa en la excitación de electrones cerca del núcleo, lo que provoca que los electrones más alejados bajen sus niveles de energía para llenar los "agujeros" resultantes. Cada elemento emite un conjunto diferente de frecuencias de rayos X a medida que se rellenan sus estados de menor energía desocupados, por lo que medir estas emisiones puede proporcionar información tanto cualitativa como cuantitativa sobre la composición cercana a la superficie de la muestra (Raja y Barron, 2022).

La EDX se empleó para determinar la composición elemental de las muestras de NP TiO₂ sin modificar y modificadas con diferentes porcentajes de Cu. Para llevar a cabo esta caracterización, se utilizó un microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de rayos X de la marca Oxford Instruments modelo 7582 (ver Figura 13). El procedimiento consistió en adherir una pequeña cantidad de cada muestra en un portamuestras y analizarlas directamente en el equipo.

3.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica basada en los principios de la espectroscopía molecular. Esta técnica se fundamenta en el hecho de que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de onda específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia o vibración. Al medir la intensidad de la luz transmitida a través de la

muestra en cada número de onda, es posible calcular la cantidad de luz absorbida por la misma. Esto se debe a la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda (Noria, 2021).

Se realizó la identificación de enlaces químicos asociados a grupos funcionales presentes en muestras de NP TiO₂, tanto sin modificar como modificadas con diferentes porcentajes de Cu, utilizando la técnica FTIR. El análisis se realizó con un equipo de la marca Shimadzu FTIR, perteneciente a la UCV. Para preparar las muestras, se trituró cada muestra de TiO₂ y se mezcló con una pequeña cantidad de bromuro de potasio (KBr) hasta obtener un polvo homogéneo. Luego, se aplicó una presión constante mediante una prensa hidráulica para formar pastillas sólidas. Estas pastillas se colocaron en el equipo de infrarrojo con transformada de Fourier para llevar a cabo el análisis, el cual proporcionó información detallada sobre las vibraciones moleculares del material.

3.4.6 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es una herramienta fundamental para el estudio de la estructura cristalina de los materiales. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra sólida, lo que genera un patrón de difracción característico que puede ser utilizado para determinar la disposición de los átomos en el material (Raja y Barron, 2022). En esta investigación, la DRX policristalina se empleó para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y la composición de fases anatasa y rutilo (K. Zhang *et al.*, 2017), así como para el analizar la incorporación del cobre en las nanopartículas de dióxido de titanio (Kaur *et al.*, 2021; Choudhury *et al.*, 2013). Además, se estimó el tamaño promedio de los cristalitas de TiO₂ sin modificar y modificado con cobre mediante el método de Scherrer (Siti *et al.*, 2022).

La DRX para NP TiO₂ y Cu-TiO₂ se realizó mediante un equipo D2 PHASER XRD Bruker de la Fundación Instituto de Estudios Avanzados (IDEA), que se ejecutó a 30 kV y 10 mA utilizando radiación Cu K α . El sensor se escaneó en un intervalo de ángulo $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 1 s. Se utilizó una longitud de onda de 1,541840 Å y una ventana de incidencia de 0,2 mm.

En la preparación de la muestra, con el fin de obtener un polvo fino y homogéneo, se procedió a triturar las muestras en un mortero. Posteriormente, se colocó una pequeña cantidad de cada muestra en un portaobjetos limpio y seco, utilizando una espátula para asegurar una correcta

adherencia. Una vez preparada la muestra, se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X en el equipo mencionado, siguiendo estrictamente las instrucciones del fabricante. La identificación de fases se llevó a cabo utilizando el software QualX2.0 para analizar los datos del patrón de difracción obtenidos en el estudio. Se utilizó la base de datos comercial PDF-2, así como la nueva base de datos disponible de forma gratuita: POW_COD (Altomare *et al.*, 2008; Altomare *et al.*, 2015).

3.4.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica altamente sensible que permite la identificación estructural de trazas de sustancias químicas mediante la interpretación de características vibratorias únicas. Esta técnica utiliza la dispersión inelástica de la radiación en la región visible o infrarroja cercana de la muestra para analizar las vibraciones moleculares y obtener información detallada sobre la estructura, simetría, entorno electrónico y enlace de las moléculas. Además, la espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos individuales, así como obtener detalles sobre la estructura local de los materiales, como el tamaño de grano y el espesor de películas (Das y Agrawal, 2011; Rostron *et al.*, 2016; Mamedov, 2020).

La espectroscopía Raman es una técnica que permite medir los modos de vibración de una muestra, lo que proporciona información detallada sobre su composición química. El espectro resultante muestra una distribución de picos correspondientes a las vibraciones moleculares específicas de la muestra analizada. Estos picos pueden ser utilizados para identificar y cuantificar sustancias químicas, como fármacos, en función de la frecuencia y la intensidad de los mismos (Shende *et al.*, 2014).

En la fabricación farmacéutica y en las pruebas de productos terminados, la determinación del contenido de medicamentos a través de pruebas de cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) es un proceso que consume mucho tiempo y puede resultar destructivo. En contraste, la espectroscopía Raman se ha convertido en una técnica ampliamente utilizada para la cuantificación de ingredientes farmacéuticos activos (API) y excipientes en medicamentos, así como para la identificación y cuantificación del polimorfismo cristalino. Esta técnica es rápida, práctica, no invasiva y no destructiva, lo que permite minimizar la preparación de las muestras y proporcionar información altamente específica sobre la composición química de muestras densas y altamente turbias. Además, al ser una técnica sin disolventes, la espectroscopía Raman se posiciona como una

herramienta atractiva y prometedora en el marco de la química verde (De Bleye *et al.*, 2013; Mojica *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2022).

Los espectros Raman de las muestras de TiO₂, tanto las no modificadas como las modificadas con Cu, se midieron a temperatura ambiente utilizando un sistema Eddu Raman TO-ERS-532 de la marca Thunder Optics (Figura 15), equipado con un espectrómetro AvaSpec-Mini de la marca Avantes. Este espectrómetro cuenta con un detector CMOS de 2048 píxeles y una resolución espectral de 0,09 nm. Además, el sistema Eddu Raman incluye un láser de 532 nm con un ancho de línea de 0,1 nm, una fibra óptica, una sonda Raman compacta con un alcance de hasta 175 cm⁻¹ para el cambio Raman, un objetivo de microscopio 20X NA 40 de alta calidad con una distancia de trabajo de 11,8 mm, una rendija fija de 50 μm y el software AvaSoft 8.

Los análisis se realizaron en el *Laboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología* de la UCV. Se utilizó el soporte de la sonda Raman para colocar una pequeña cantidad de cada muestra en un portaobjetos limpio y seco, seguido de la obtención de tres espectros para cada muestra en diferentes posiciones. Esto se hizo con el fin de verificar la homogeneidad de la muestra y descartar la presencia de fenómenos fotoinducidos. La potencia del láser fue 2,8 mW, y el tiempo de adquisición de los espectros fue de 2 s. Posteriormente, los datos recolectados fueron procesados y visualizados en el software SpectraGryph 1.2 para su posterior análisis.



Figura 15 Sistema Eddu Raman.

3.4.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) o espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA, por sus siglas en inglés, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), es una técnica analítica de superficie que permite determinar la composición elemental y los estados químicos de los átomos

presentes en los primeros nanómetros (1–10 nm) de un material. Funciona irradiando la muestra con rayos X de energía conocida, lo que provoca la emisión de fotoelectrones (electrones expulsados de las capas internas de los átomos). Al medir la energía cinética (E_b) de estos fotoelectrones, se calcula su energía de enlace (E) mediante la siguiente Ecuación 1 (Shard, 2020):

$$\text{Ecuación 1: } E = h\nu - E_b - \phi - c$$

Donde, $h\nu$ representa la energía del fotón de rayos X, ϕ corresponde a la energía requerida para que el electrón escape de la superficie de la muestra, y c denota el potencial eléctrico de la superficie en relación con el espectrómetro. E está directamente relacionada con la identidad elemental y el estado químico del átomo.

Los análisis XPS para las NP Cu-TiO₂ se realizaron utilizando un equipo Thermo Scientific Escalab 250Xi, con una presión base de aproximadamente 10^{-9} mbar. La excitación de los fotoelectrones examinados se realizó utilizando una fuente de rayos X monocromática Al K α (1486,68 eV), con un tamaño de punto de análisis de 650 μ m. La función de trabajo del detector se calibró a 4,24 eV. Los parámetros para los espectros de alta resolución se establecieron con una energía de paso de 20 eV, un ángulo de despegue de 45° y un tamaño de paso de 0,1 eV. En cambio, el escaneo de estudio empleó un tamaño de paso de 1 eV y una energía de paso de 150 eV, realizados en un entorno de gas argón de alta pureza. Este equipo está localizado en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMA V), subsele Monterrey, México.

3.4.9 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV- Vis)

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de dióxido de titanio fueron caracterizadas mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), adoptando el método *Tauc* para estimar la brecha óptica. El *bandgap* (E_g) de un semiconductor es la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa de E_g es crucial para predecir las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores (Makuła *et al.*, 2018).

Las mediciones se realizaron en un intervalo de 200-900 nm, utilizando una celda de cuarzo para las pruebas. Las muestras fueron diluidas en agua, asegurando una dispersión adecuada y evitando los agregados de nanopartículas mediante un proceso de ultrasonido por un periodo de 10 minutos. A partir de los espectros de absorción, se estimó la brecha energética (E_g) utilizando la relación *Tauc* descrita en la Ecuación 2.

$$\text{Ecuación 2: } (\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$$

Aquí α es el coeficiente de absorción en cm^{-1} , ν es la frecuencia del fotón, h es la constante de Planck, y $h\nu$ es la energía del fotón incidente, A es una constante, n es el exponente que determina el tipo de transición electrónica que provoca la absorción y podría tomar los valores 1/2 o 2 dependiendo de si la transición es directa o indirecta, respectivamente (Castillo *et al.*, 2022). El exponente Tauc se estimó directamente a partir de datos experimentales de espectroscopia UV-vis (Łukasz *et al.*, 2022; Haryński *et al.*, 2022). Debido a que las transiciones ópticas en el TiO_2 son indirectas, el valor de n fue 2. Se graficó $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ para las NP TiO_2 sin modificar y modificadas con Cu. El valor de E_g se obtuvo extrapolando la porción lineal al eje de energía del fotón.

Finalmente, los datos obtenidos fueron procesados y graficados en *Python* y *JupyterLab* para su posterior análisis y comparación.

3.5 FORMULACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS

3.5.1 Síntesis de sílice biogénica

Para la síntesis de sílice biogénica, se siguió la metodología detallada por Castillo *et al.* (2022). Inicialmente, se pesaron 300 g de cascarillas de arroz (RH) procedentes de cultivos venezolanos, las cuales fueron sometidas a un exhaustivo lavado con agua destilada y remojadas durante 24 horas con ácido fosfórico al 1% v/v para eliminar rastros de iones metálicos. Posteriormente, se realizó un lavado con agua de las RH hasta alcanzar un pH neutro, para luego ser secadas en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Finalmente, las RH fueron sometidas a un proceso de calcinación a 500 °C durante 1 h y 700 °C durante 9 horas, lo que resultó en la obtención de sílice biogénica a partir de las cenizas de cascarillas de arroz (RHA).

3.5.2 Preparación de espumas cerámicas fotocatalíticas

Las espumas cerámicas se sintetizaron mediante espumación directa, comenzando con la síntesis de silicato de potasio a partir de sílice biogénica obtenida de cenizas de cascarillas de arroz (RHA), y la preparación de gel de sílice utilizando CO_2 , tal como se ha documentado en la literatura especializada por Venkataramana (2016), Tang (2018) y Handayani *et al.* (2021).

Durante la producción del precursor cerámico, se utilizó una relación de 40:60 en peso de NP TiO_2 y RHA, respectivamente. En primer lugar, se preparó una solución al 10% de KOH, en la

cual se disolvieron las RHA a temperatura ambiente durante 10 minutos. Posteriormente, la fase líquida resultante se combinó con las NP TiO_2 y se sometió a ultrasonido durante 15 minutos. La mezcla obtenida se transfirió a un molde y se le aplicó burbujeo de CO_2 durante 5 minutos. Finalmente, la espuma cerámica se secó a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas y se dejó reposar durante 2 horas antes de desmoldarla.

Se prepararon cuatro (04) espumas cerámicas fotocatalíticas utilizando NP $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, NP $0,1\%\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2$, NP $0,5\%\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2$ y NP $1,0\%\text{Cu-TiO}_2/\text{SiO}_2$, las cuales se denominaron *EC0*, *EC0.1*, *EC0.5* y *EC1*, respectivamente, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

En este estudio, se aplicó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para examinar la microestructura de las espumas cerámicas fotocatalíticas. A través de esta técnica fue posible observar las características morfológicas y estructurales del material (Long *et al.*, 2018). Asimismo, se empleó la técnica de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) para identificar la composición elemental de los elementos presentes en las espumas cerámicas (Elatmani *et al.*, 2018). Es importante mencionar que estos análisis se llevaron a cabo utilizando un equipo de MEB de la marca JEOL JSM-6390, equipado con un detector de rayos X de la marca Oxford Instruments modelo 7582, el cual forma parte de la infraestructura de la Universidad Simón Bolívar (USB) (ver Figura 13).

3.6.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En esta investigación se procedió a identificar los compuestos químicos presentes en las espumas cerámicas fotocatalíticas mediante el uso de la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica proporcionó información detallada sobre los grupos funcionales y la estructura química del material (Abidi, 2021). El análisis se llevó a cabo utilizando un equipo de la marca Shimadzu FTIR, el cual se encuentra ubicado en la UCV.

3.6.3 Difracción de rayos X (DRX)

En el marco de esta investigación se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para realizar la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y la composición de fases de las espumas cerámicas fotocatalíticas. La DRX se llevó a cabo en un equipo LANScientific Fringe Class 65410034 de la Escuela de Geología y Minas de la Facultad de Ingeniería de la UCV (Figura 16), con una configuración de 30 kV y 16 mA, utilizando radiación Cu K α (longitud de onda de 1,54060 Å). El sensor fue escaneado en un intervalo de ángulo $2\theta = 7,0^\circ - 90,0^\circ$, con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y un tiempo por paso de 1,0 s. Además, se empleó una ventana de incidencia de 0,1 mm.



Figura 16 Difractómetro de Rayos X (DRX).

3.6.4 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de la textura de los materiales. En el estudio de la textura mediante la fisisorción de nitrógeno, se determina el área superficial específica utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), así como el volumen y tamaño promedio de los poros mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isothermas de adsorción-desorción.

Este método implica la interacción de un gas o vapor con un sólido, permitiendo la adsorción física. Este proceso, realizado a baja presión y temperatura subcrítica, proporciona información sobre propiedades texturales de materiales porosos, como el área superficial y la estructura de los poros, mediante la condensación capilar. Utilizando nitrógeno líquido y métodos

volumétricos estáticos, se mide la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa, generando isotermas que revelan comportamientos de histéresis y facilitan el análisis reversible de adsorción y desorción (Anovitz y Cole, 2015).

Para llevar a cabo la adsorción física de nitrógeno en las espumas cerámicas sintetizadas en esta investigación, se utilizó un equipo Sorptómetro marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Previamente, las muestras fueron secadas en una estufa a 80 °C durante 12 horas, seguido de una etapa de desgasificación en vacío a 90 °C.

3.6.5 Porosimetría por intrusión de mercurio

La porosimetría por intrusión de mercurio es una técnica que consiste en la aplicación de presión para forzar la entrada de mercurio en los poros de un sólido. El volumen de mercurio intruido se utiliza para calcular el área superficial, la distribución de tamaños de poro, el porcentaje de porosidad del material y las densidades real y aparente. Esta técnica es especialmente útil para estudiar materiales con poros de tamaño macro y mesoporos (mayores a 50 nm), y permite caracterizar las distribuciones de tamaño de garganta de poro en medios porosos que abarcan desde la escala micrométrica (hasta aproximadamente 350 μm) hasta la nanoescala (hasta aproximadamente 3 nm), representando cinco órdenes de magnitud (Anovitz y Cole, 2015).

Para esta caracterización, se utilizó un equipo de intrusión-extrusión de mercurio AutoPore IV 9500 V1.05 marca Micromeritics, perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Previamente, las muestras fueron secadas en una estufa a 80 °C durante 12 horas, seguido de una etapa de desgasificación en vacío a 90 °C.

3.6.6 Microscopía óptica (MO)

La microscopía óptica es una técnica de análisis que utiliza radiación visible y un sistema de lentes (objetivos y oculares) para amplificar imágenes de muestras a escalas micrométricas. Funciona mediante la interacción de la luz con la muestra, ya sea por transmisión (en materiales transparentes) o reflexión (en superficies opacas), generando una imagen que revela detalles morfológicos, texturas y estructuras internas. Su resolución máxima está limitada por la longitud de onda de la luz (≈ 200 nm), lo que permite observar características en el rango de micras a milímetros (Bradbury y Evennett, 2020).

El concepto de porosidad, en un sentido amplio, abarca diversos aspectos relacionados con los espacios vacíos: el volumen poroso, cuando se considera como una propiedad física, y el sistema poroso o red de fracturas, al analizar la configuración de estos espacios como un componente textural del material. Su estudio puede realizarse mediante diferentes procedimientos, los cuales se clasifican en dos grandes categorías: métodos directos, enfocados en la observación del sistema poroso, y métodos indirectos, que emplean técnicas instrumentales para cuantificar ciertas características de los espacios vacíos (Javier, 2006). Un ejemplo de método directo es la microscopía óptica de luz, que permite analizar poros con tamaños entre 1 y 100 μm (macroporos), tal como se ilustra en la Figura 17.

La porosidad de las espumas cerámicas se analizó mediante un microscopio óptico Leica DMRA2, equipado con un cambiador de aumentos integrado (1,6x, 5x y 10x). Para cuantificar el tamaño de los poros, se adquirieron 35 micrografías ópticas por muestra, capturadas bajo condiciones estandarizadas. La calibración de la escala en cada aumento se realizó utilizando un perfilómetro óptico Zygo NewView 600 (basado en interferometría de luz blanca), tomando como referencia micrografías de una rendija patrón. Los resultados de calibración mostraron las siguientes relaciones:

- **1,6x:** 10,7 píxeles = 57 μm
- **5x:** 36,7 píxeles = 57 μm
- **10x:** 70,9 píxeles = 57 μm
- **20x:** 137,8 píxeles = 57 μm
- **40x:** 270,1 píxeles = 57 μm

Los datos obtenidos se procesaron mediante el software ImageJ para determinar la distribución y fracción de poros. Ambos equipos, esenciales para la caracterización microestructural, pertenecen al *Laboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología* de la UCV.

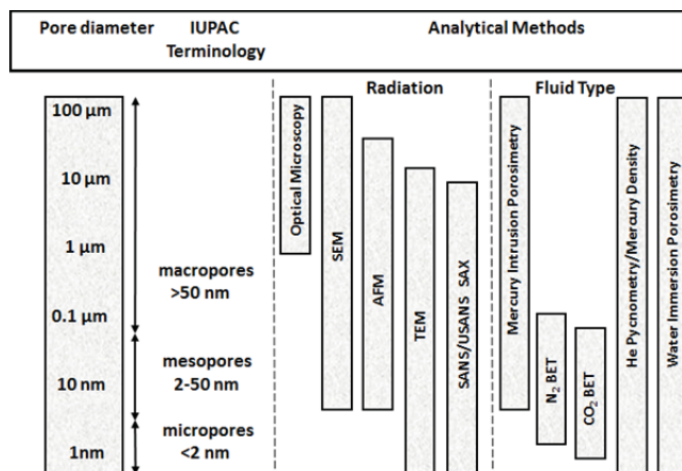


Figura 17 Métodos utilizados para determinar la porosidad y la distribución del tamaño de poro. Fuente: Anovitz y Cole (2015).

3.7 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LAS ESPUMAS CERÁMICAS

3.7.2 Fotocatálisis heterogénea

Con el objetivo de evaluar la actividad fotocatalítica de las espumas cerámicas previamente preparadas, se seleccionó el acetaminofén (ACF) como modelo de contaminante emergente en el agua. La concentración inicial de ACF en la solución fue de 10 ppm, ajustándose el pH a 8 mediante un buffer de fosfato, con el propósito de simular las condiciones típicas de acidez en aguas residuales. La reacción de degradación se llevó a cabo en un reactor batch cilíndrico de borosilicato con 200 mL de solución, utilizando tanto radiación solar artificial como natural.

Para la simulación de radiación solar artificial se utilizó un equipo del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV (Fuentes *et al.*, 2017). Este sistema cuenta con un reactor cilíndrico de vidrio de borosilicato con dimensiones de 18,5 cm de longitud y 7,5 cm de diámetro, equipado con una chaqueta de 1 cm destinada a la recirculación de agua. Esta chaqueta está diseñada para prevenir el sobrecalentamiento y eliminar la fracción de radiación infrarroja (IR) del haz incidente. Asimismo, el sistema incorpora una lámpara de xenón (Xe) capaz de reproducir el espectro solar en el rango de $\lambda = 380-600$ nm, con una potencia de 35 W y un flujo aproximado de 4×10^{17} fotones/m²s. La distancia entre la lámpara de

xenón y la pared del reactor es de 10,0 cm. La intensidad media de radiación fue determinada como aproximadamente 200 W/m², utilizando un radiómetro digital para su medición.

Durante las pruebas realizadas con el sistema que empleaba un simulador solar, se implementó una agitación mecánica a 880 rpm utilizando un agitador de varillas de aluminio de la marca Caframo, modelo RZR 1. Por otro lado, en el sistema que operaba con luz solar natural, se usaron agitadores magnéticos para garantizar la agitación. En ambos casos, se mantuvo un flujo continuo de aire de $8,33 \times 10^{-6}$ m³/s (equivalente a 105 mL/min de oxígeno) mediante una bomba de aire para pecera marca Penn-Plax Airtech 2K0, conectada a través de una manguera de 0,3 cm de diámetro. Este procedimiento se llevó a cabo con el propósito de asegurar un suministro adecuado de oxígeno necesario para la reacción fotocatalítica. La Figura 18 presenta en detalle los esquemas de los sistemas utilizados para radiación solar, tanto artificial como natural.

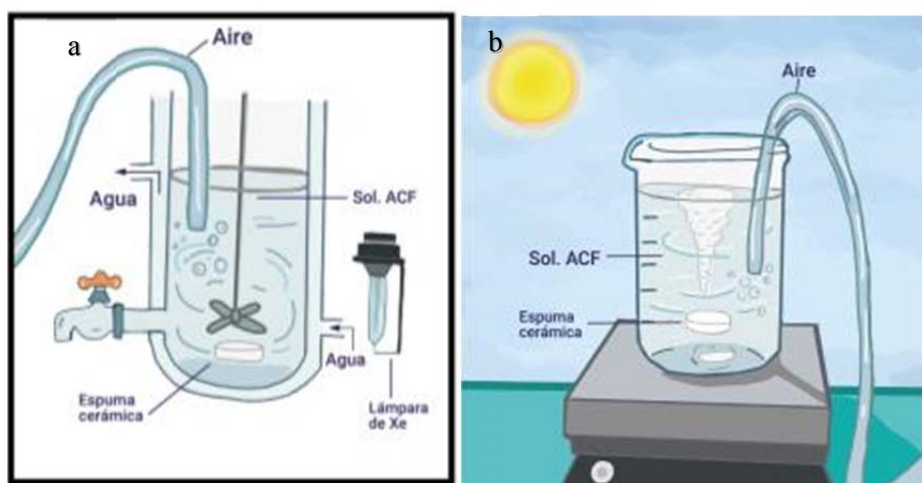


Figura 18 Sistemas de reacción fotocatalítica: simulador solar (a) y radiación solar natural (b).

En un inicio, los experimentos en el simulador solar se realizaron hasta alcanzar una energía total acumulada de 1000 kJ/m², utilizando un radiómetro digital para su monitoreo. El proceso de degradación fotocatalítica del fármaco fue evaluado en distintos niveles de energía total acumulada: 200, 400, 600 y 1000 kJ/m², tomando muestras en los tiempos estimados de 17, 33, 50 y 83 minutos, respectivamente, para su posterior análisis. Estos mismos intervalos de tiempo se aplicaron para la evaluación fotocatalítica bajo radiación solar natural. Se extrajeron 2,0 mL de solución, los cuales fueron filtrados mediante un filtro de jeringa de PTFE de 0,2 μm con el fin de eliminar posibles partículas del fotocatalizador antes de proceder con los análisis. El volumen total extraído representó menos del 5% del volumen total de la solución tratada.

Las espumas cerámicas evaluadas corresponden a las denominadas EC0, EC0.1, EC0.5 y EC1, las cuales fueron analizadas bajo tres cargas distintas: 0,5, 1,0 y 1,5 g/L. Los experimentos se realizaron por duplicado con desviaciones estándar por debajo del 5%, indicadas por barras de error. En este trabajo se presentan los valores promedio obtenidos. Sin embargo, en los experimentos realizados con radiación solar natural no fue posible, debido a que la radiación variaba según las condiciones del día de los experimentos, las cuales no se mantuvieron constantes.

3.7.3 Pruebas control

3.7.3.1 Fotólisis (FT)

Se llevaron a cabo pruebas de control de degradación fotolítica, también denominada fotólisis (FT), con el propósito de analizar el nivel de degradación del fármaco en ausencia de espumas cerámicas fotocatalíticas. Para ello, se emplearon tanto el sistema de radiación solar artificial como el de radiación solar natural. Las condiciones de reacción se mantuvieron constantes, con una concentración inicial de ACF de 10 mg/L, un pH de 8 en la solución y un volumen total de 200 mL. Las muestras fueron recolectadas en los intervalos de tiempo determinados anteriormente: 17, 33, 50 y 83 minutos.

3.7.3.2 Adsorción

La evaluación de la adsorción en la reacción fotocatalítica constituye una etapa fundamental para determinar la cantidad de contaminante que se adhiere a la superficie del material, siendo esta una parte integral del proceso global de la fotocatalisis. Para realizar esta prueba, se mantuvieron las mismas condiciones utilizadas en la evaluación fotocatalítica, incluyendo la concentración, el pH y el volumen de la solución de ACF. Las pruebas se llevaron a cabo en ausencia de luz, empleando cargas de 0,5, 1,0 y 1,5 g/L de las distintas espumas cerámicas fotocatalíticas (EC0, EC0.1, EC0.5 y EC1), asegurando además que el tiempo de contacto fuera el mismo que en los experimentos de fotocatalisis (17, 33, 50 y 83 min).

3.8 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL ACETAMINOFÉN

3.8.1 Espectroscopía Raman

Durante el monitoreo *in situ* de la reacción fotocatalítica, se empleó la técnica de Espectroscopía Raman, la cual ha sido ampliamente utilizada en estudios de cuantificación de fármacos (Borio *et al.*, 2012).

La estructura química del acetaminofén se observa en la Figura 7. A pH 8, el acetaminofén se encuentra principalmente en su forma neutra (no ionizada), con un pequeño porcentaje en forma de fenolato ($-O^-$). El espectro Raman correspondiente en estado sólido (Figura 19) está dominado por picos característicos, como la amida I (C=O) a 1625 cm^{-1} , la amida II (estiramiento C-N, flexión N-H) a 1575 cm^{-1} , el enlace C-H a 1225 cm^{-1} y el anillo de fenilo a 800 cm^{-1} (Borio *et al.*, 2012). Los picos a 1175 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} y 1325 cm^{-1} se derivaron por separado de la vibración de estiramiento simétrico de C-N-C, la vibración de estiramiento de benceno-OH y la variante simétrica de CH_3 , respectivamente (Zhao *et al.*, 2022). Dos de estos picos (1225 y 1625 cm^{-1}) solo se observan para acetaminofén y pueden usarse como picos marcadores para identificar y cuantificar cualquier muestra que contenga acetaminofén (Mojica *et al.*, 2018).

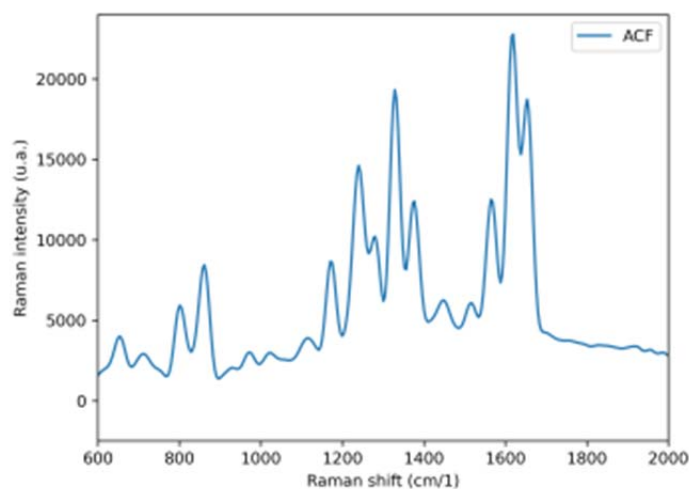


Figura 19 Espectro Raman del acetaminofén.

El agua no produce picos intensos en la espectroscopia Raman, lo que facilita el análisis directo de soluciones acuosas sin complicaciones. Esto se debe a que el agua no interfiere ni

enmascara los picos correspondientes al analito. Adicionalmente, la concentración del ingrediente activo tiene una influencia directa en la intensidad de la señal obtenida (Mojica *et al.*, 2018).

3.8.1.1 Equipo

Se utilizó un sistema Eddu Raman TO-ERS-532 de la marca Thunder Optics, el cual está equipado con un espectrómetro AvaSpec-Mini de la marca Avantes. Este espectrómetro cuenta con un detector CMOS de 2048 píxeles y una resolución espectral de 0,09 nm. Además, el sistema Eddu Raman incluye un láser de 532 nm con un ancho de línea de 0,1 nm, una fibra óptica, una sonda Raman compacta con un alcance de hasta 175 cm⁻¹ para el cambio Raman, un objetivo de microscopio 20X NA 40 de alta calidad con una distancia de trabajo de 11,8 mm, una rendija fija de 50 μm y el software AvaSoft 8. El equipo forma parte del Laboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología de la UCV.

3.8.1.2 Análisis de muestras

Para el análisis de muestras se utilizó un portamuestras para líquido limpio y seco. Se colocó 5 gotas de cada muestra, ubicando el portamuestras a aproximadamente 1 cm del láser, de forma centrada a la muestra. La potencia del láser fue 2,8 mW, y el tiempo de adquisición de los espectros fue de 2 s. Posteriormente, los datos recolectados fueron procesados y visualizados en el software SpectraGryph 1.2 para su posterior análisis.

3.8.1.3 Curva de calibración

En el contexto de esta investigación se empleó el método convencional de medición de las intensidades máximas de Raman (área) para la cuantificación del acetaminofén. Se determinó que el pico más adecuado para este propósito corresponde al de la amida I (1625 cm⁻¹). Se elaboró una curva de calibración utilizando soluciones de acetaminofén con pH 8 en un intervalo de concentración de 2 ppm a 14 ppm.

Antes de obtener información cuantitativa sobre el fármaco, fue necesario realizar un preprocesamiento de los espectros Raman para facilitar el acceso a los datos deseados. Este proceso incluyó la aplicación de correcciones matemáticas, como ajustes de línea base, antes de proceder al análisis de los datos. Tras completar este paso preliminar, se empleó un enfoque univariante para extraer la información relevante, analizando el área de los picos asociados al analito de interés. Para aceptar el método, se utilizaron criterios como el coeficiente de determinación (R²) de la curva de calibración y el intervalo de concentración, con el objetivo de evaluar la relación entre la

concentración y la señal Raman en la detección cuantitativa del acetaminofén. En el intervalo de calibración lineal, la estimación de la concentración se llevó a cabo mediante regresión lineal (De Bleye *et al.*, 2013; Cailletaud *et al.*, 2018).

3.8.2 Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC)

La eficiencia en la degradación fotocatalítica del fármaco mediante el uso de espumas cerámicas fue verificada utilizando el método cromatográfico HPLC para la separación del acetaminofén. Se analizaron las muestras de solución de acetaminofén tratadas fotocatalíticamente con EC0 y EC1 a una carga de 1,5 g/L bajo radiación solar artificial, así como las muestras tratadas con EC1 a 1,5 g/L bajo radiación solar natural.

3.8.2.1 Equipo

Se empleó un cromatógrafo líquido de alta eficiencia de la marca Waters, compuesto por una bomba modelo 600E Millipore, un automuestreador modelo 717 Plus Autosampler y un detector UV-visible con arreglo de diodos modelo 996 PDA, configurado a una longitud de onda de 246 nm. Para la adquisición y procesamiento de los datos generados por el sistema cromatográfico, se utilizó el software Millennium32. Este equipo pertenece al *Laboratorio de Análisis de Medicamentos* de la Facultad de Farmacia de la UCV (Figura 20).



Figura 20 Equipo de HPLC.

3.8.2.2 Análisis de muestras

Para el análisis cromatográfico, se utilizó como fase móvil una mezcla compuesta por agua ultrapura de grado HPLC (17,4 M Ω), obtenida mediante un sistema combinado de pretratamiento y desionización (Cascada RO MK2 – Pall Corporation, Barnstead, Ultrapurificador Nanopure), y

metanol de grado HPLC en una proporción de 3:1 (agua:metanol). La velocidad de flujo fue establecida en 0,8 mL/min, con un volumen de inyección de 50 µL. La fase estacionaria consistió en una columna Xterra RP18 (L1) 5 µm, 3,9 x 150 mm y correspondiente al lote 0480 (USP, 2019).

3.8.2.3 Curva de calibración

Una vez establecidas las condiciones de elución, se procedió a realizar la curva de calibración utilizando disoluciones estándar en un rango de concentración entre 0,5 y 16 ppm. La ecuación de la curva de calibración se determinó empleando como señal analítica el área del pico cromatográfico. Se pesaron 10,27 mg de un estándar de referencia secundario de acetaminofén, los cuales se transfirieron a un balón aforado de 100 mL y se disolvieron en una solución buffer fosfato ajustada a pH 8,0. Posteriormente, se completó el volumen del balón con la misma solución. A partir de esta solución madre, se realizaron diluciones seriadas para construir la curva de calibración. Todas las diluciones se prepararon en el mismo buffer fosfato pH 8,0. Tanto las soluciones estándar empleadas para la curva de calibración como las muestras problemas fueron filtradas a través de membranas de 0,45 µm antes de su inyección en el cromatógrafo, garantizando así la limpieza y precisión en las mediciones.

La espectroscopia Raman y la cromatografía líquida de alta resolución con detección por arreglo de diodos (HPLC-DAD) son técnicas analíticas con características diferentes. La espectroscopia Raman, basada en dispersión inelástica de luz, permite el análisis no destructivo de vibraciones moleculares, con capacidad de realizar análisis rápidos, in situ y en tiempo real. Sin embargo, su sensibilidad es menor en comparación con otras técnicas y puede verse afectada por interferencias (Larkin, 2018). Por otro lado, la HPLC-DAD utiliza una fase líquida para separar los compuestos de una mezcla, generando espectros de absorbancia que facilitan su identificación según características espectrales. Destaca por su alta resolución y sensibilidad, permitiendo la detección de compuestos en concentraciones muy bajas. Sin embargo, es una técnica destructiva que puede alterar la muestra y requiere de equipos costosos (Tuzimski y Sherma, 2015). A pesar de sus diferencias, ambas técnicas son complementarias y pueden emplearse para monitorizar reacciones fotocatalíticas.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en la investigación sobre la evaluación de espumas cerámicas fotocatalíticas, formuladas a partir de sílice biogénica derivada de cascarillas de arroz y nanopartículas de dióxido de titanio, tanto en su forma no modificada como modificada con distintos porcentajes de cobre. Además, se analizó el desempeño de estas espumas cerámicas en la degradación fotocatalítica del fármaco acetaminofén, considerado un contaminante emergente, empleando radiación solar tanto natural como artificial.

4.1 FOTOCATALIZADORES

Esta sección presenta los resultados de la obtención y la caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con diferentes porcentajes de cobre. Estas nanopartículas han sido desarrolladas con el propósito de ser utilizadas como fotocatalizadores en las espumas cerámicas, en concordancia con el objetivo 1 de esta investigación. Durante el proceso de obtención se llevaron a cabo diversas técnicas para garantizar la calidad y eficiencia de las nanopartículas resultantes. De esta manera, se realizaron pruebas de caracterización para evaluar sus propiedades y determinar su viabilidad como fotocatalizadores.

4.1.1 Obtención de NP Cu-TiO₂

La molienda mecánica se considera una de las técnicas “*top-down*” más efectivas en la producción de nanopartículas (Jamkhande *et al.*, 2019). Además, el equipamiento utilizado es sencillo y fácilmente adaptable para producciones a gran escala. En este sentido, se utilizó esta técnica para obtener nanopartículas de dióxido de titanio a partir de un polvo comercial de TiO₂ anatasa y un dispersante inorgánico (NaCl), sin la necesidad de utilizar reactivos químicos costosos y contaminantes.

Mediante el método de impregnación húmeda utilizando como precursor del dopante sulfato de cobre pentahidratado, se logró la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio modificadas con cobre, lo que resultó en la formación de muestras homogéneas con una variación

de colores que van desde el blanco, azul-verde hasta el beige. En la Figura 21 se pueden apreciar las diferencias de color entre las nanopartículas de TiO_2 , $0,1\%\text{Cu-TiO}_2$, $0,5\%\text{Cu-TiO}_2$ y $1,0\%\text{Cu-TiO}_2$. Este cambio de color indica la posible formación de óxidos de cobre (Pedroza *et al.*, 2018; Ali Makki *et al.*, 2020). A pH 8, las especies de óxido de cobre que predominan son el óxido cúprico (CuO) y el hidróxido de cobre (II) (Cu(OH)_2). Estas especies se encuentran en equilibrio químico en función del pH del medio (Ramos *et al.*, 2017). Esta evidencia no proporciona conclusiones definitivas sobre las especies de cobre presentes en las muestras. Sin embargo, el cambio de color observado indica que el proceso de impregnación se ha llevado a cabo con éxito, lo que implica que el sulfato de cobre ha modificado el dióxido de titanio, alterando sus propiedades ópticas.

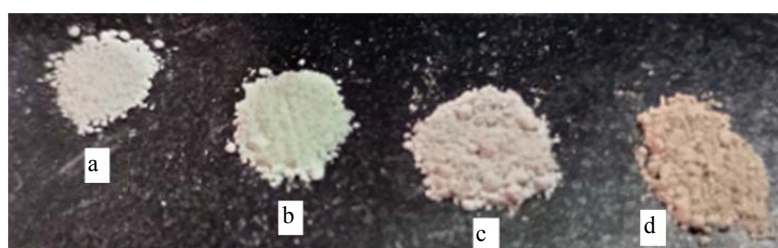


Figura 21 Imágenes de muestras de NP TiO_2 (a-blanco), $0,1\%\text{Cu-TiO}_2$ (b-verde), $0,5\%\text{Cu-TiO}_2$ (c-beige) y $1,0\%\text{Cu-TiO}_2$ (d-marrón).

En la Tabla V se presentan los resultados de los porcentajes nominales de Cu impregnado en las nanopartículas de dióxido de titanio, los cuales fueron determinados según los cálculos descritos en el [Apéndice A1](#).

Tabla V Porcentajes nominales de Cu impregnado en las nanopartículas de dióxido de titanio.

No	Muestra	Masa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($m \pm 0,0001$) g	Masa TiO_2 ($m \pm 0,0001$) g	Porcentaje de Cu ($C \pm 0,001$)%
1	$0,1\%\text{Cu-TiO}_2$	0,0214	4,0061	0,135
2	$0,5\%\text{Cu-TiO}_2$	0,0802	4,0105	0,506
3	$1,0\%\text{Cu-TiO}_2$	0,1616	4,0103	1,010

4.1.2 Caracterización morfológica

4.1.2.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Se ha investigado que el tamaño de las partículas de los materiales fotocatalíticos tiene un impacto en el comportamiento óptico de la mezcla, así como en el campo radiante dentro del reactor y la eficiencia fotocatalítica del proceso (Cassano y Alfano, 2000).

A escala nanométrica, los materiales pueden exhibir propiedades físicas y químicas diferentes a las que tienen a mayor escala. A menor tamaño de una partícula, mayor es su superficie específica en relación con su volumen, lo que significa que una mayor cantidad de su material queda expuesta al entorno circundante. Esta mayor superficie de contacto aumenta su reactividad, permitiendo reacciones químicas más rápidas y eficaces, como en el caso de los fotocatalizadores. Esto aumenta los sitios disponibles para la adsorción de contaminantes y la generación de especies reactivas, acelerando reacciones de degradación. Por otro lado, en partículas macroscópicas, los electrones (e^-) y huecos (h^+) fotogenerados deben migrar largas distancias para alcanzar la superficie, favoreciendo su recombinación (pérdida de energía térmica). En nanopartículas, la migración es más rápida, minimizando la recombinación y maximizando la participación de e^-/h^+ en reacciones redox. Esto eleva la eficiencia cuántica hasta 5 veces comparado con TiO_2 macro (Guo *et al.*, 2019).

En este sentido, se empleó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) para caracterizar los tamaños de aglomerados de partículas en muestras acuosas de TiO_2 puro, NP TiO_2 sin modificar y modificadas con diferentes porcentajes de cobre. La Figura 22 y Figura 23 muestran los diámetros hidrodinámicos en función de la distribución.

En la Figura 22a se presenta la distribución de tamaño de partícula obtenida mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) para la muestra de dióxido de titanio comercial. Se obtuvo una distribución que va desde 1 a 225 nm, con un diámetro hidrodinámico centrado en 27 nm (Tabla VI). Por otro lado, en la Figura 22b se muestra la distribución de tamaño de partícula de la muestra de dióxido de titanio sometida a un tiempo de molienda de 4 horas, donde se obtiene una distribución que oscila entre 1 y 130 nm, centrada en su mayoría alrededor de los 19 nm (Tabla VI). En cuanto a las muestras de dióxido de titanio modificado con cobre, los resultados indican que se consiguió una distribución de tamaño de partícula que va desde 1 a 90 nm (Figura 23), con un diámetro hidrodinámico centrado entre 16 y 17 nm, como se muestra en la Tabla VI.

En la Figura 22b correspondiente a las NP TiO_2 se observa que hay una mayor cantidad de líneas discontinuas. Esto indica que la muestra de NP TiO_2 tiene una distribución de tamaños de partícula más compleja y polidispersa en comparación con la muestra de TiO_2 comercial.

Es relevante señalar que los gráficos de DLS obtenidos muestran líneas discontinuas que corresponden al ajuste con una función Beta, la cual permite modelar distribuciones asimétricas y

multimodales de tamaños de partícula. La naturaleza intrínsecamente polidispersa de los sistemas nanométricos, junto con los efectos de los procesos de síntesis y las interacciones entre partículas, hacen que la distribución de tamaños de las NP TiO₂ no siga una distribución normal simple, justificando el uso de modelos más complejos como la función Beta.

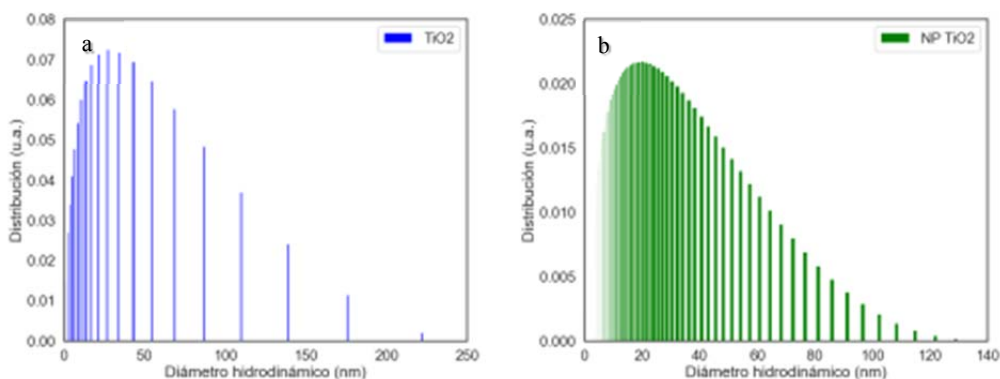


Figura 22 Distribuciones de tamaño de partículas del TiO₂ comercial (a) y NP TiO₂ (b), medidas mediante DLS.

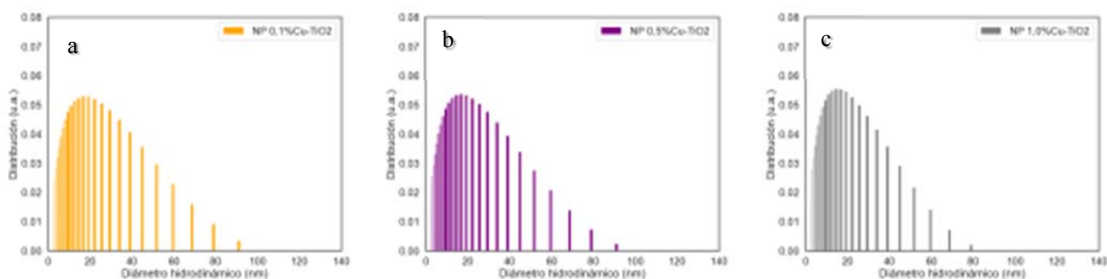


Figura 23 Distribuciones de tamaño de partículas de NP TiO₂ modificadas con Cu, medidas mediante DLS: 0,1%Cu-TiO₂ (a), 0,5%Cu-TiO₂ (b) y 1,0%Cu-TiO₂ (c).

La técnica de dispersión dinámica de luz se utiliza para determinar el diámetro hidrodinámico efectivo, que es una medida empleada para describir el tamaño aparente de las partículas en suspensión. Este parámetro tiene en cuenta el comportamiento de las partículas en un medio líquido durante el análisis (Mosquera *et al.*, 2015). Es decir, el diámetro hidrodinámico obtenido de cada muestra es una estimación del tamaño de la partícula basada en cómo las NP TiO₂ y NP Cu-TiO₂ interactúan con el solvente (agua) y su grado de aglomeración en el mismo. Las nanopartículas de dióxido de titanio tienden a aglomerarse cuando se mezclan con agua y los agitadores convencionales no pueden disgregar esos aglomerados duros (Shafaei *et al.*, 2020). En base a esto, se puede deducir que el proceso de modificación con cobre en las NP TiO₂ provoca

cambios en el carácter dispersivo de los sistemas y disminuye la aglomeración de las partículas, lo que resulta en un menor intervalo de distribución de tamaño de partícula en comparación con las NP TiO₂ no modificadas (Figura 24).

El cobre, al ser depositado sobre la superficie de las NP TiO₂ (en forma de CuO tras la calcinación), modifica las propiedades superficiales del material, lo que puede disminuir la tendencia a la aglomeración. Este efecto se debe principalmente a que la presencia de Cu²⁺ o CuO en la superficie del TiO₂ altera el potencial zeta, modificando las interacciones electrostáticas entre las partículas. Además, las especies de cobre depositadas pueden enmascarar los sitios reactivos en la superficie del TiO₂ responsables de la unión entre partículas, lo que reduce la energía libre asociada a la agregación y favorece una mejor dispersión en medios líquidos. Por otro lado, los núcleos de CuO también pueden actuar como espaciadores físicos entre las partículas, evitando el contacto cercano y la formación de aglomerados compactos. Asimismo, esta especie puede absorber parcialmente radiación o alterar el comportamiento browniano, contribuyendo a una dispersión más eficiente de las partículas en suspensión (Sahu *et al.*, 2011; Siwinska *et al.*, 2014; R. Li *et al.*, 2020).

Tabla VI Análisis comparativo de diámetros hidrodinámicos de las muestras de TiO₂ sin modificar y modificadas con Cu.

Muestra	Intervalo de distribución de tamaño de partícula (nm)	Diámetro hidrodinámico promedio (D±1) nm	Span (No estándar)
TiO ₂ comercial	1 – 225	27	~8,30
NP TiO ₂	1 – 130	19	~6,80
NP 0,1%Cu-TiO ₂	1 – 90	17	~5,20
NP 0,5%Cu-TiO ₂	1 – 90	16	~5,60
NP 1,0%Cu-TiO ₂	1 – 80	16	~5,60

Se llevó a cabo el cálculo de una métrica auxiliar no estándar con el objetivo de analizar la tendencia de manera cualitativa (Tabla VI). Para ilustrar de forma comparativa la amplitud relativa, se empleó un cálculo de “span” simple, definido como:

$$\text{Span} = (D_{\text{max}} - D_{\text{min}}) / D_{\text{promedio}}$$

Los resultados obtenidos evidencian una tendencia clara en términos de polidispersidad: NP Cu-TiO₂ presenta menor polidispersidad que NP TiO₂, y este último, a su vez, muestra menor polidispersidad que el TiO₂ comercial.

En síntesis, los resultados obtenidos mediante la técnica de DLS evidencian una ligera variación en el rango de distribución del tamaño de los aglomerados de partículas de dióxido de titanio modificado con cobre, en comparación con el TiO_2 sin modificar (ver Tabla VI). Este comportamiento podría explicarse por la incorporación de iones de Cu en la superficie de las NP TiO_2 , mejora la estabilidad coloidal de las NP Cu-TiO_2 en suspensión acuosa y reduce su propensión a la aglomeración. Cabe destacar que no se observan diferencias significativas en los valores del intervalo de distribución del tamaño de las partículas al incrementar el porcentaje de cobre.

En resumen, los resultados obtenidos mediante la técnica de DLS revelan una leve diferencia en el intervalo de distribución del tamaño de los aglomerados de partículas de dióxido de titanio modificado con cobre, en comparación con el TiO_2 sin modificar. Este fenómeno podría atribuirse a que la incorporación de iones de Cu en la superficie de las NP TiO_2 altera su carga superficial, lo que mejora la estabilidad coloidal de las NP Cu-TiO_2 en suspensión acuosa y disminuye su tendencia a la aglomeración. No existe diferencia significativa entre los valores del intervalo de distribución de tamaño de partícula a medida que aumenta el porcentaje de cobre.

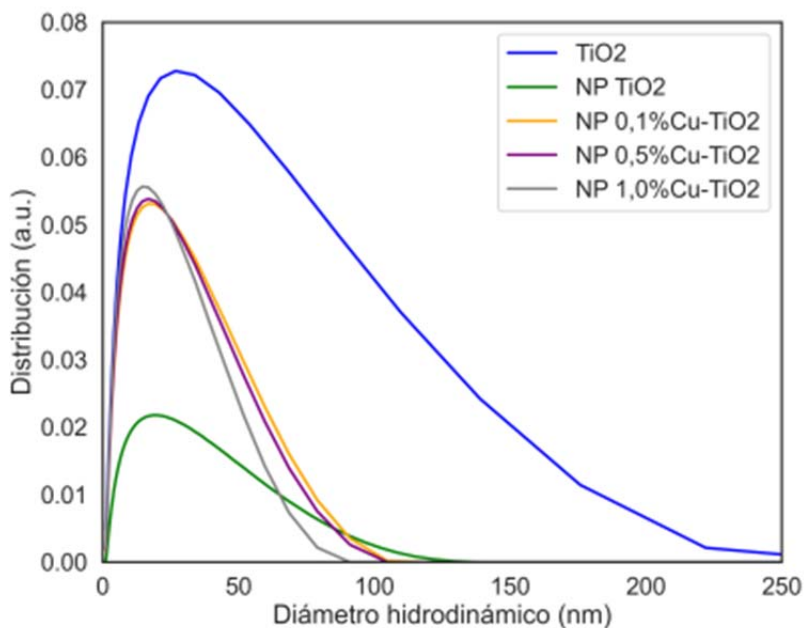


Figura 24 Distribución de tamaño de partículas de las diferentes muestras de TiO_2 sin modificar y modificado con cobre.

4.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 25 y Figura 26 se presenta el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las NP TiO₂ sin modificar y modificadas con 1% de Cu, respectivamente. En la muestra de NP TiO₂ se observaron aglomerados de partículas de forma irregular, esponjosas, rugosas y partículas más pequeñas en la superficie (Figura 25a). En todas las muestras analizadas, las imágenes MEB revelan estructuras tridimensionales formadas por aglomerados de nanopartículas con una morfología mayoritariamente semiesférica. La aglomeración es un fenómeno natural en el TiO₂, que tiende a formar grupos de partículas tridimensionales (Monchot *et al.*, 2021).

El análisis por microscopía electrónica de barrido se utiliza principalmente para identificar la morfología de las partículas, sin proporcionar el tamaño exacto de las mismas, sino el tamaño de las partículas agregadas (Bansal *et al.*, 2022). En este sentido, se determinó que el tamaño promedio de los aglomerados de partículas para la muestra de NP TiO₂ fue de 190±25 nm, mientras que en la muestra de 1%Cu-TiO₂ fue de 171±10 nm (Ver Apéndice B2). Aunque no se observan diferencias significativas en el tamaño promedio de los aglomerados de partículas, estos resultados confirman lo señalado anteriormente en el análisis por DLS, donde se evidencia que la presencia de cobre tiende a reducir ligeramente la amplitud de la distribución del tamaño de los aglomerados de partículas de dióxido de titanio.

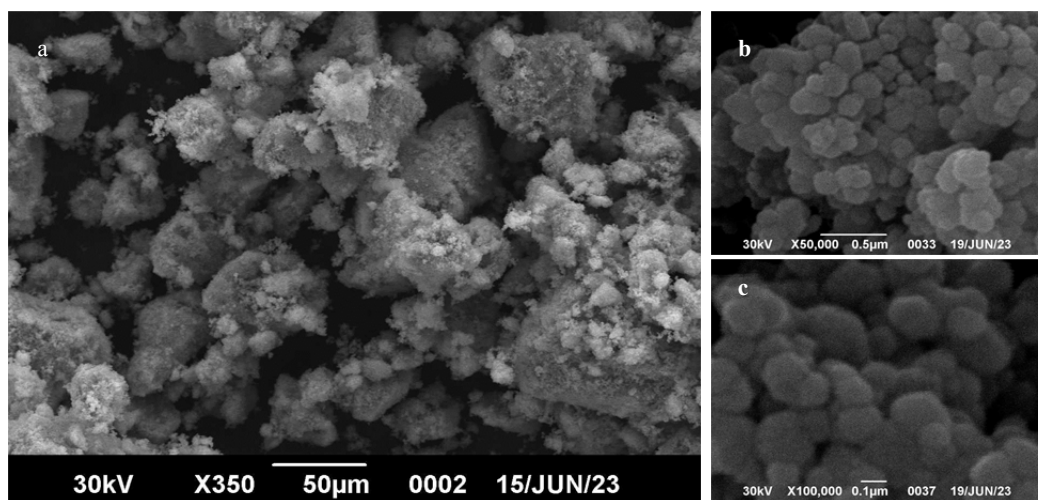


Figura 25 Micrografías obtenidas por MEB de las NP TiO₂ a diferentes escalas: 50 μm (a), 0,5 μm (b) y 0,1 μm (c).

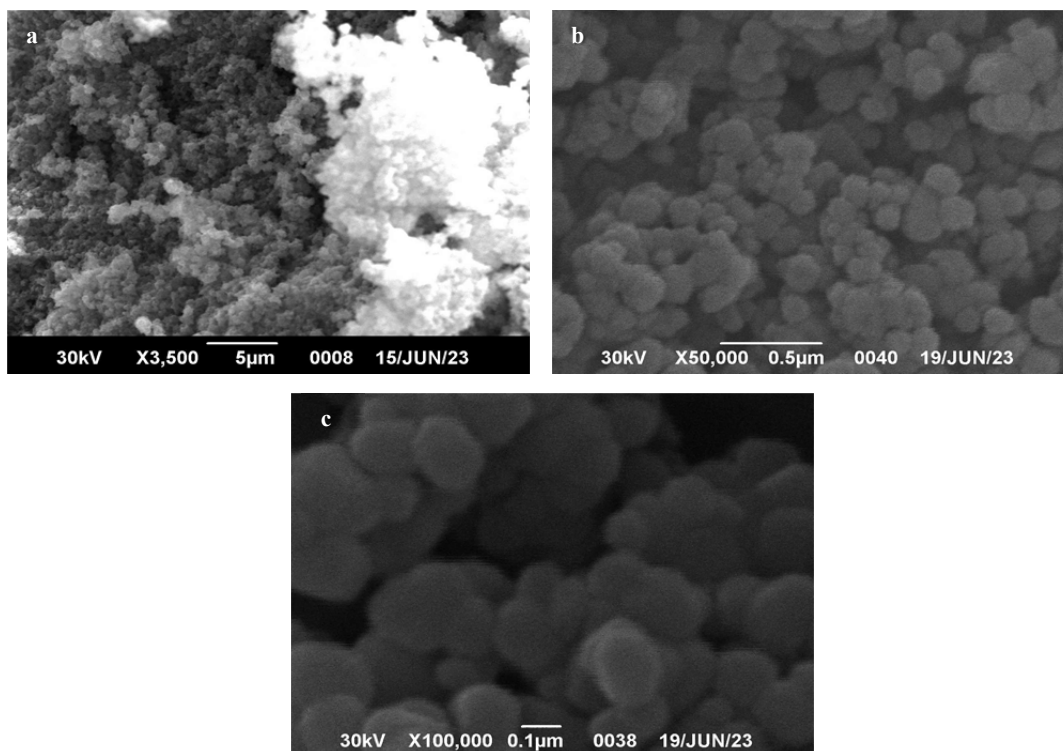


Figura 26 Micrografías obtenidas por MEB de las NP 1,0%Cu-TiO₂ a diferentes escalas: 5 μm (a), 0,5 μm (b) y 0,1 μm (c).

Desde un punto de vista morfológico, se puede deducir que la adición de cobre no parece afectar significativamente la forma irregular y/o semiesférica de las partículas. Sin embargo, tiene un efecto en la disminución de los aglomerados de partículas del dióxido de titanio. Este resultado podría tener implicaciones positivas en los procesos fotocatalíticos (Ali *et al.*, 2020; Preda *et al.*, 2022).

4.1.2.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se realizó un análisis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de las nanopartículas de TiO₂, tanto en su forma no modificada como en su forma modificada con un 1% de cobre. Las muestras fueron observadas en modo *tapping* con una constante de 26 N/m, utilizando una punta de silicio en un equipo Bruker Dimension Edge. La técnica de AFM permitió examinar la morfología y la topografía de las nanopartículas obtenidas en esta investigación.

Los resultados de la muestra de NP TiO₂ se presentan en la Figura 27. En la Figura 27a se observa que las nanopartículas tienen una morfología semiesférica. El análisis de profundidad se

muestra en la Figura 27c, donde se aprecia que el punto máximo es de 20,8 nm. La profundidad se refiere a la medida de la distancia vertical entre el punto más alto y el más bajo de la topografía de la muestra, lo que proporciona información sobre las variaciones de altura en la superficie. La imagen de topografía AFM con representación 3D a 350° de rotación se muestra en la Figura 27b, con un grosor que varía entre 0,9 nm y 3,8 nm. Por último, en la Figura 27d se presenta la rugosidad de TiO₂, donde se evidencia una superficie cubierta por granos de distintos tamaños y formas, así como poros y grietas de diferentes dimensiones. Estos elementos contribuyen a la textura superficial, generando irregularidades y aspereza de la superficie.

En la Figura 28 se presentan las imágenes obtenidas por AFM de las NP 1%Cu-TiO₂. En la Figura 28a se observan partículas semiesféricas, mientras que en la Figura 28b se muestra una representación en tercera dimensión de las NP TiO₂ modificadas con Cu, donde se observa un grosor que oscila entre 3,1 nm y 13,1 nm. El histograma de profundidad, representado en la Figura 28c, revela un máximo de 43,6 nm, lo que indica variaciones significativas en la rugosidad de la muestra.

La rugosidad de la superficie se puede apreciar en forma de ondas en el gráfico. En el caso de las NP TiO₂ y NP 1%Cu-TiO₂, se muestra en la Figura 27d y Figura 28d, respectivamente. Esta rugosidad puede ser caracterizada mediante varios parámetros, como la rugosidad promedio (Ra) y la raíz cuadrática media (Rms) del perfil de superficie escaneado (D'Antò *et al.*, 2012). Se observa que tanto Ra como Rms son mayores para las NP TiO₂ modificadas con Cu, lo que indica una mayor rugosidad en comparación con las nanopartículas no dopadas (Ver Apéndice B2).

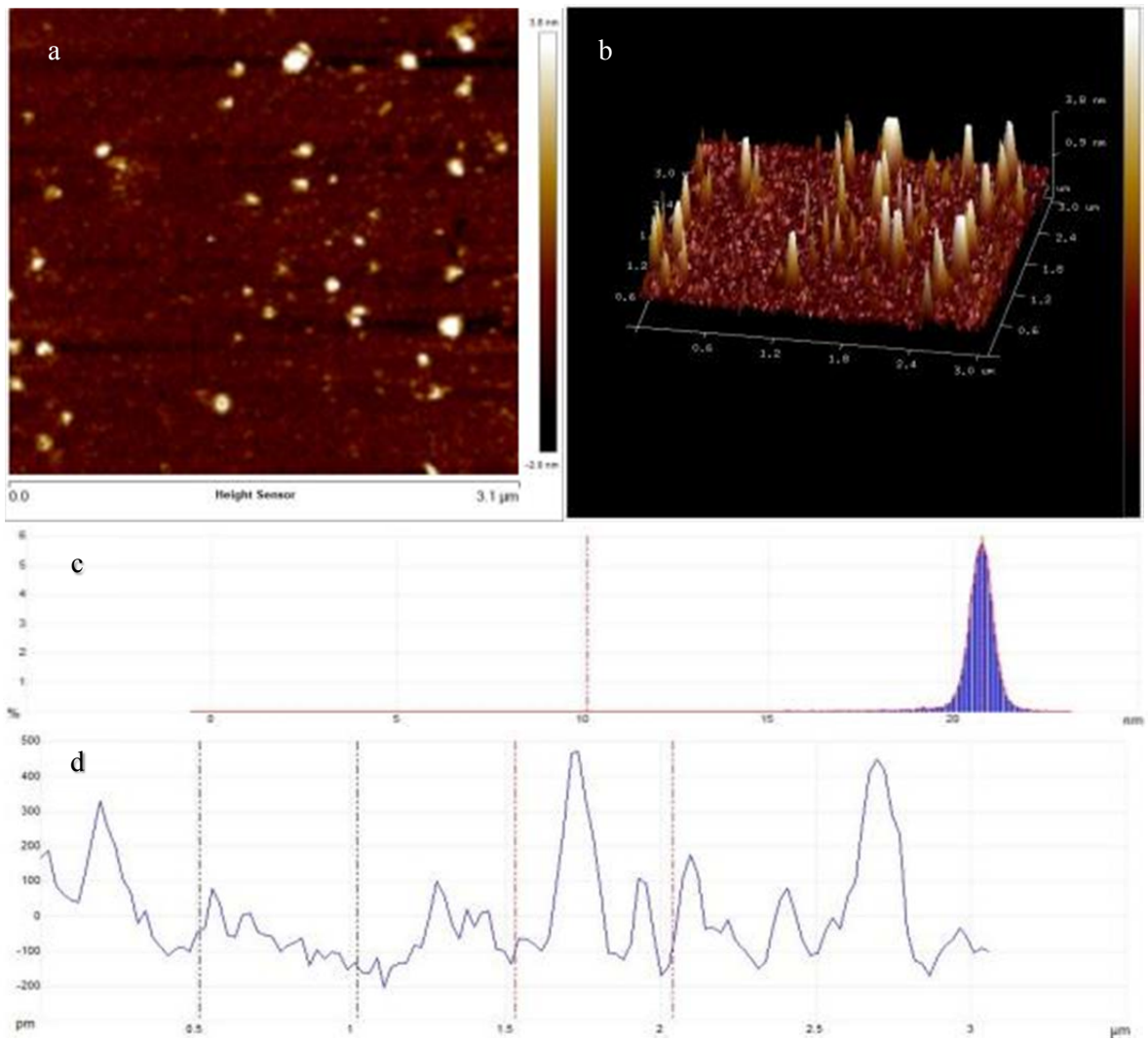


Figura 27 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de NP TiO₂.

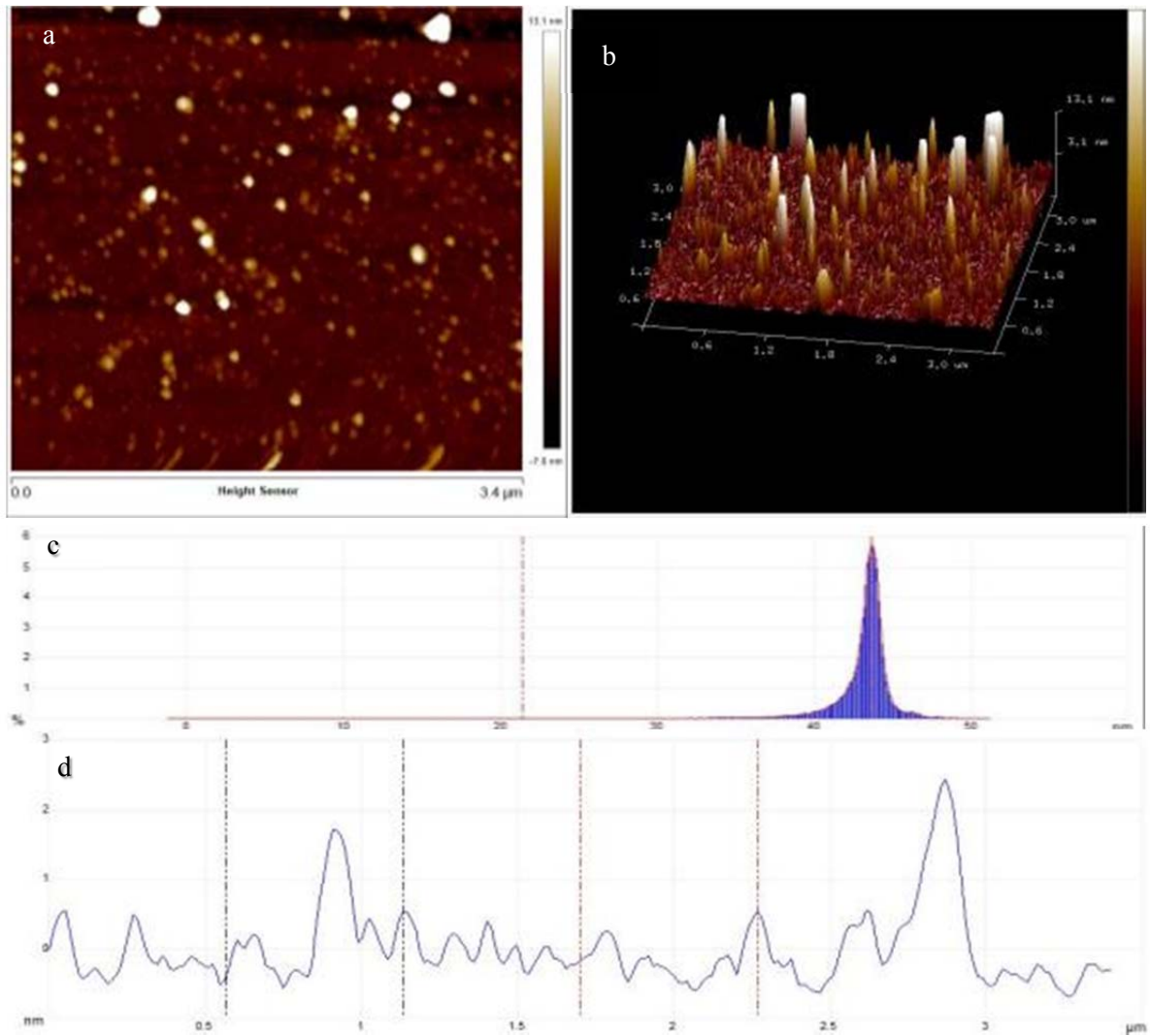


Figura 28 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de NP 1,0%Cu-TiO₂.

Durante el análisis de la morfología de la superficie de las partículas, se observó la presencia de algunos agregados y partículas individuales. El perfil indica que el tamaño de la mayoría de las partículas es uniforme y tienen forma semiesférica en ambas muestras. Los valores promedio de las dimensiones determinadas por AFM se encuentran dentro del intervalo de distribución de tamaños obtenido por DLS (Ver Apéndice B3). La imagen de AFM de las NP 1,0%Cu-TiO₂ exhibe una mayor rugosidad debido a la presencia de cobre, lo cual contribuye a la formación de irregularidades en la superficie. Esta cualidad es relevante para la comprensión de las propiedades de las nanopartículas y podría tener implicaciones significativas en aplicaciones fotocatalíticas, ya que una mayor rugosidad mejora la dispersión de la luz en el material. Estos

resultados coinciden con investigaciones previas realizadas por Pedroza *et al.* (2016), Guerrero (2017) y Raheem *et al.* (2023).

La mayor rugosidad observada en las NP 1%Cu–TiO₂ implica efectos relevantes al ser incorporadas en una matriz de sílice biogénica. En primer lugar, incrementa el área de contacto efectivo, favoreciendo un anclaje más fuerte en la matriz y disminuyendo el riesgo de lixiviación de cobre durante los ciclos de uso. Además, la superficie irregular contribuye a una mejor dispersión de las nanopartículas, reduciendo su aglomeración y permitiendo una distribución más homogénea dentro de la sílice. A nivel fotocatalítico, la rugosidad potencia la dispersión y trampa de luz, incrementando la absorción de fotones y facilitando la separación de pares electrón-hueco. Finalmente, la presencia de superficies rugosas puede influir en la textura y porosidad de la sílice, modificando el tamaño de poro y la permeabilidad, lo que repercute en la difusión de moléculas contaminantes hacia los sitios activos, optimizando el desempeño fotocatalítico global.

4.1.3 Caracterización química

4.1.3.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La composición elemental de las nanopartículas de dióxido de titanio, tanto sin modificar como modificadas con cobre, se determinó mediante MEB-EDX y se presenta en la Tabla VII. El mapeo elemental corresponde a toda el área de las micrografías reportadas en la Figura 29. El análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) indica la presencia de Ti y O en las NP TiO₂ (Figura 29a), y Ti, O y Cu para las NP TiO₂ modificadas con diferentes porcentajes de Cu (Figura 29 b, c y d).

En la Figura 29a se muestra el análisis EDX para las NP TiO₂ sin modificar, donde se determinó que el porcentaje en peso de Ti y O fue 52% y 48%, respectivamente. En todas las muestras, el pico de titanio se observó a 0,45, 4,50 y 4,9 keV y el pico de oxígeno a 0,52 keV. Por otro lado, en las muestras de NP TiO₂ modificadas con 0,1% de cobre, el pico de Cu se detectó a 8,1 keV (Figura 29b), mientras que en la muestra con 0,5% de cobre apareció un nuevo pico de Cu en 0,94 keV (Figura 29c) y finalmente en la muestra con 1% de cobre, se sumó un tercer pico de Cu en 8,9 keV (Figura 29d).

La efectividad de la impregnación se evidencia mediante la detección de la presencia de Cu en diferentes porcentajes, como se muestra en la Tabla VII. Estos porcentajes se comparan con los

valores nominales propuestos en el protocolo de síntesis, presentados anteriormente en la Tabla V. Los resultados obtenidos se correlacionan satisfactoriamente con estudios previos y confirman la presencia de los elementos esperados en las nanopartículas de dióxido de titanio después de su modificación con cobre (Clarizia *et al.*, 2017; Lim y Lim, 2019).

Tabla VII Análisis EDX de las NP TiO₂ sin modificar y modificadas con Cu.

Muestra	Elemento	%Peso	%Atómico
NP TiO ₂	O	48±4	74±4
	Ti	52±4	26±4
NP 0,1%Cu-TiO ₂	O	42±4	68±4
	Ti	58±4	32±4
	Cu	0,18±0,05	0,07±0,03
NP 0,5%Cu-TiO ₂	O	49±4	74±4
	Ti	50±4	26±4
	Cu	0,53±0,07	0,20±0,03
NP 1,0%Cu-TiO ₂	O	46±4	72±4
	Ti	52±4	28±4
	Cu	1,1±0,1	0,42±0,04

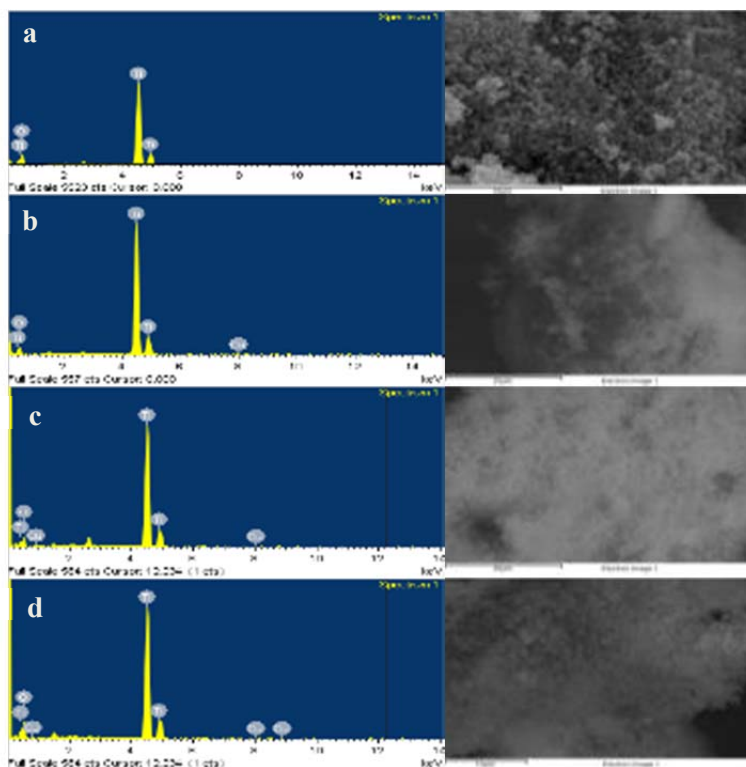


Figura 29 Análisis MEB-EDX de NP TiO₂ (a), 0,1%Cu-TiO₂ (b), 0,5%Cu-TiO₂ (c) y 1,0%Cu-TiO₂ (d).

4.1.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los enlaces químicos asociados a grupos funcionales de los fotocatalizadores de NP TiO₂ y NP Cu-TiO₂ preparados fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Ver Tabla VIII). En la Figura 30 se presentan los espectros FTIR de las NP TiO₂ sin modificar y modificadas con diferentes porcentajes de Cu, los cuales exhiben varias bandas bien definidas. Todos los espectros muestran señales que aparecen alrededor de los 3400 y 1630 cm⁻¹. Las bandas que aparecen en el intervalo entre 3400 a 3000 cm⁻¹ se atribuyen a tensiones vibracionales de grupos -OH, mientras que aquellas que están alrededor de los 1600 cm⁻¹ se deben a vibraciones de deformación tipo tijera del agua adsorbida en la superficie del TiO₂. Existen bandas en la región de baja frecuencia en los espectros de infrarrojo situadas en el intervalo de 650- 450 cm⁻¹, características de enlaces Ti-O-Ti. Las bandas a 2927, 2854, 2346 y 2375 cm⁻¹ observadas en los espectros de las muestras pueden ser asignados a tensiones C-H e indicar la presencia de materia orgánica remanente en los sólidos, relacionada con solventes y precursores utilizados durante la síntesis del dióxido de titanio comercial. Los valores cercanos a 700 y 692 cm⁻¹ indican enlaces del tipo Ti-O (Hernández *et al.*, 2011; Mosquera *et al.*, 2015; Kaur *et al.*, 2021; Raheem *et al.*, 2023).

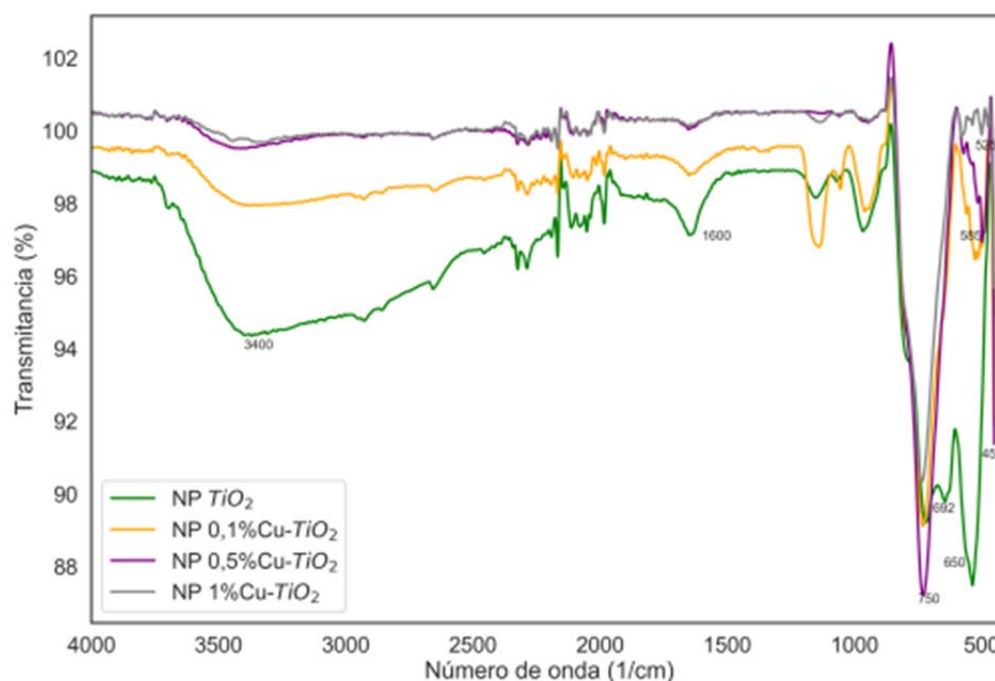


Figura 30 Espectros FTIR de las muestras de NP TiO₂ (verde), 0,1%Cu-TiO₂ (anaranjado), 0,5%Cu-TiO₂ (púrpura) y 1,0%Cu-TiO₂ (gris).

Los espectros FTIR (Figura 30) muestran la banda de OH típica de 3371 cm^{-1} para las cuatro muestras de NP TiO_2 . La señal es más evidente en el espectro FTIR del material sin modificar (Figura 30 verde). Estos resultados sugieren que las NP TiO_2 presenta un mayor número de grupos hidroxilo superficiales en comparación con las nanopartículas modificadas con cobre. Esto se debe al tratamiento térmico en el proceso de modificación, el cual genera la pérdida de grupos OH en las nanopartículas modificadas con cobre o mayor cantidad de agua adsorbida de la superficie (Clarizia *et al.*, 2017).

Adicionalmente, tras la carga de cobre, se observó un cambio en la intensidad de las bandas a 3371 , 1653 , 968 y 532 cm^{-1} , lo que indica la posible formación de compuestos Cu-TiO_2 (Ver Apéndice C). A partir de los espectros de NP TiO_2 modificadas con Cu, se puede apreciar que existe una ligera variación en la posición de las bandas, la cual podría ser atribuida a la presencia del cobre en las muestras modificadas (Aziz *et al.*, 2023). Asimismo, en la región de baja frecuencia se observaron bandas entre 585 y 525 cm^{-1} , las cuales pueden ser atribuidas a la creación de vibraciones de estiramiento de Cu-O. Todos los espectros presentaron las mismas bandas de absorción; sin embargo, a medida que aumenta la concentración de cobre, se produce una desorción de agua, lo que conlleva a una disminución en la intensidad (Bansal *et al.*, 2022).

Los resultados de los espectros FTIR muestran que tanto las nanopartículas de TiO_2 no modificadas como las modificadas con Cu presentan características distintivas. En el caso de las NP TiO_2 no modificadas, se observa una banda en 1653 cm^{-1} que sugiere la presencia de agua adsorbida, indicando una interacción significativa entre el agua y las nanopartículas de dióxido de titanio. Por otro lado, en los espectros de las NP TiO_2 modificadas con Cu, se evidencia que las señales vibratorias de la red O-Ti-O se superponen con las señales típicas de Cu-O entre 450 cm^{-1} y 650 cm^{-1} . Estos datos son consistentes con estudios previos y proporcionan información relevante sobre las propiedades de estas nanopartículas modificadas (Pava *et al.*, 2018).

Tabla VIII Principales bandas en los espectros FTIR de las NP TiO₂ modificadas y sin modificar.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3400 cm ⁻¹	Estiramiento O–H
1600 cm ⁻¹	Deformación H–O–H
750 – 450 cm ⁻¹	Estiramientos Ti–O y vibraciones Ti–O–Ti
692 cm ⁻¹	Vibración Ti–O
650 cm ⁻¹	Vibración Ti–O–Ti
585 – 525 cm ⁻¹	Posibles modos Cu–O
450 cm ⁻¹	Ti–O fundamental

4.1.3.3 Difracción de rayos X policristalino (DRX)

La cristalinidad y la estructura de las nanopartículas preparadas en esta investigación fueron evaluadas mediante la técnica de DRX. La Figura 31 se presentan los patrones de DRX de las muestras de NP TiO₂ sin modificar y modificadas con un 1% de cobre, los cuales muestran varios picos de difracción bien definidos. Los picos observados en $2\theta = 25,10^\circ, 36,56^\circ, 37,40^\circ, 38,16^\circ, 47,48^\circ, 53,22^\circ, 54,38^\circ, 61,90^\circ$ y $67,88^\circ$ corresponden a los planos cristalinos del dióxido de titanio anatasa (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) y (116), respectivamente, coincidiendo con el número de tarjeta 00-900-8216 (Ver Figura 82 en [Apéndice C](#)).

Además de los picos característicos del TiO₂ en su fase anatasa, no se detectaron señales que indiquen la presencia de impurezas, lo cual confirma que no se formaron fases adicionales durante el proceso de síntesis empleado para las NP Cu-TiO₂. Asimismo, los patrones de DRX no evidencian la presencia de óxidos de cobre, lo que sugiere que los átomos de Cu están en un estado uniformemente disperso. Los resultados obtenidos son consistentes con investigaciones previas realizadas por Sahu *et al.* (2011), Dorraj *et al.* (2017), J. C. Lin *et al.* (2018), Preda *et al.* (2022) y Raheem *et al.* (2023), a pesar de que se utilizaron diferentes métodos de síntesis.

Utilizando la ampliación del pico de anatasa (101), el tamaño promedio de los cristalitos de TiO₂ sin modificar y modificado con cobre se estimó mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 3) (Moongraksathum *et al.*, 2018):

$$\text{Ecuación 3: } L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En la fórmula proporcionada, L representa el tamaño promedio de los cristalitas, λ es la longitud de onda de los rayos X (0,154184 nm), β se refiere al ancho completo a la mitad del máximo en radianes (FWHM) y θ es el ángulo de difracción.

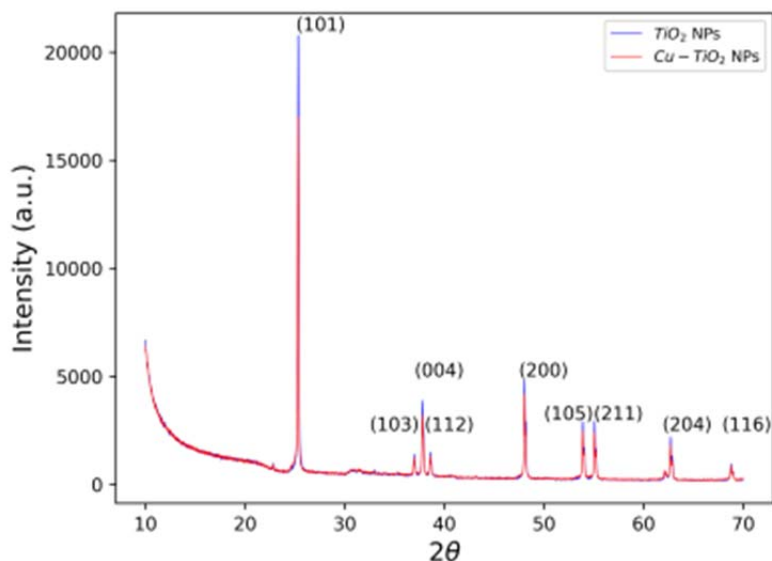


Figura 31 Difractogramas de DRX de muestras de NP TiO₂ (azul) y NP 1,0%Cu-TiO₂ (rojo).

Los cálculos indican que los tamaños de cristalitas son de 21,44 nm y 20,36 nm para las NP de TiO₂ y Cu-TiO₂, respectivamente (ver Tabla IX). Asimismo, se observó un ligero desplazamiento en la posición del pico correspondiente al plano (101) de anatasa hacia un ángulo menor, acompañado de un cambio en el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) (Consultar Figura 84 en [Apéndice C](#)). Estos resultados, junto con la leve disminución en el tamaño de los cristalitas, sugieren una distorsión en la estructura cristalina atribuible a la interacción del Cu con la red cristalina del TiO₂. A pesar de las diferencias en los métodos de síntesis empleados, estos hallazgos son consistentes con estudios previos realizados por Sahu y Biswas (2011), Choudhury *et al.* (2015), Pedroza (2016), Ahmad *et al.* (2018), Akshay *et al.* (2018), Turkten *et al.* (2019), Manga *et al.* (2019), Preda *et al.* (2022) y Leong *et al.* (2022).

Tabla IX Tamaño promedio de cristalitas de TiO₂ calculados a partir de la ecuación de Scherrer¹.

Muestra	Tamaño promedio de cristalitas (L±0,01) nm
NP TiO ₂	21,44
NP 1%Cu-TiO ₂	20,36

4.1.3.4 Espectroscopía Raman

Se compara el espectro Raman de las NP TiO₂ con los espectros de las nanopartículas modificadas con diferentes porcentajes de cobre, cuyos resultados se muestran en la Figura 32. En un espectro Raman típico, se observan modos característicos en diferentes números de onda que corresponden a desplazamientos Raman. En este caso, todas las muestras comprueban un perfil típico de la fase anatasa del TiO₂. Los modos activos de anatasa son A_{1g}, B_{1g} y 3E_g a 150, 200, 400, 525 y 630 cm⁻¹. Las vibraciones de estiramiento simétricas de O–Ti–O se presentan mediante los picos E_g centrados en 150, 200 y 630 cm⁻¹, mientras que las vibraciones de flexión simétricas y antisimétricas de O–Ti–O elevan los picos de B_{1g} y A_{1g} a 400 y 525 cm⁻¹, respectivamente. Es importante destacar que en los espectros Raman no se detectó la presencia de picos de óxidos de cobre u otras impurezas. La ausencia de los modos de vibración característicos del cobre revela que no hay segregación de Cu en los cristales de TiO₂. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de cobre, se observa una disminución en la intensidad de los picos debido a la alta dispersión de las partículas de cobre en el TiO₂, producto de la interacción con las entidades de oxígeno en la superficie. Este ligero desplazamiento en las muestras modificadas con cobre indica una distorsión estructural causada por la incorporación del metal, lo cual coincide con investigaciones previas llevadas a cabo por Monai *et al.* (2017), Pedroza *et al.* (2018), Byrne *et al.* (2019) y Shi *et al.* (2020).

¹ [Ver Apéndice A2.](#)

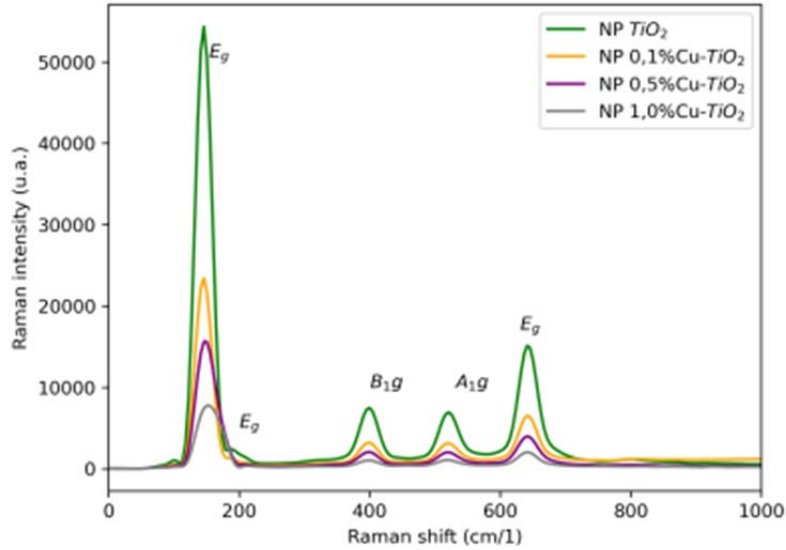


Figura 32 Espectros Raman de muestras de NP TiO₂ (verde), NP 0,1%Cu-TiO₂ (anaranjado), NP 0,5%Cu-TiO₂ (púrpura) y NP 1,0%Cu-TiO₂ (gris).

Los resultados obtenidos a través de la técnica de Espectroscopía Raman son consistentes con las mediciones realizadas mediante DRX. Tanto la espectroscopia Raman como la DRX son técnicas complementarias que proporcionan información detallada sobre la estructura y composición del TiO₂, lo que permite una caracterización más completa de este material. Ambas técnicas confirman que las NP TiO₂ obtenidas en esta investigación presentan una estructura cristalina de fase anatasa y que el cobre se encuentra interactuando con la estructura del dióxido de titanio.

4.1.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La muestra de NP 1%Cu-TiO₂ se analizó por XPS para investigar los cambios químicos durante el método de impregnación húmeda. La Figura 33 resume el espectro XPS de las nanopartículas de Cu-TiO₂. El espectro *survey* (Figura 33a) muestran la presencia de elementos como Ti, Cu y O, lo que confirma la presencia de Cu en la matriz de las NP TiO₂. La Figura 33b ilustra el doblete de espín-órbita de Ti 2p a 464,5 eV (Ti 2p_{1/2}) y 458,4 eV (Ti 2p_{3/2}), que se asociaron con el estado de oxidación Ti⁴⁺ en el oxígeno reticular asociado con TiO₂ (Du *et al.*, 2013; Ávila *et al.*, 2022; Ran *et al.*, 2025). La Figura 33c muestra la deconvolución del espectro de Cu 2p. El pico de Cu 2p_{3/2} está entre 933,5 eV y 953,5 eV, lo que podría atribuirse al cobre (II). También

fue posible encontrar picos satélites de agitación de Cu^{2+} a 942,2 y 962,2 eV. La disparidad entre los picos de $\text{Cu } 2p_{1/2}$ y $\text{Cu } 2p_{3/2}$ fue de alrededor de 20 eV, lo que indica que el estado de oxidación de las muestras sintetizadas es Cu^{2+} , lo que confirma la fase de CuO , lo cual coincide con lo reportado por Briggs *et al.* (2005b), Ávila *et al.* (2021) y L.-X. Liu *et al.* (2022).

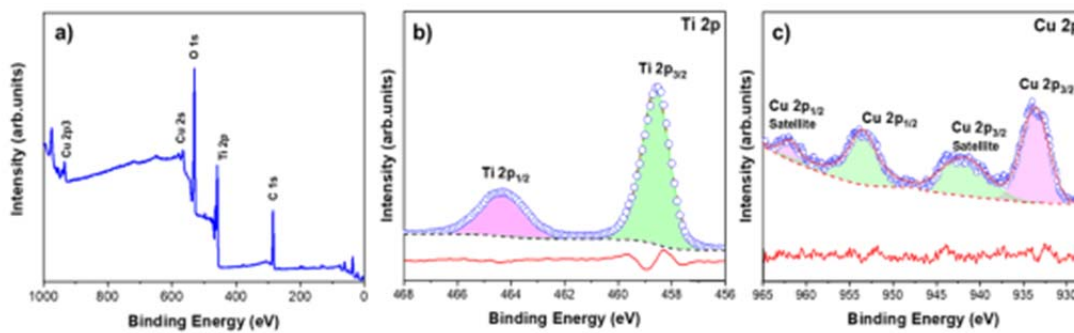


Figura 33 Espectros XPS de alta resolución de: a) Survey, b) Ti 2p y c) Cu 2p.

4.1.4 Caracterización fotofísica

Se empleó la técnica de espectroscopía de absorción UV-visible para analizar los espectros de absorbancia de los nanofotocatalizadores TiO_2 , 0,1% Cu-TiO_2 , 0,5% Cu-TiO_2 y 1,0% Cu-TiO_2 en un intervalo de longitudes de onda de 200 y 900 nm a temperatura ambiente. Estos resultados se presentan en la Figura 34 y Figura 35.

El valor del *bandgap* (E_g) de las nanopartículas de TiO_2 , 0,1% Cu-TiO_2 , 0,5% Cu-TiO_2 y 1,0% Cu-TiO_2 es de 3,16, 3,03, 2,96 y 2,84, respectivamente. Se observa que a medida que aumenta la concentración de Cu en las NP TiO_2 , el *bandgap* disminuye. Estos resultados coinciden con estudios previos reportados por Thimsen *et al.* (2009), Rotich *et al.* (2020), Bansal *et al.* (2022) y Umar *et al.* (2022).

Según los datos resumidos en la Tabla X, se puede apreciar una disminución de 0,32 eV en el *bandgap* de la muestra de 1% Cu-TiO_2 (2,84 eV) en comparación con las NP TiO_2 (3,16 eV). La reducción de la brecha energética en las NP Cu-TiO_2 en comparación con las de NP TiO_2 podría explicarse por la presencia de óxido de cobre II que actúan probablemente como un nuevo estado localizado que contribuye a la disminución del *bandgap*. Por lo tanto, se espera que la mejora en la absorción de radiación y la transferencia de carga interfacial sean beneficiosas para aumentar el

rendimiento fotocatalítico de los fotocatalizadores preparados en esta investigación (Hamad *et al.*, 2022). Finalmente, se ha determinado que el valor de 3,16 eV para el TiO₂ se asocia a su fase anatasa (Madhusudan *et al.*, 2001).

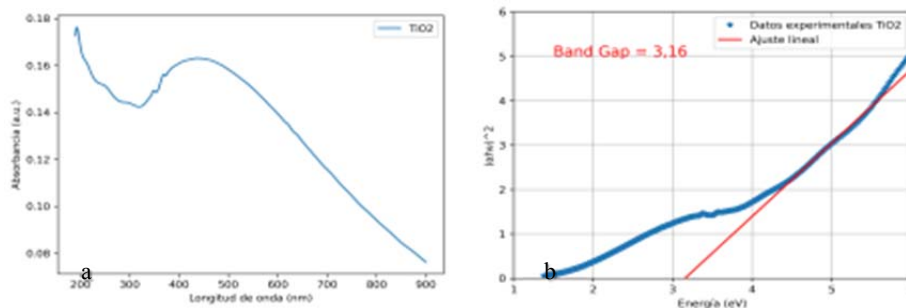


Figura 34 Espectro UV-Visible de las nanopartículas de dióxido de titanio (a) y su gráfico Tauc (b).

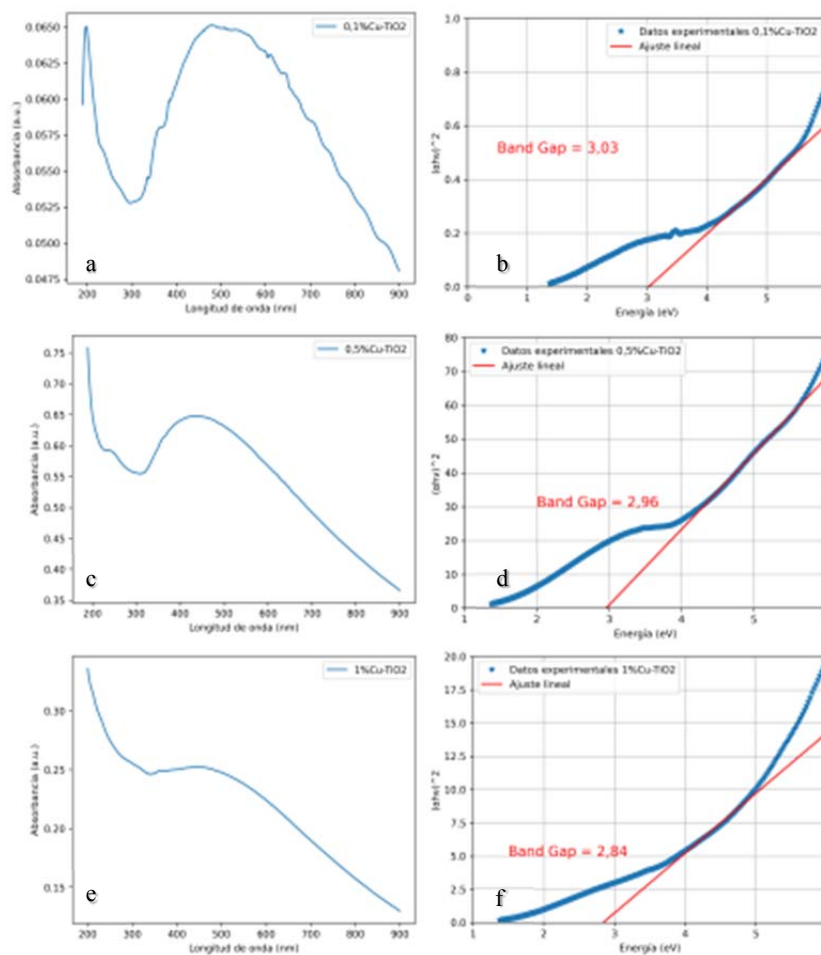
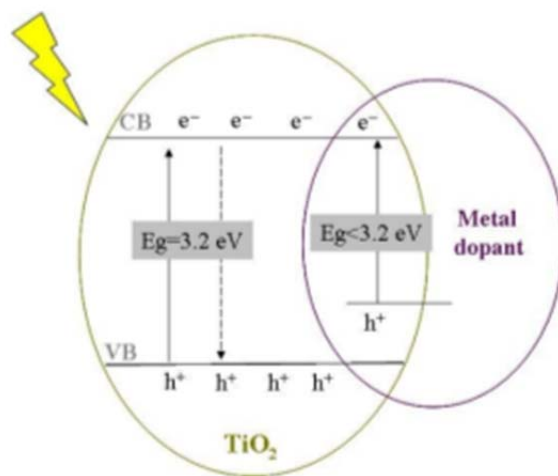


Figura 35 Espectros UV-Visibles y gráficos Tauc correspondientes de las muestras de NP TiO₂ modificadas con 0,1%Cu (a, b), 0,5%Cu (c, d) y 1,0%Cu (e, f).

En conclusión, la estructura de TiO₂ modificada con Cu logra ampliar de manera efectiva su capacidad de absorción en el espectro visible de la luz solar (400-700 nm), el cobre puede inducir algunos estados de dopaje cerca de la parte superior de la banda de valencia y, por lo tanto, mejorar la absorción visible mediante la transición óptica Cu 3d-Ti 3d (Ver Figura 36 por Preda *et al.* (2022)). Además, estos resultados sugieren que la brecha energética disminuye con la modificación con cobre y con el aumento de la concentración de Cu (ver Tabla X). Estos resultados concuerdan con las investigaciones de Realpe *et al.* (2017) y Adamu *et al.* (2023), donde este último afirma que “la función del dopante es desplazar el espectro de absorción a regiones con menor energía, expandiendo la cantidad de luz utilizable en el intervalo UV-Visible. Además de la reducción en la brecha energética que contribuye a mejorar la eficiencia del fotocatalizador, también se espera que el dopante pueda actuar como una trampa de electrones, sumando a la eficiencia fotocatalítica total”.

Tabla X Valores de bandgap y longitud de onda para los diferentes fotocatalizadores de TiO₂ preparados.

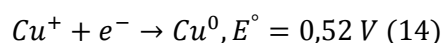
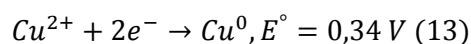
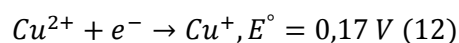
Fotocatalizador	Bandgap (E _g ±0,01) eV	Longitud de onda ² (λ±1) nm
NP TiO ₂	3,16	393
NP 0,1%Cu-TiO ₂	3,03	410
NP 0,5%Cu-TiO ₂	2,96	419
NP 1,0%Cu-TiO ₂	2,84	437



² Ver cálculo en [Apéndice A3](#).

Figura 36 Representación esquemática del estrechamiento del *bandgap* tras la modificación del TiO₂ con un metal.

La inclusión de una trampa de electrones puede minimizar la recombinación no deseada de portadores de carga. La elección de iones metálicos con un potencial de reducción positivo en comparación con el TiO₂ indica su idoneidad como trampa de electrones. Es crucial que el potencial de reducción sea más positivo que la posición del borde de la banda de TiO₂. Dado el potencial redox estándar de los iones Cu en las reacciones (12), (13) y (14), estos se presentan como excelentes candidatos para minimizar la recombinación de portadores de carga (Adamu *et al.*, 2023):



El comportamiento óptico (reducción del *bandgap*) y los cambios en dispersión/agregación sugieren que el Cu superficial está generando niveles intermedios y mejorando la respuesta fotocatalítica. En síntesis, se logró un “dopaje superficial” en el sentido de decoración con Cu²⁺ sobre la superficie de las NP TiO₂.

4.2 ESPUMAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS

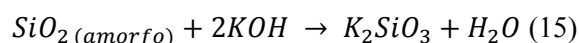
En esta sección se presentan los resultados de los objetivos 2 y 3 de la investigación, los cuales abarcan el desarrollo y la caracterización de espumas cerámicas fotocatalíticas. Estas espumas se obtienen a partir de nanopartículas de dióxido de titanio, tanto sin dopar como dopadas con diferentes porcentajes de cobre y sílice biogénica extraída a partir de cascarillas de arroz. El propósito de estas espumas cerámicas es su utilización en la degradación fotocatalítica de un contaminante emergente de origen farmacéutico.

4.2.1 Obtención de espumas cerámicas fotocatalíticas

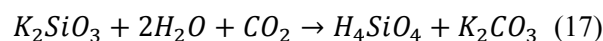
Se formularon estructuras macroporosas tridimensionales utilizando nanopartículas de dióxido de titanio sin modificar y modificadas con cobre y sílice biogénica como materiales iniciales. En primer lugar, se preparó el precursor cerámico compuesto por una suspensión de partículas y silicato de potasio, al cual se le incorporó CO₂. La macroestructura se formó después de la gelificación mediante un proceso de secado a temperatura bajas de 80 °C.

La RH contiene diversos componentes como celulosa, hemicelulosa, lignina, sílice y trazas de iones metálicos. Para su tratamiento, la RH fue sometida a un proceso con ácido fosfórico, que permitió eliminar las impurezas de iones metálicos e hidrolizar la celulosa, hemicelulosa y lignina. Los residuos pretratados con ácido fueron calcinados para eliminar las sustancias orgánicas y generaron RHA de alta pureza (Alshatwi *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2023). Si bien en esta investigación no se evaluó la pureza del SiO₂ obtenido, estudios previos han señalado que la RHA preformada es completamente amorfa y presenta un contenido de sílice que oscila entre el 97,7% y el 99,9% en peso. Además, contiene otros compuestos en forma de trazas, como CaO, MgO, K₂O, Cl, entre otros (H. Ahmad *et al.*, 2014). Es importante tener en cuenta que la solubilidad de la sílice aumenta bruscamente a un pH superior a diez (Setyawan *et al.*, 2019).

En el proceso de formulación de las espumas cerámicas fotocatalíticas, las cenizas de sílice biogénica se disolvieron en una solución de hidróxido de potasio, lo que produjo silicato de potasio (Reacción 15):

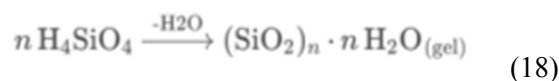


Posteriormente, el dióxido de carbono reacciona con el silicato de potasio formando ácido monosilícico (Reacción 16):

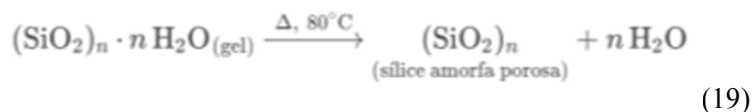


El CO₂ acidifica el medio, transformando el silicato en ácido monosilícico (H₄SiO₄), un monómero inestable. Esta reacción es rápida y depende del burbujeo eficiente de CO₂. El ácido monosilícico es una red suelta de partículas coloidales interconectadas en solo unos pocos puntos en los que el agua y las sales disueltas están inmovilizadas (Venkataramana, 2016).

Luego ocurre la polimerización del ácido monosilícico para formar el gel de sílice. El H₄SiO₄ se condensa mediante enlaces Si-O-Si, formando una red coloidal 3D. Las fuerzas repulsivas entre partículas evitan el colapso, creando poros que atrapan K₂CO₃, agua y NP TiO₂ (Reacción 18).



Finalmente, durante el secado ocurre la deshidratación formando la cerámica sólida porosa. La pérdida de agua refuerza los puentes siloxano (Si-O-Si), consolidando la estructura (Reacción 19 y Figura 37). El gel de sílice es un producto que se encuentra con mayor frecuencia en reacciones provocadas por varios endurecedores. Se puede concluir que el gel de sílice es el principal responsable del desarrollo de la resistencia mecánica en las espumas cerámicas (Venkataramana, 2016).



La reacción global del proceso se resume en la Reacción 20:

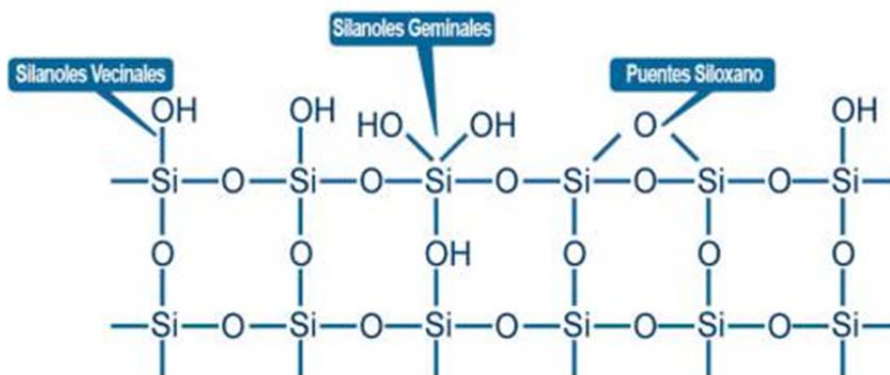
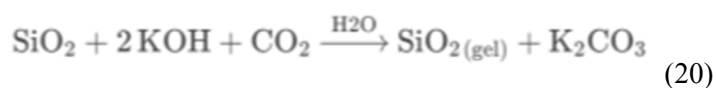


Figura 37 Estructura del gel de sílice.

En la Figura 38 se presentan las espumas cerámicas fotocatalíticas obtenidas, las cuales demostraron un rendimiento promedio en peso del $40,440 \pm 0,001\%$ en relación con los reactivos utilizados. Estas espumas cerámicas fueron sometidas a un proceso de caracterización para definir sus propiedades.

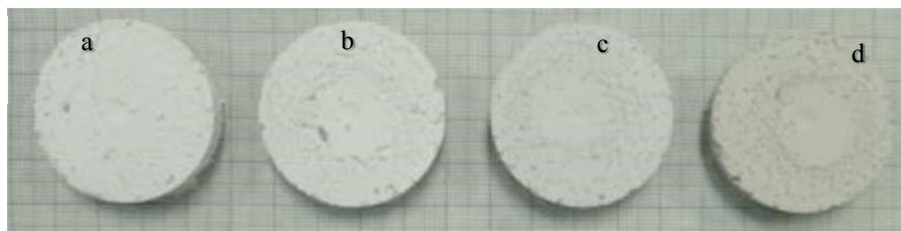


Figura 38 Imágenes de muestras de espumas cerámicas fotocatalíticas: NP $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC0) (a), NP 0,1%Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC0.1) (b), NP 0,5%Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC0.5) (c) y NP 1%Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC1) (d).

4.2.2 Caracterización de espumas cerámicas fotocatalíticas

Las espumas cerámicas fotocatalíticas fueron analizadas utilizando una serie de técnicas para determinar sus propiedades morfológicas, químicas y físicas.

4.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las espumas cerámicas fotocatalíticas compuestas por NP $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC0) y NP 1%Cu- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (EC1), que se muestran en la Figura 39 y Figura 40, respectivamente.

La espuma EC0 presenta una morfología rugosa formada por una red de aglomerados de partículas semiesféricas con un tamaño promedio de $0,22 \mu\text{m}$ (Figura 39 a y b). La micrografía revela superficies pigmentadas de forma oscura que corresponden a cavidades de poros. Los poros de la espuma EC0 son de forma irregular y tienen un tamaño variable, oscilando entre $0,10$ a $0,40 \mu\text{m}$ (Figura 39c). Además, se muestra la naturaleza mesoporosa de la sílice biogénica obtenida en esta investigación, los cuales coinciden con las investigaciones de Supiyani *et al.* (2022) y Shrestha *et al.* (2023).

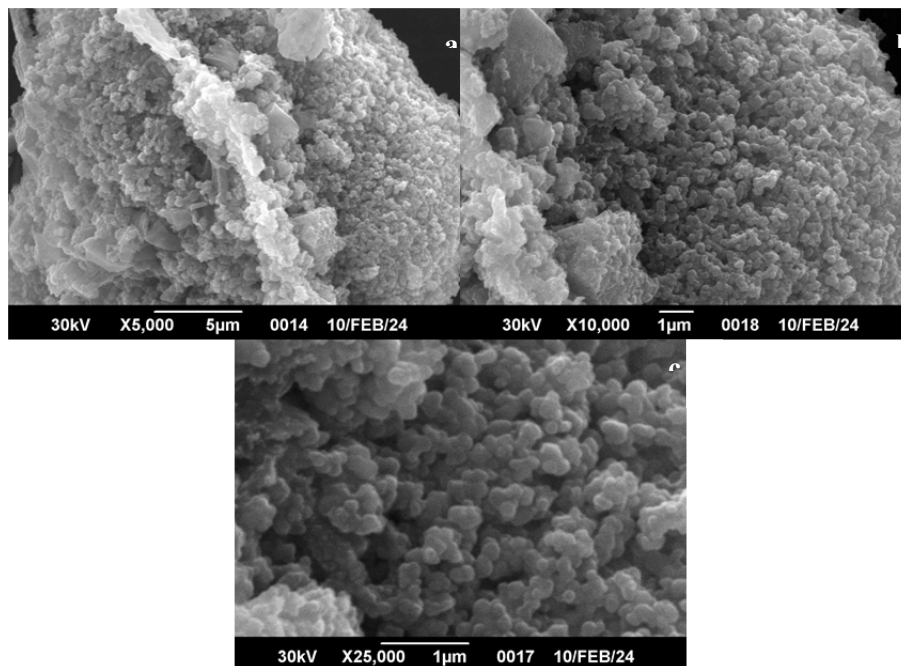


Figura 39 Micrografías obtenidas por MEB de la espuma cerámica fotocatalítica NP TiO₂/SiO₂ (EC0) a diferentes escalas: 5 μm (a), 1 μm X10,000 (b) y 1 μm X25,000 (c).

La espuma EC1, en contraste con la espuma EC0, disminuye la presencia de partículas esféricas, muestra una red de aglomerados más compacta. La micrografía revela una superficie granular con partículas de tamaño y forma heterogénea. La superficie de las partículas es rugosa y presenta una textura irregular, con la presencia de algunos poros pequeños (Figura 40a).

El Cu, depositado como óxido de cobre II, podría estar ocupando parte del espacio interpartícula y disminuir el tamaño de poros. El Cu modifica cómo las NP TiO₂ interactúan con la matriz y entre sí dentro del gel, esto podría estar favoreciendo las interacciones Cu–O–Si, adhiriendo las partículas a la red. Al disminuir la movilidad de las NP TiO₂ dentro del gel antes de secar, se compacta la estructura global. Finalmente, el Cu disminuye la aglomeración de las NP TiO₂, lo que puede favorecer la formación de poros más finos (Figura 40b).

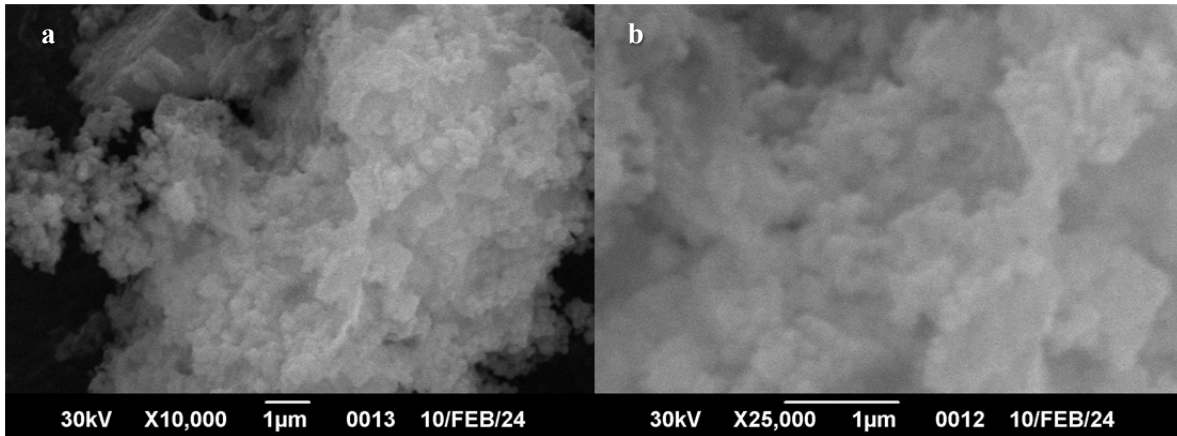


Figura 40 Micrografías obtenidas por MEB de la espuma cerámica fotocatalítica NP 1%Cu-TiO₂/ SiO₂ (EC1) a 1µm con diferentes magnificaciones: X10,000 (a) y X25,000 (b).

La morfología más compacta observada en la espuma EC1 se explica principalmente por cambios en la interacción partícula-partícula, ya que en el entorno del gel (silicato de potasio + sílice biogénica), el cobre promueve la interacción con los enlaces silanoles, que inmovilizan las nanopartículas dentro de la red, compactando la estructura y disminuyendo el tamaño de poro. Durante el secado a 80 °C, la estructura más compacta resiste mejor el colapso por capilaridad, presentando menor contracción diferencial gracias al “cementado” de las partículas mediante interacciones Cu–O–Si o Cu–O–Ti. Finalmente, el cobre depositado como óxidos o especies superficiales puede rellenar parcialmente espacios interparticulares, disminuyendo el tamaño de poros, lo que refuerza la compacidad de la espuma EC1 respecto a la EC0.

4.2.2.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

Para comprender mejor la interacción entre la matriz de sílice biogénica y las nanopartículas de TiO₂, se llevó a cabo un análisis MEB-EDX. Al observar el espectro EDX de las muestras EC0 (Figura 41a) y EC1 (Figura 41b), se evidencia una composición rica en átomos de Si y Ti. En ambos espectros, el alto contenido de oxígeno (57% y 48%, respectivamente) es coherente con la presencia de la red de SiO₂ y TiO₂. Además, se observa presencia de átomos de K, provenientes del hidróxido de potasio utilizado en la síntesis, y en el caso de la espuma EC1 conformada por NP 1%Cu-TiO₂/SiO₂ (

Tabla XI), se detectó la presencia de cobre, tal como se esperaba. Es importante mencionar que los resultados de la

Tabla XI son el promedio de tres medidas.

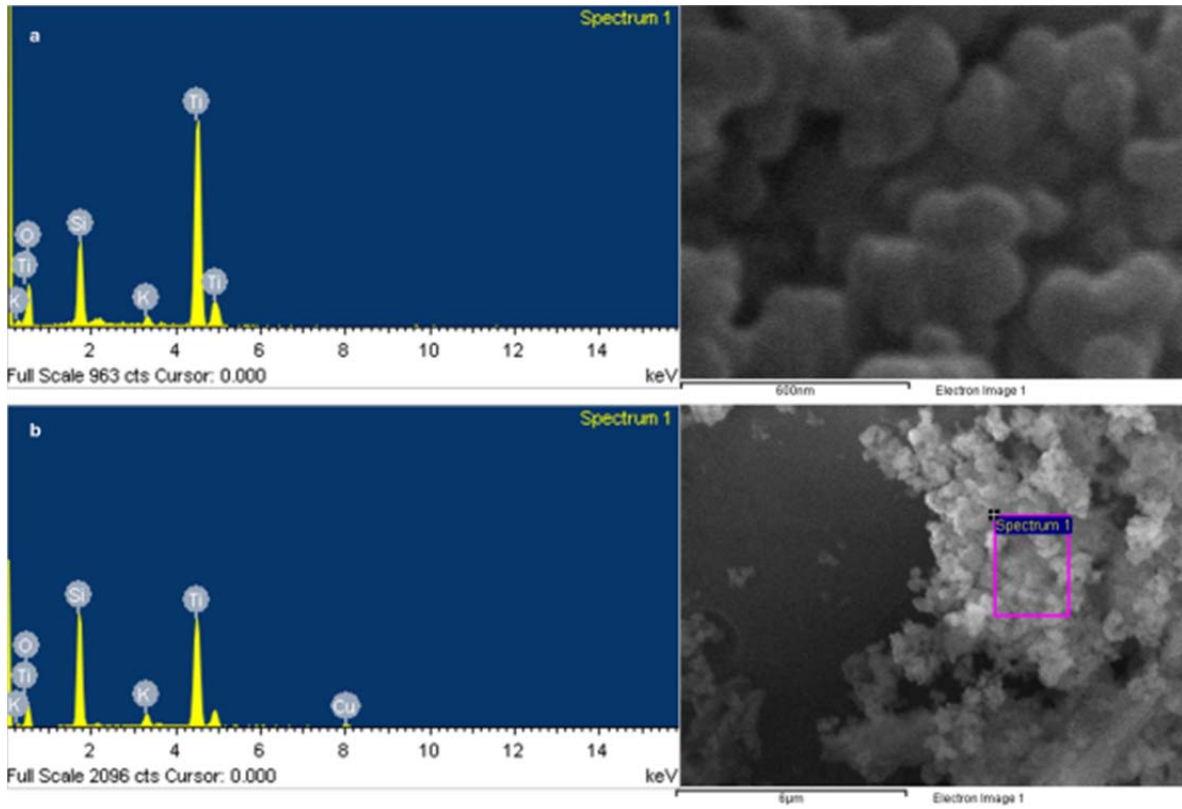


Figura 41 Análisis MEB-EDX de EC0 (a) y EC1 (b).

Tabla XI Análisis EDX de las espumas cerámicas fotocatalíticas.

Muestra	Elemento	%Peso	%Atómico
EC0	O	57±7	77±14
	Si	10±5	8±4
	K	0,9±0,6	0,5±0,4
	Ti	32±6	15±4
EC1	O	48±6	68±12
	Si	21±10	17±9
	K	2±1	1,3±0,9
	Ti	28±5	13±3
	Cu	1,4±0,8	0,5±0,3

4.2.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 42 presenta los espectros FTIR de las muestras de espumas cerámicas fotocatalíticas EC0 y EC1 preparadas en este estudio. En la Tabla XII se resumen las posiciones de las bandas y las características observadas en dichos espectros. Se identifica una banda en el intervalo de 3600 a 3200 cm^{-1} , atribuida al grupo hidroxilo (-OH) del silanol y a moléculas de agua adsorbidas en la superficie. Asimismo, se observa una banda de vibración cercana a 1100 cm^{-1} , correspondiente al modo de estiramiento asimétrico del grupo siloxano (Si-O-Si). Además, las muestras presentan una banda de absorción a 750 cm^{-1} , asociada a las vibraciones simétricas de los enlaces Si-O-Si en los tetraedros silicio-oxígeno (SiO₄). También se detecta una banda alrededor de 500 cm^{-1} , atribuida a vibraciones de flexión Si-O-Si. Las bandas cercanas a 1620 cm^{-1} se asignan a la vibración de estiramiento O-H del H₂O. Asimismo, las bandas cercanas a 1420 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} corresponden al estiramiento asimétrico ν_3 del carbonato. Finalmente, la banda en 2900 cm^{-1} está relacionada con la vibración C-H, indicativa de compuestos orgánicos residuales en las muestras. Estos resultados confirman que se lograron formar redes de partículas de sílice en ambas muestras, en concordancia con los estudios realizados por Alshatwi *et al.* (2015), T. Kaur *et al.* (2016), Fernández *et al.* (2019), Prempeh *et al.* (2021), Porrang *et al.* (2021), Castillo *et al.* (2021) y Shrestha *et al.* (2023).

Las bandas características del dióxido de titanio se solapan con las del SiO₂, lo que complica su identificación precisa. No obstante, es posible observar que en el intervalo de 650-450

cm^{-1} aparecen bandas características de los enlaces Ti-O-Ti. Además, en la muestra EC1 se identifica un nuevo pico alrededor de los 700 cm^{-1} , acompañado por una disminución en la intensidad atribuida a la presencia de cobre en la espuma cerámica.

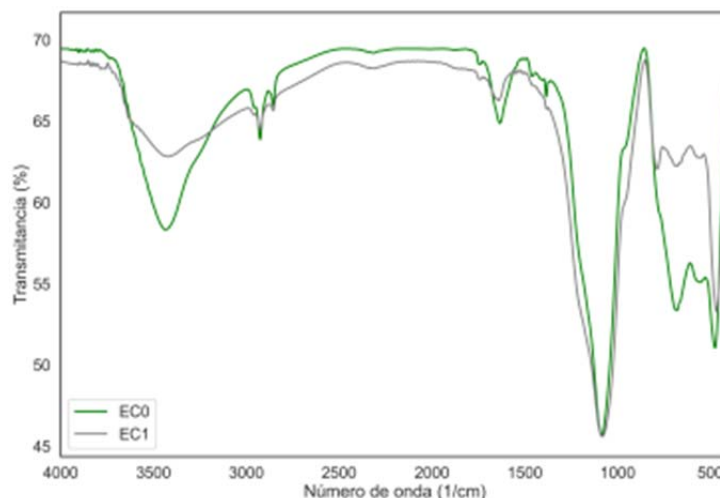


Figura 42 Espectros FTIR de las muestras de espumas cerámicas fotocatalíticas: EC0 (verde) y EC1 (gris).

Tabla XII Principales bandas en los espectros FTIR de las espumas cerámicas fotocatalíticas.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3200-3600	Vibraciones de estiramiento de O-H (grupos silanol)
2900	Vibraciones del enlace C-H
1620	Deformación de $\delta\text{-H}_2\text{O}$ y enlaces C=C
1420-1480	Estiramiento asimétrico ν_3 del CO_3^{2-}
1100	Vibraciones de estiramiento asimétrico de Si-O-Si
700	Vibraciones enlace Cu-O
750	Vibraciones de estiramiento simétrico de Si-O-Si
650-450	Vibraciones enlaces Ti-O-Ti
500	Vibraciones de flexión de Si-O-Si

4.2.2.4 Difracción de rayos X policristalino (DRX)

Se llevaron a cabo análisis mediante la técnica de difracción de rayos X con el propósito de determinar la cristalinidad del material fotocatalítico sintetizado. En la Figura 43 se muestran los difractogramas de rayos X de las espumas cerámicas EC0 y EC1 obtenidas en el presente estudio. Los patrones de DRX revelaron un pico amplio centrado en 2θ entre 20° y 30° , sin ningún pico agudo, lo que indica la naturaleza amorfa de la sílice biogénica obtenida en esta investigación a partir de cenizas de cascarillas de arroz. No se observaron fases de sílice cristalina en los patrones

de difracción de rayos X de las muestras, lo que sugiere que el SiO_2 en la ceniza es predominantemente amorfo. Por otro lado, se detectaron picos de difracción relacionados con la fase cristalina anatasa del TiO_2 en ángulos de $25,55^\circ$, $37,20^\circ$, $38,05^\circ$, $38,85^\circ$, $48,30^\circ$, $54,10^\circ$, $55,25^\circ$, $62,90^\circ$, $68,90^\circ$, $70,50^\circ$ y $75,20^\circ$, correspondientes a los planos cristalinos del dióxido de titanio anatasa (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215), respectivamente. Coincidiendo con el número de tarjeta 00-901-5929 (Ver Figura 85 en Apéndice C). Estos resultados son consistentes con estudios previos realizados por Alyosef *et al.* (2013), Alshatwi *et al.* (2015), J. Ahmad *et al.* (2018), Fernández *et al.* (2019), Porrang *et al.* (2021), Hoerudin *et al.* (2022), Shrestha *et al.* (2023) y Pereira *et al.* (2023).

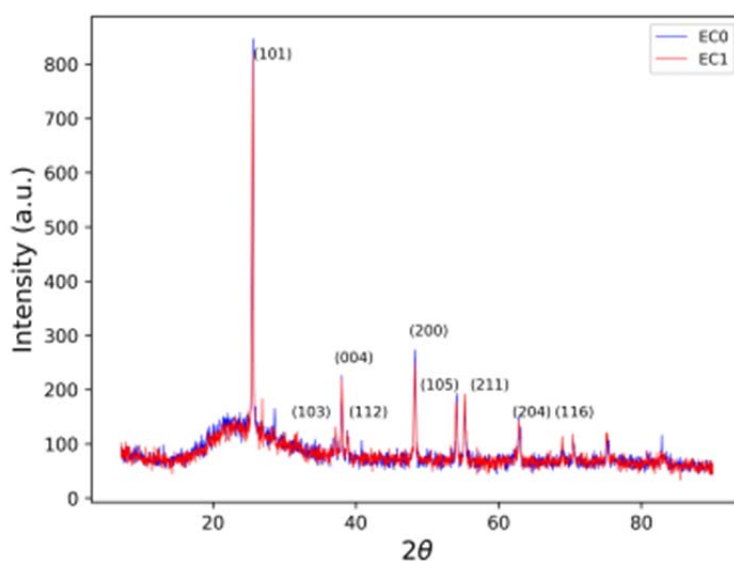


Figura 43 Difractogramas de DRX de muestras de espumas cerámicas fotocatalítica: EC0 (azul) y EC1 (rojo).

4.2.2.5 Análisis textural por fisisorción de nitrógeno

Se llevó a cabo un análisis textural para las espumas cerámicas EC0 y EC1. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y la distribución del tamaño de poro se presentan en las Figura 44 y Figura 45, respectivamente. Los datos resumidos se encuentran en la Tabla XIII.

Para la muestra EC0, el área superficial BET (S_{bet}) fue de $4,12 \pm 0,09 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor bajo puede ser consecuencia de la aglomeración de NP TiO_2 o de su encapsulación en la matriz macroporosa de sílice, lo que reduce su área superficial efectiva. Además, podría existir un predominio de macroporos, los cuales no contribuyen significativamente al área BET. El tamaño

promedio de los poros (BJH) fue de 50,0 nm, lo que corresponde a mesoporos grandes o macroporos pequeños. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida para la muestra EC0, mostrada en la Figura 44a, fue clasificada según la IUPAC como de tipo II, lo cual es coherente con isothermas típicas de materiales macroporosos o no porosos. Esto confirma la presencia dominante de macroporos y la falta de microporosidad.

Por otro lado, el volumen de poro fue de $0,019 \pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$, un valor muy bajo que indica una porosidad limitada o inaccesibilidad de los poros. Asimismo, se observa una histéresis H3 que sugiere la presencia de agregados de partículas laminares o poros en forma de hendidura, comunes en materiales con estructuras irregulares. Esto refleja una macroporosidad no uniforme y una posible aglomeración de partículas, lo cual limita la accesibilidad a poros más pequeños. Finalmente, la distribución multimodal indica una mezcla de tamaños de poro (macro, meso y posiblemente micro), aunque con predominio de macroporos.

Al comparar con la técnica de MEB (Figura 39), se observa que la micrografía muestra una distribución heterogénea. Los poros presentan variaciones en forma y tamaño, con cavidades irregulares y algunos poros colapsados. Esta característica podría explicar tanto la baja área superficial BET como el reducido volumen de poro accesible al nitrógeno.

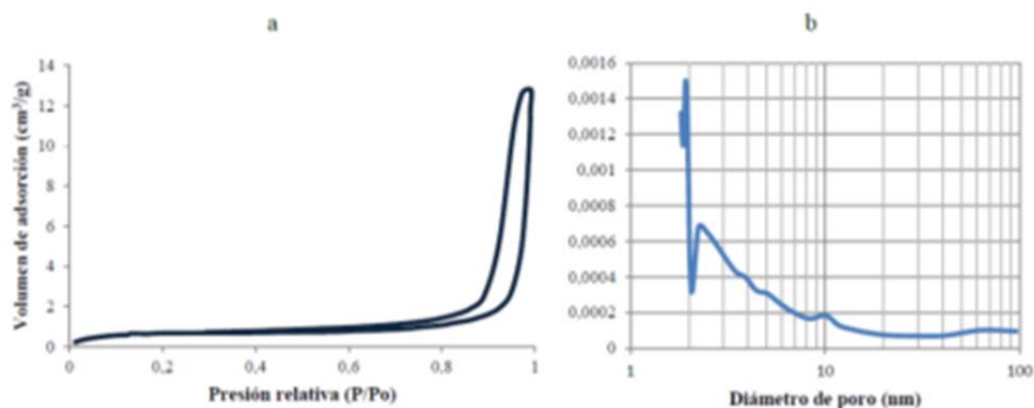


Figura 44 Muestra EC0: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y Distribución de tamaños de poro (b).

En el análisis textural de EC1, se observó un leve aumento de S_{BET} (Tabla XIII) y una reducción significativa en el tamaño promedio de poro, pasando de 50,0 nm a 19,4 nm (-30,6 nm). Además, se registró un aumento mínimo en el volumen de poro, con un valor de $0,022 \pm 0,003$

cm³/g. Estos resultados sugieren que el cobre podría estar reduciendo parcialmente la aglomeración de las NP TiO₂. Esto es consistente con los resultados obtenidos mediante DLS (Figura 22). Asimismo, el cobre podría estar modificando la interacción entre la sílice y las nanopartículas, ya que su presencia parece inducir una estructura de poros más fina. Al igual que en EC0, se obtuvo una isoterma Tipo II con histéresis H3 (Figura 45), lo que indica una macroporosidad dominante.

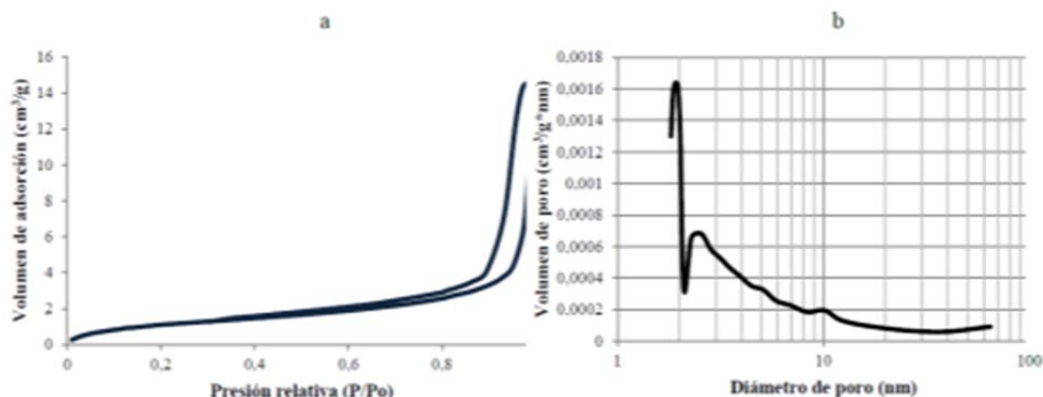


Figura 45 Muestra EC1: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y Distribución de tamaños de poro (b).

Los resultados obtenidos sugieren que los mesoporos podrían estar obstruidos debido a un colapso parcial de la estructura porosa durante el proceso de secado/desgasificación a temperaturas de 80-90°C. Además, es importante destacar que el método BJH no es adecuado para evaluar macroporos, ya que tiende a subestimar el volumen de poros grandes. La predominancia de macroporosidad facilita el flujo de fluidos, lo cual es beneficioso en aplicaciones tecnológicas de filtración. Estos hallazgos son coherentes con investigaciones previas realizadas por J. Liu *et al.* (2023) y C. Wang *et al.* (2024). A pesar de las diferencias en los métodos y materiales utilizados, se observa que es común que los materiales cerámicos presenten áreas superficiales, volúmenes y tamaños de poro con valores bajos.

Tabla XIII Resultados de análisis textural para EC0 y EC1.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Tamaño de poro promedio (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
EC0	4,12±0,09	499,6±0,1	0,019±0,002
EC1	4,51±0,03	194,2±0,1	0,022±0,003

4.2.2.6 Porosimetría por intrusión de mercurio

Se llevó a cabo una caracterización de la espuma cerámica EC0 mediante la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio. Los resultados obtenidos revelaron un volumen total de intrusión de 1,1894 mL/g, lo que refleja una elevada capacidad de almacenamiento de fluidos en los poros de la espuma cerámica, una propiedad típica de materiales con porosidad interconectada. Asimismo, se determinó un área superficial equivalente de 230 m²/g, calculada a partir de la distribución de tamaños de garganta y el volumen intruido. Este valor, considerablemente alto, se atribuye a la presencia de nanopartículas de TiO₂.

En cuanto a la distribución de los poros, el diámetro medio por volumen se estimó en 19,38 μm, mientras que por área fue de 0,0625 μm y el diámetro medio por poro (4V/A) alcanzó los 0,4167 μm. Estos datos indican una predominancia macroporosa que domina el volumen del material. Por otro lado, la permeabilidad registrada fue de 1487,5 mDarcy (1,49 Darcy), lo que evidencia una alta capacidad de permeabilidad, característica de materiales con redes porosas interconectadas y óptimas para aplicaciones relacionadas con el flujo.

En la Figura 46 se observa una distribución de tamaños de poros con picos significativos alrededor de ~30 μm y ~0,06 μm, confirmando así la naturaleza bimodal. La porosidad intersticial fue del 47,63%, lo que indica una red porosa bien conectada. Tanto el análisis BET como la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio coinciden en la presencia de macroporos. Lamentablemente, no fue posible analizar la muestra EC1 mediante esta técnica debido a problemas ajenos a nuestra investigación.

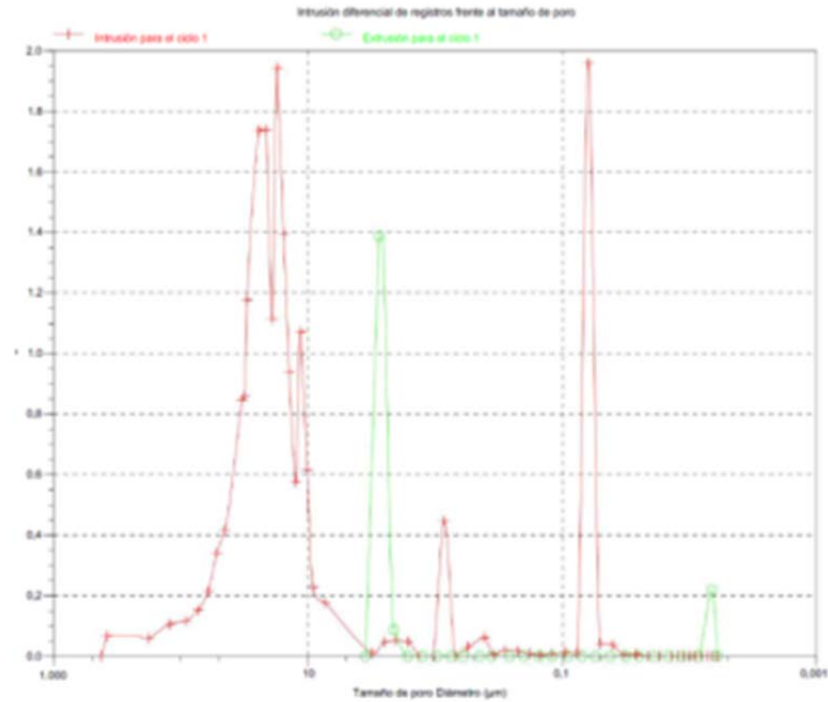


Figura 46 Distribución de Diámetros de Poros de EC0 por la técnica de porosimetría de mercurio.

4.2.2.7 Microscopía Óptica (MO)

Se llevó a cabo un análisis mediante microscopía óptica para las muestras EC0 y EC1. La Figura 47a presenta la microestructura de EC0, donde se observa una estructura porosa y heterogénea, con poros de diversos tamaños distribuidos de manera irregular en la matriz de sílice. Algunos poros tienen formas redondeadas, mientras que otros poseen contornos más irregulares. El tamaño de los poros se cuantificó mediante el análisis de 35 micrografías ópticas y un promedio de 700 mediciones de poros, utilizando el software ImageJ. Los resultados indican que el tamaño de poro varía en un rango de 14 a 510 μm , con un tamaño promedio de 149 μm y una desviación estándar de 104 μm .

En contraste, la Figura 47b muestra la micrografía óptica de EC1, donde se determinó que el tamaño de poro varía entre 7 y 672 μm , con un tamaño promedio de 118 μm y una desviación estándar de 93 μm . Se observa una estructura más compacta en comparación con EC0, aunque los tamaños de los poros son ligeramente menores, lo cual coincide con los resultados obtenidos mediante MEB en la Figura 40.

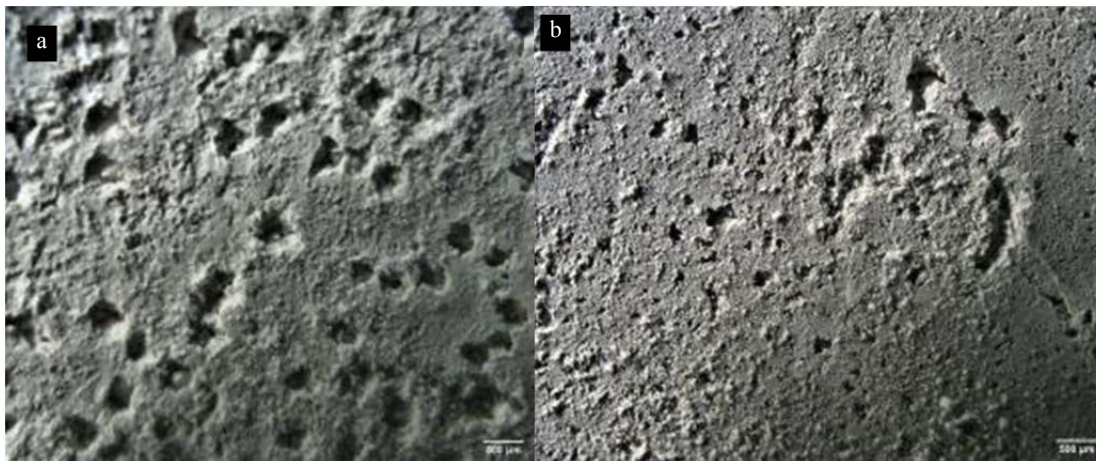


Figura 47 Micrografías ópticas de EC0 (a) y EC1 (b) con aumento de 1,6x y una escala de 500 μm .

4.3 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA MONITOREADA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.3.1 Curva de calibración

En la Figura 48 se presenta la curva de calibración correspondiente a la solución de acetaminofén a pH 8, en un intervalo de concentraciones comprendido entre 2 ppm y 14 ppm (ver Apéndice B, Tabla B5). En la Figura 48a se muestran los espectros Raman de las diferentes soluciones estándar de acetaminofén (ACF), donde se observa cómo las intensidades de los picos varían proporcionalmente con las concentraciones de las soluciones. Asimismo, se identifica el pico Raman característico de ACF en 1600 cm^{-1} , asociado a la vibración de la amida I (Figura 48b), evidenciándose una disminución del área bajo la curva a medida que disminuye la concentración del compuesto. El coeficiente de determinación obtenido para la curva de calibración fue de 0,9849 (Figura 48c), lo que confirma que el método de espectroscopía Raman es válido y adecuado para su aplicación en el monitoreo de la reacción fotocatalítica del acetaminofén.

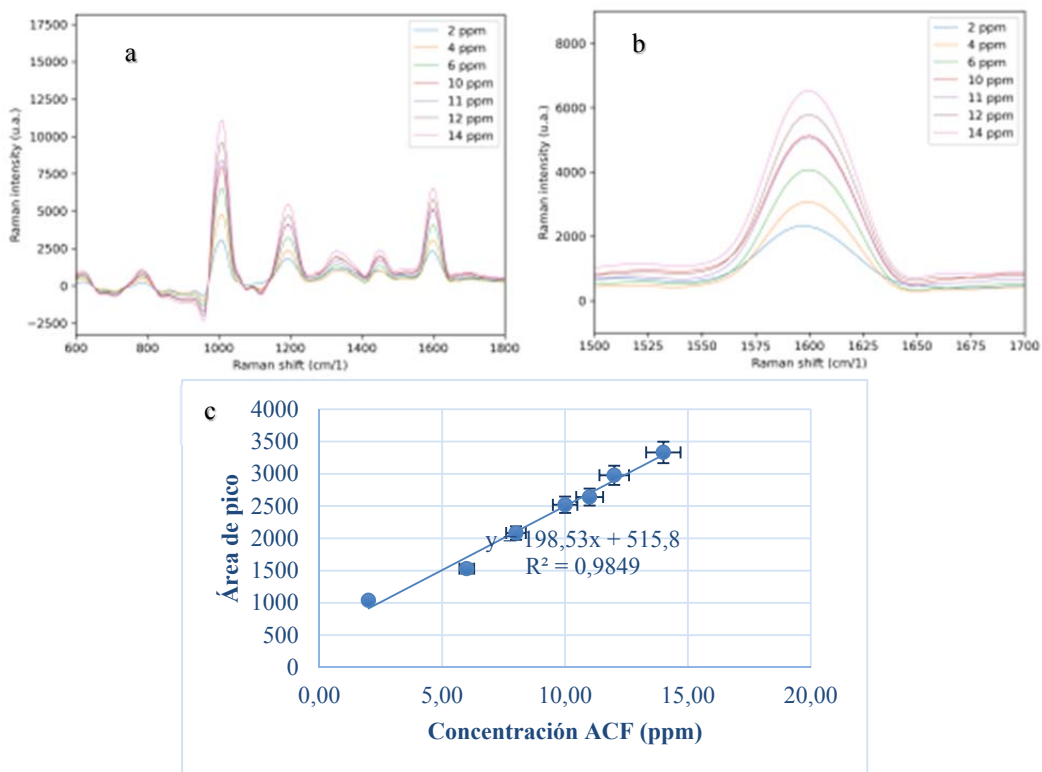


Figura 48 Espectro Raman de soluciones estándar de ACF (a), Zoom pico Raman Amida I de ACF (b) y curva de calibración ACF (c).

4.3.2 Pruebas de control

4.3.2.1 Fotólisis (FT)

Se realizaron pruebas de control de fotólisis, empleando tanto radiación solar artificial como radiación solar natural. En la Figura 49 se muestran las curvas de degradación correspondientes al proceso de fotólisis del acetaminofén, logrando una degradación máxima del 10,83% después de 83 minutos de exposición a radiación solar natural, con una intensidad alrededor de 772 W/m². Por otro lado, se alcanzó una degradación promedio del 7,74% empleando un simulador solar equipado con una lámpara de xenón (200 W/m²). La diferencia observada en los porcentajes de degradación mediante FT se atribuye principalmente al mayor contenido de radiación UV presente en la luz solar natural.

El fenómeno de la degradación fotolítica puede ocurrir de manera directa o indirecta. En el caso de la degradación directa, un compuesto fotolábil absorbe radiación y, como consecuencia, se descompone. Este proceso está condicionado por la capacidad del compuesto orgánico de absorber energía en una longitud de onda específica correspondiente a la fuente de radiación empleada. En particular, la tasa de degradación fotolítica directa de ACF es proporcional a la cantidad de radiación que sus moléculas logran absorber (*Alvarado et al.*, 2021). Cabe destacar que la radiación con una longitud de onda superior a 300 nm no es absorbida por los reactantes farmacológicos, lo que impide la generación de estados excitados electrónicamente, un paso esencial en el mecanismo de reacción de la fotólisis directa (*Trousil et al.*, 2018).

En cambio, la degradación fotolítica indirecta ocurre cuando la radiación interactúa con otras especies químicas presentes en el medio, generando principalmente radicales hidroxilo (HO•), que poseen un alto poder oxidante. En este caso, la fotólisis indirecta de ACF se explica por la oxidación de las moléculas orgánicas mediante los HO•, los cuales se generan a partir de la interacción entre una fracción de moléculas de agua y luz ultravioleta (UV). No obstante, en presencia de dióxido de titanio (TiO₂), el proceso de fotólisis podría disminuir debido a que los fotones son utilizados para activar el fotocatalizador, lo que afecta la eficiencia del proceso de degradación fotolítica (*Yang et al.*, 2008).

La degradación por fotólisis de compuestos orgánicos bajo radiación UV o solar natural presenta una notable variabilidad, la cual está condicionada por diversos factores relacionados con las condiciones de reacción. Entre estos factores se encuentran la longitud de onda e intensidad de la radiación, el pH de la solución y el pKa del analito (*Tenorio*, 2020).

Por ejemplo, *Trousil et al.* (2018) reportaron que el acetaminofén, a una concentración de 20 ppm y pH 7,2, puede degradarse entre 14-16% mediante fotólisis utilizando una lámpara UV de mercurio (11 W) en un periodo de 60 minutos. De manera similar, *Pino et al.* (2022) demostraron que una solución de ACF a 10 ppm y pH 6 alcanza una degradación fotolítica del 16,8% en 180 minutos bajo la exposición a una lámpara de xenón con una intensidad de 65 W/m². Por último, *Tenorio* (2020) evidenció que una solución de ACF a 3 ppm y pH 8 puede degradarse hasta un 30% mediante radiación solar natural, con una energía UV acumulada de 700 kJ/m², lo cual corresponde aproximadamente a 5,56 horas de exposición en las condiciones descritas en su estudio.

En nuestro caso, es posible argumentar que la lámpara de xenón ($\lambda = 380-600$ nm) emite un pequeño porcentaje de luz UVA (315-400 nm), lo cual puede inducir la degradación fotolítica indirecta de compuestos orgánicos como el acetaminofén. Por otro lado, el espectro de la luz solar abarca desde 200 nm hasta 3.000 nm e incluye ultravioleta, radiación visible e infrarrojo cercano, favoreciendo tanto la fotólisis directa como indirecta de ACF, dado que este presenta absorción en una longitud de onda máxima de 243 nm.

La solución de ACF a un pH de 8 refleja un entorno ligeramente alcalino, lo cual puede favorecer un incremento en la velocidad de degradación fotolítica debido a la formación de especies reactivas que atacan la molécula del fármaco. Por otro lado, un tiempo de exposición de 83 minutos resulta suficiente para que la energía acumulada de la radiación UV desencadene reacciones de degradación fotolítica. Adicionalmente, la temperatura ambiental (~ 30 °C) durante el proceso de exposición desempeña un papel crucial, ya que temperaturas altas suelen acelerar las reacciones químicas, contribuyendo así a una degradación más pronunciada del compuesto.

En resumen, factores como la radiación UV proveniente tanto de la luz solar como de fuentes artificiales, las condiciones de pH, el tiempo de exposición y la temperatura se identifican como elementos clave que influyen en los resultados obtenidos durante esta investigación sobre la degradación fotolítica del acetaminofén en solución.

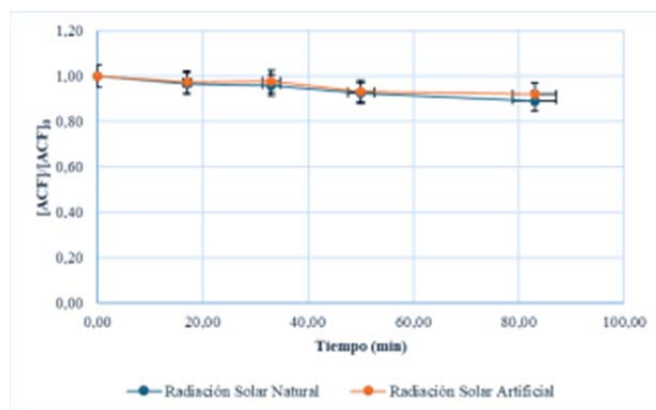


Figura 49 Fotólisis de ACF con radiación solar natural y artificial ($C_0 = 10$ ppm, pH = 8).

4.3.2.2 Adsorción

La adsorción de las moléculas de acetaminofén en la superficie de las espumas cerámicas constituye una etapa fundamental en el proceso fotocatalítico. Inicialmente, se produce la

transferencia de los reactivos desde la fase fluida hacia la superficie. Posteriormente, la adsorción de los reactivos facilita que la reacción fotocatalítica ocurra en la fase adsorbida (Ugarteburi, 2018).

Se evaluó la capacidad de adsorción de las diferentes espumas cerámicas utilizando una solución de ACF a una concentración de 10 ppm y un pH de 8, bajo condiciones de oscuridad. En la Figura 50 se presentan las curvas de adsorción de ACF para las espumas cerámicas EC0, EC0.1, EC0.5 y EC1, durante un periodo máximo de 83 minutos. Los resultados indican que no se observaron diferencias significativas en la capacidad de adsorción entre las distintas muestras, lo cual se atribuye a que la concentración inicial de ACF es suficiente para saturar el material. En promedio, el porcentaje de adsorción de ACF fue alrededor del 30% en todas las espumas cerámicas analizadas.

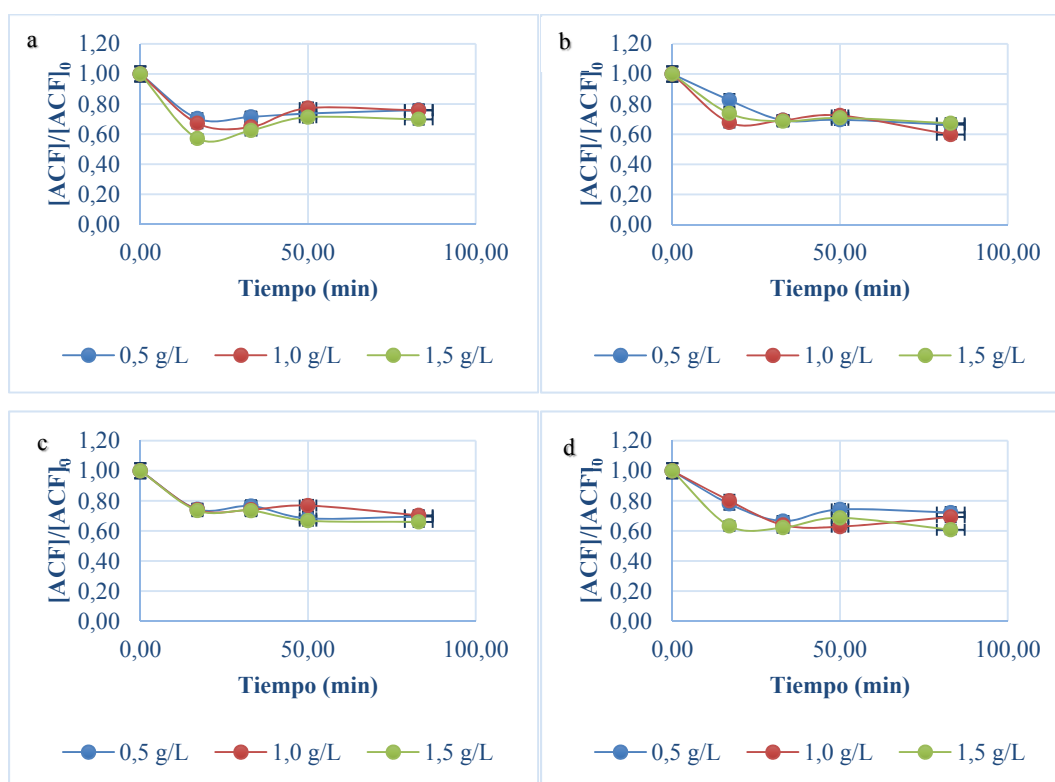


Figura 50 Curvas de adsorción de una solución de ACF a 10 ppm de concentración inicial y pH 8, utilizando distintas espumas cerámicas fotocatalíticas: EC0 (a), EC0.1 (b), EC0.5 (c) y EC1 (d).

Los mecanismos de un proceso de sorción suelen estar influenciados o determinados por las propiedades del adsorbato, como el pKa, la solubilidad, el tamaño molecular, la distribución

electrónica y el pH de la solución de adsorbato, así como por las propiedades del adsorbente, como el punto de carga cero (PZC), el área superficial, la distribución del tamaño de poro y los grupos químicos (Igwegbe *et al.*, 2021).

Estudios previos han demostrado que, en condiciones de oscuridad, la adsorción de ACF en el TiO₂ es prácticamente insignificante. Esto puede explicarse por la configuración estereoquímica de ACF, que no resulta adecuada para formar enlaces quelantes con el titanio, lo que limita la adsorción química de ACF en la superficie del TiO₂ (Yang *et al.*, 2008).

Sin embargo, el pH desempeña un papel crucial en la carga superficial tanto del fotocatalizador (TiO₂) como de ACF, influyendo directamente en la adsorción y, en consecuencia, en la eficiencia de la degradación fotocatalítica. El TiO₂ presenta un PZC cercano a 6,3, lo que implica que a valores de pH superiores a 6,3 su superficie adquiere una carga negativa. Por su parte, el ACF tiene un pKa ~ 9,5, lo que significa que a un pH inferior a este valor el ACF se encuentra en forma neutra o con una ligera carga positiva (Chekir *et al.*, 2020).

En este estudio, el experimento se llevó a cabo a un pH de 8, donde la superficie del TiO₂ está cargada negativamente y el ACF presenta una carga ligeramente positiva. En estas condiciones, la adsorción se ve favorecida por interacciones electrostáticas.

Los resultados de adsorción obtenidos en esta investigación se atribuyen principalmente a la destacada capacidad adsorbente del óxido de silicio (SiO₂), específicamente en su forma de sílice biogénica derivada de las cenizas de cascarillas de arroz (RHA), presente en las espumas cerámicas sintetizadas. Esta conclusión se encuentra respaldada por el estudio realizado por Igwegbe *et al.* (2021), cuyos hallazgos evidenciaron que, en la mayoría de los adsorbentes evaluados para la eliminación de ACF, como el gel de sílice, las microesferas de sílice y las cáscaras de arroz, se alcanzó una eficiencia de remoción superior al 30%. Adicionalmente, se identificaron como mecanismos predominantes de adsorción las interacciones π - π , los enlaces de hidrógeno y las interacciones electrostáticas. Finalmente, factores como la precipitación salina, el apantallamiento electrostático y la acumulación de fracciones en las interfaces sorbente-sorbato, provocada por la adsorción competitiva de iones y cocontaminantes, desempeñan un rol crucial en el proceso de adsorción de ACF en soluciones acuosas.

4.3.3 Actividad fotocatalítica con radiación solar artificial

Se llevaron a cabo experimentos de fotocatálisis bajo radiación solar artificial en el simulador solar descrito en la sección 3.7.2. Para ello, se utilizó una solución inicial de ACF a una concentración de 10 ppm y un pH de 8, monitorizándose el proceso mediante espectroscopía Raman. Los resultados presentados corresponden al promedio obtenido de los duplicados realizados. En la Figura 51 se ilustra la degradación fotocatalítica de ACF utilizando diferentes cargas de EC0 (0,5–1,5 g/L). Asimismo, se realiza una comparación de este proceso con la contribución de la fotólisis (en ausencia de espumas cerámicas) y la adsorción (en ausencia de luz) para evaluar la eficiencia de la degradación a lo largo del tiempo.

La fotocatálisis exhibió una eficiencia notablemente superior en la degradación de ACF, alcanzando porcentajes del 37,72%, 42,45% y 51,46% con cargas de 0,5, 1,0 y 1,5 g/L de EC0, respectivamente, tras 83 minutos de exposición. Este incremento en la eficiencia con mayores cargas de espuma cerámica se asocia a la generación de especies reactivas, como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), producidas por las NP TiO_2 bajo irradiación, las cuales participan activamente en la degradación del contaminante. Estos resultados sugieren que una mayor carga de espuma cerámica incrementa la disponibilidad de sitios activos, favoreciendo la eficiencia del proceso.

En contraste, la fotólisis mostró una eliminación limitada del fármaco (7,74%), confirmando que la radiación UV-Vis por sí sola no resulta suficiente para una degradación efectiva. Por su parte, el proceso de adsorción alcanzó un promedio del 29% de remoción, lo que sugiere que el mecanismo dominante no es la retención física del fármaco, sino su degradación activa. Es importante resaltar que la adsorción de ACF en la superficie de las espumas cerámicas representa un proceso dinámico y una etapa crítica dentro del mecanismo fotocatalítico. En todas las espumas evaluadas se observó que la difusión y seguidamente el proceso de adsorción predominó aproximadamente durante los primeros 25 minutos de reacción, seguida por la fase de degradación fotocatalítica.

Aunque las NP TiO_2 sin modificar suelen exhibir una actividad fotocatalítica reducida bajo radiación visible debido a su amplio *bandgap* (3,16 eV, Tabla X), en este estudio las espumas EC0 producidas con estas nanopartículas demostraron una actividad apreciable en la oxidación de ACF

bajo radiación solar artificial. Este fenómeno puede explicarse, en parte, por el componente UV residual emitido por la lámpara de Xe. Finalmente, el pH ligeramente alcalino (8) de la solución favorece la presencia de grupos hidroxilo, esenciales para la formación de especies oxidantes bajo irradiación visible.

Estos resultados concuerdan con estudios previos, como el de C. Lin y Yang (2014) y Pino *et al.* (2022), quienes demostraron que NP TiO₂ sin modificar, bajo irradiancia de lámparas de radiación visible, exhiben actividad fotocatalítica en la degradación de acetaminofén.

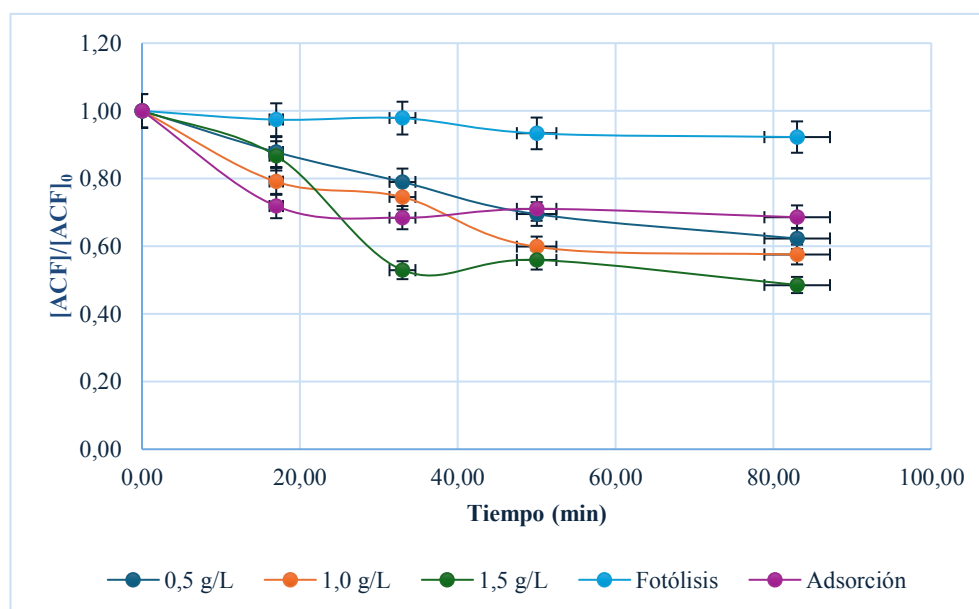


Figura 51 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0 bajo radiación solar artificial.

Por otro lado, se presentan los resultados de eficiencia en la degradación fotocatalítica de ACF con EC0.1 (Figura 52), EC0.5 (Figura 53) y EC1 (Figura 54), correspondientes a espumas cerámicas basadas en sílice biogénica y NP TiO₂ modificadas con cobre (0,1% Cu-TiO₂, 0,5% Cu-TiO₂ y 1% Cu-TiO₂, respectivamente). Estos resultados demuestran que la eficiencia mejora significativamente en comparación con EC0, gracias a la modificación de las NP TiO₂ con metales de transición como el cobre (Tabla XIV). Además, se observa un incremento progresivo en la eficiencia de degradación a medida que aumenta el porcentaje de cobre en las NP TiO₂, lo que

indica que esta modificación desempeña un papel fundamental en la mejora de la actividad fotocatalítica (Figura 55).

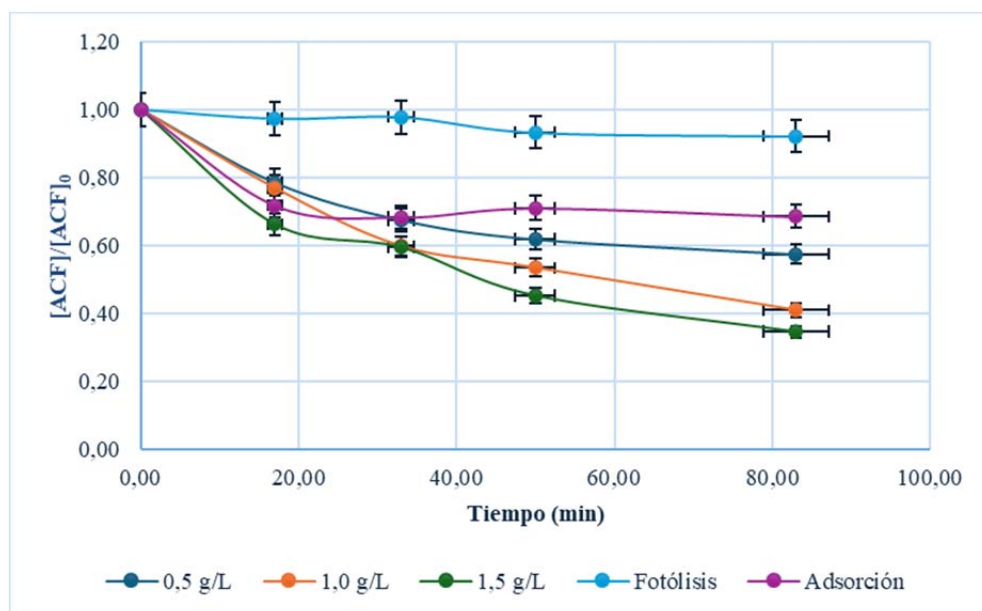


Figura 52 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.1 bajo radiación solar artificial.

La posible dispersión eficiente de NP TiO₂ en la matriz porosa de sílice biogénica — presente en las espumas cerámicas— optimiza su exposición a la luz y a los contaminantes, potenciando su actividad fotocatalítica. Según estudios de J. Zhang *et al.* (2018), la sílice biogénica actúa como soporte estructural con una elevada densidad de sitios de adsorción, lo que facilita la difusión y transporte de moléculas e iones de contaminantes orgánicos hacia las NP TiO₂. Además, como señalan Fernández *et al.* (2019) y Reddy *et al.* (2020), su alta estabilidad mecánica y térmica minimiza los riesgos ambientales asociados a la lixiviación accidental de materiales, garantizando un diseño sostenible. Esta sinergia entre porosidad, capacidad adsorbente y estabilidad química ha sido destacada por Ayuningtyas *et al.* (2021) como un avance clave en el desarrollo de materiales remediadores de bajo impacto ambiental.

Además, la incorporación de cobre en las NP TiO₂ mejora significativamente su capacidad para degradar el ACF bajo radiación solar artificial. Este efecto puede explicarse por dos mecanismos principales: en primer lugar, la presencia del Cu²⁺ introduce niveles energéticos intermedios en la estructura del TiO₂, lo que facilita la absorción de fotones en el espectro visible y

disminuye la dependencia exclusiva de la radiación UV. Esto extiende la aplicabilidad del fotocatalizador en condiciones de luz natural. En segundo lugar, el cobre actúa como un eficiente captador de electrones, reduciendo la recombinación de cargas y aumentando la vida media de los pares electrón-hueco, los cuales son fundamentales para la generación de especies reactivas como radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Estos hallazgos son consistentes con los resultados reportados por Pedroza *et al.* (2018).

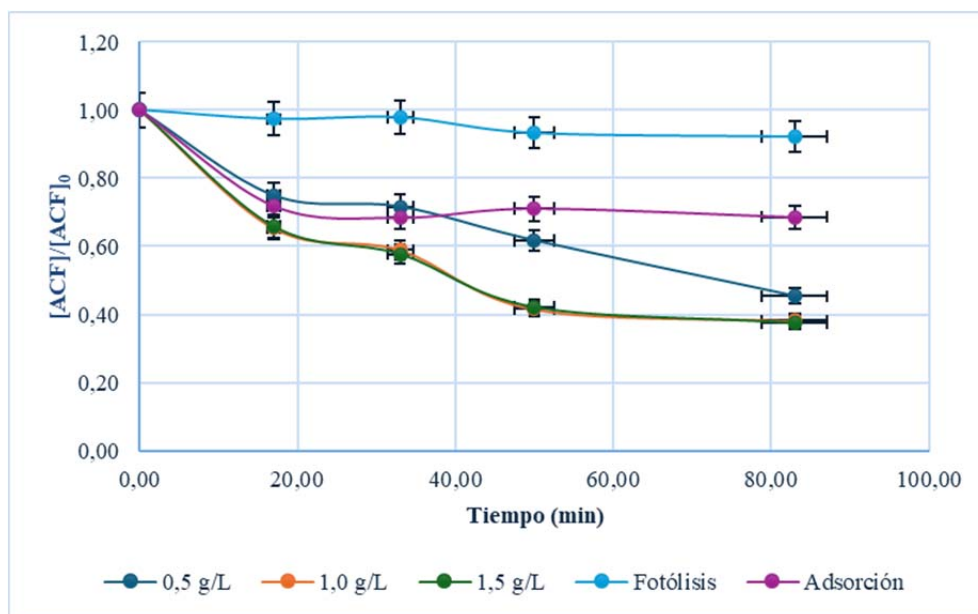


Figura 53 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.5 bajo radiación solar artificial.

En todas las espumas, se observó que al incrementar la carga (0,50–1,5 g/L), la eficiencia de degradación mejoró significativamente. Por ejemplo, en EC1 (Figura 54), la eficiencia alcanzó valores máximos con 1,5 g/L, lo que indica que una mayor cantidad de fotocatalizador proporciona más sitios activos para la reacción.

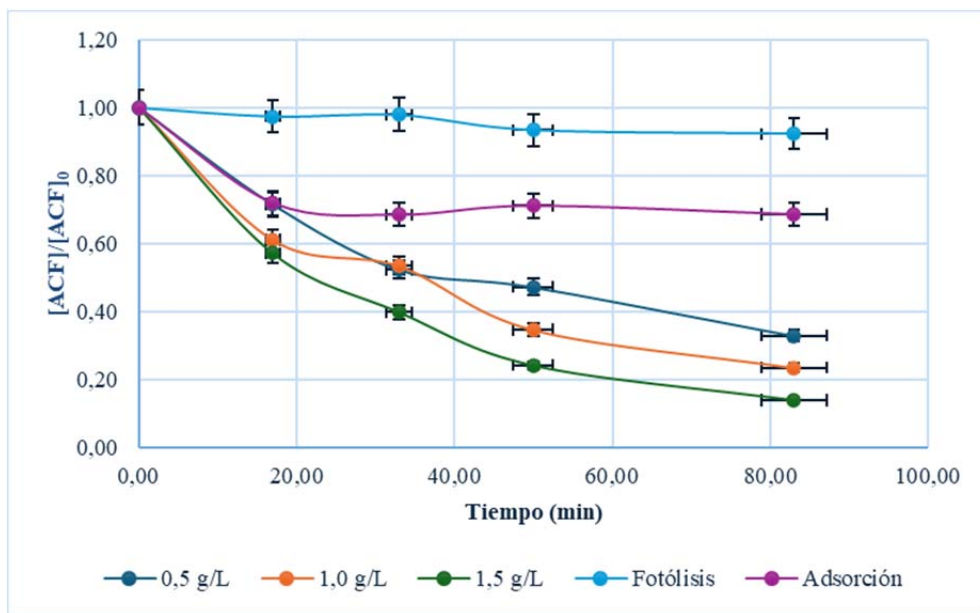


Figura 54 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar artificial.

En este contexto, se observa que la eficiencia de degradación fotocatalítica de las espumas aumenta siguiendo el orden $EC0 < EC0.1 < EC0.5 < EC1$ (Ver Tabla XIV). Este comportamiento respalda la explicación previamente mencionada, dado que un mayor porcentaje de cobre en las NP TiO_2 propicia una mayor densidad de sitios activos y optimiza la transferencia de electrones.

Tabla XIV Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo radiación solar artificial utilizando distintas espumas cerámicas en un tiempo máximo de 83 minutos.

Espuma cerámica	Carga (g/L)	Degradación ($D \pm 0,05$)%
EC0	0,50	37,72
EC0	1,00	42,45
EC0	1,50	51,46
EC0.1	0,50	42,46
EC0.1	1,00	58,96
EC0.1	1,50	65,26
EC0.5	0,50	54,63
EC0.5	1,00	61,86
EC0.5	1,50	62,48
EC1	0,50	67,08
EC1	1,00	76,51
EC1	1,50	86,06

La modificación de las NP TiO₂ con cobre incrementa notablemente la eficiencia fotocatalítica de las espumas cerámicas, siendo EC1 la más prometedora (Ver Figura 55). Estos hallazgos se alinean con estudios previos que destacan el cobre como un dopante efectivo para mejorar la actividad de TiO₂ bajo radiación visible (Z. Rodríguez, 2014; Mitre, 2018; R. Kaur *et al.*, 2021).

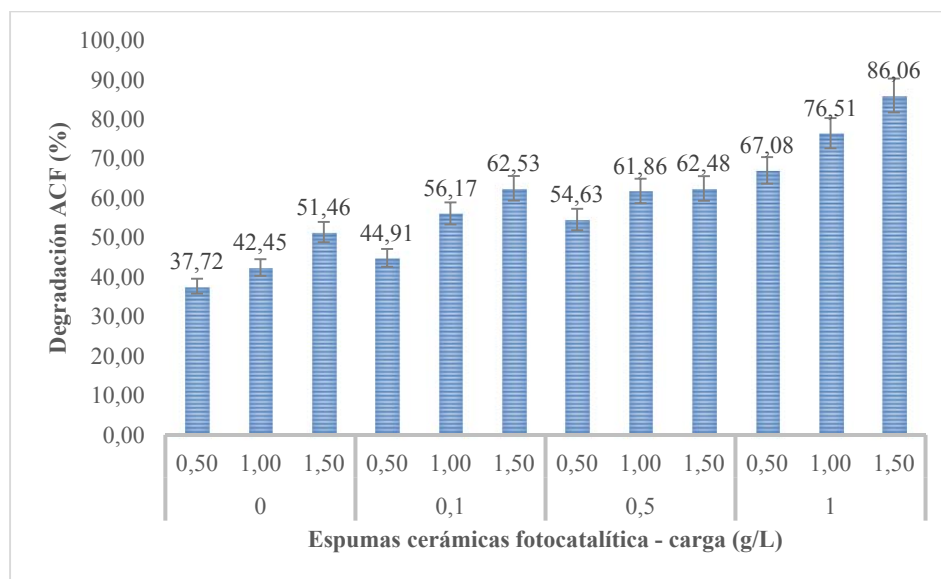


Figura 55 Eficiencia máxima en la degradación fotocatalítica de ACF en distintos sistemas: EC0 (0), EC0.1 (0,1), EC0.5 (0,5) y EC1 (1), evaluada bajo diferentes cargas (0,5, 1,0 y 1,5 g/L) utilizando radiación solar artificial (200 W/m²).

De igual manera, se llevó a cabo una comparación entre EC0 y EC1 (Ver Figura 56), en la que se determinó que la eficiencia máxima de degradación de la espuma EC0 fue del 51,46%, mientras que la espuma EC1 alcanzó un 86,06% de degradación de ACF en un periodo de 83 minutos con una carga de 1,5 g/L. Esto representa un incremento del 34,60% en eficiencia en comparación con la espuma cerámica sin cobre. En la Figura 57 se presentan los espectros Raman correspondientes al pico Amida I de ACF, donde se evidencia una disminución progresiva del área conforme aumenta el tiempo.

Finalmente, las curvas muestran una rápida disminución de $[ACF]/[ACF]_0$ en los primeros 20-30 minutos, seguida de una desaceleración progresiva. Este comportamiento es consistente con

la acumulación de intermediarios de reacción, que compiten por los sitios activos o absorben parte de la radiación, reduciendo la eficacia de las espumas cerámicas fotocatalíticas.

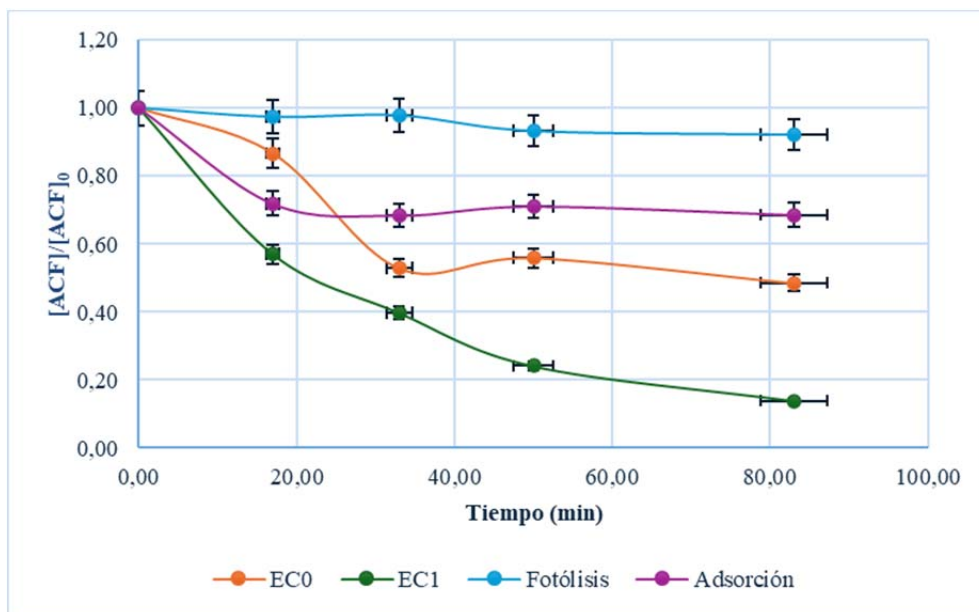


Figura 56 Eficiencia de degradación de ACF en función del tiempo bajo diferentes sistemas: EC0, EC1, Fotólisis y Adsorción, con $[ACF] = 10 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 8$, $[EC0] = [EC1] = 1,5 \text{ g/L}$ y radiación solar artificial de 200 W/m^2 .

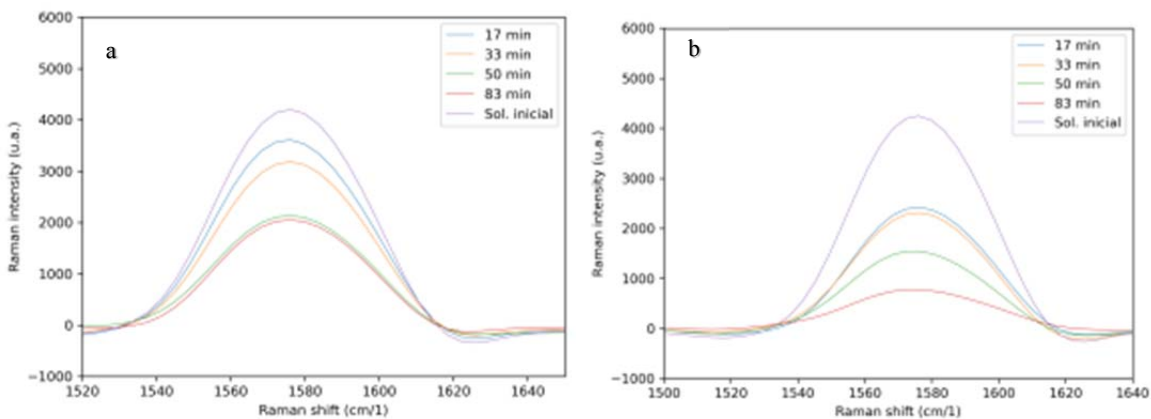


Figura 57 Espectros Raman de la eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo diferentes sistemas: EC0 (a) y EC1 (b), con $[ACF] = 10 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 8$, $[EC0] = [EC1] = 1,5 \text{ g/L}$ y radiación solar artificial de 200 W/m^2 .

4.3.4 Actividad fotocatalítica con radiación solar natural

Los experimentos de fotocátalisis utilizando radiación solar natural se llevaron a cabo en días soleados durante los meses de agosto, septiembre y octubre de 2024, así como en enero de 2025. Estas pruebas se realizaron en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, ubicada en las coordenadas geográficas 10.487348333689186, -66.8958709428127. Debido a las características propias del clima, las radiaciones solares presentaron variaciones de un día a otro, e incluso se observaron oscilaciones significativas en periodos de tiempo muy cortos durante el mismo experimento, influenciadas principalmente por la nubosidad. Por esta razón, cada experimento se reporta en función de la radiación total inicial registrada, sin realizar una comparación estricta entre los resultados obtenidos para las diferentes espumas.

La Figura 58 ilustra la degradación fotocatalítica de ACF (10 ppm, pH 8) empleando la espuma cerámica EC0 bajo radiación solar natural. En particular, se presentan dos condiciones iniciales de irradiancia: 924 W/m^2 en la Figura 58a y 700 W/m^2 en la Figura 58b. Se analizan diferentes cargas de catalizador (0,5, 1,0 y 1,5 g/L), junto con controles de fotólisis (degradación solo por luz) y adsorción (sin luz).

Los resultados permiten observar que la eficiencia de degradación aumenta con la carga de catalizador, siendo más notable a 1,5 g/L. Esto sugiere que una mayor cantidad de espuma cerámica proporciona más sitios activos para la generación de especies oxidantes (como $\bullet\text{OH}$ y $\text{O}_2\bullet^-$), cruciales para la ruptura de moléculas de ACF. Sin embargo, la mejora no es lineal: el incremento de 0,5 a 1,0 g/L muestra un salto significativo, mientras que de 1,0 a 1,5 g/L la ganancia es menor. Esto podría deberse a limitaciones de transferencia de masa o a un bloqueo parcial de la radiación solar en cargas elevadas, reduciendo la activación del catalizador.

En comparación con los controles, se observa que en todas las espumas la fotólisis provoca una degradación mínima de ACF (10,83%). Esto confirma que la radiación solar, por sí sola, no resulta suficiente para degradar este contaminante de manera eficiente. Por otro lado, la adsorción presenta una capacidad de remoción limitada, lo que sugiere que la sílice biogénica contribuye de forma moderada a la retención física del contaminante. No obstante, la degradación química depende de la acción fotocatalítica de las NP TiO_2 . Es importante resaltar el mecanismo sinérgico

identificado: la combinación de sílice biogénica y TiO_2 aprovecha las propiedades adsorbentes de la sílice, permitiendo concentrar el ACF en las proximidades de los sitios activos del TiO_2 , mejorando así significativamente la eficiencia del proceso.

El sistema EC0, bajo una radiación inicial de 924 W/m^2 , alcanza una eficiencia de degradación del 68,30% tras 83 minutos utilizando una carga de catalizador de $1,5 \text{ g/L}$. En contraste, al reducir la intensidad de radiación a 700 W/m^2 , la degradación disminuye al 57,90% bajo las mismas condiciones experimentales. Este comportamiento diferencial se asocia principalmente a la radiación ultravioleta (UV), componente clave que representa aproximadamente el 7,2% de la energía total de la radiación solar extraterrestre. La mayor intensidad lumínica favorece una activación más eficiente del TiO_2 , incrementando la generación de especies oxidantes responsables de la ruptura de las moléculas orgánicas.

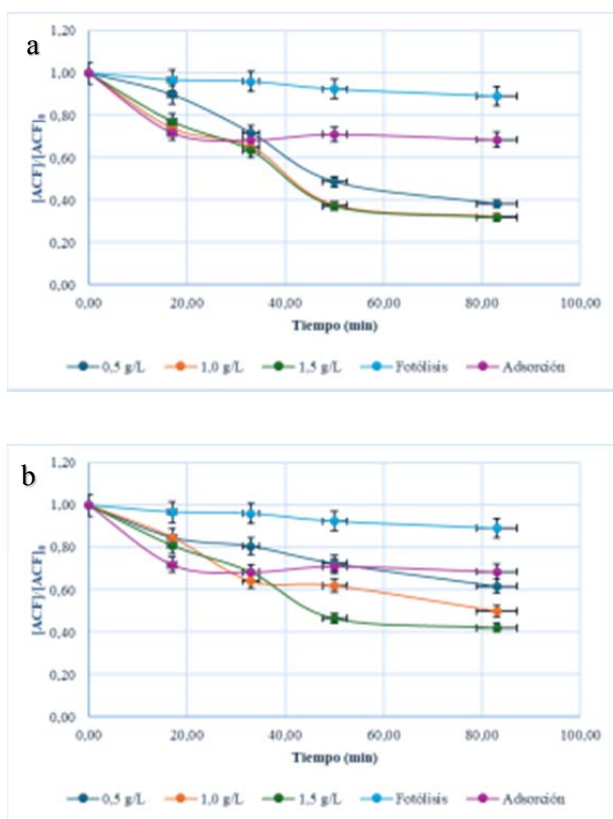


Figura 58 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0 bajo radiación solar natural: 924 W/m^2 (a) y 700 W/m^2 (b).

La Figura 59 muestra la degradación fotocatalítica de ACF empleando la espuma cerámica EC0.1, bajo radiación solar natural con intensidad inicial de 681 W/m^2 (Figura 59a) y 648 W/m^2 (Figura 59b). Al igual que en el caso de la espuma cerámica EC0, los resultados indican que la eficiencia de degradación mejora al aumentar la concentración de EC0.1, alcanzando un valor máximo con $1,5 \text{ g/L}$. Este comportamiento se atribuye a la mayor disponibilidad de sitios activos en la superficie de las espumas cerámicas, lo que favorece la generación de especies oxidantes. No obstante, la relación no es estrictamente proporcional: mientras que el incremento de eficiencia entre $0,5$ y $1,0 \text{ g/L}$ es significativo, entre $1,0$ y $1,5 \text{ g/L}$ se evidencia limitaciones de transferencia de masa.

La incorporación de cobre en las NP TiO_2 actúa como dopante superficial, reduciendo la brecha de energía del semiconductor y facilitando la generación de electrones-huecos (e^- / h^+) bajo radiación visible. Esto explica la actividad fotocatalítica significativa aún con una intensidad solar moderada. Además, el cobre podría inhibir la recombinación de cargas, extendiendo la vida útil de los pares e^- / h^+ y potenciando la producción de especies reactivas (Aguilar *et al.*, 2022).

Aunque la intensidad es inferior a la registrada en estudios previos (por ejemplo, $700\text{-}924 \text{ W/m}^2$ en EC0), el sistema EC0.1 demuestra una eficiencia destacable, alcanzando valores de $80,17\%$ y $74,11\%$ a intensidades de 681 y 648 W/m^2 , respectivamente, con una concentración de $1,5 \text{ g/L}$ en un periodo de 83 minutos (Ver Tabla XV). Estos resultados subrayan el efecto sinérgico entre la modificación con cobre y la radiación UV-visible disponible, lo cual permite compensar parcialmente la menor energía incidente.

El sistema EC0.1 demuestra que incluso las NP TiO_2 con una modificación mínima de cobre ($0,1\%$) y una intensidad solar moderada, es posible alcanzar eficiencias competitivas en la degradación de ACF. Esto sugiere que la modificación de TiO_2 con metales es una estrategia prometedora para optimizar fotocatalizadores solares, reduciendo costos y mejorando la sostenibilidad.

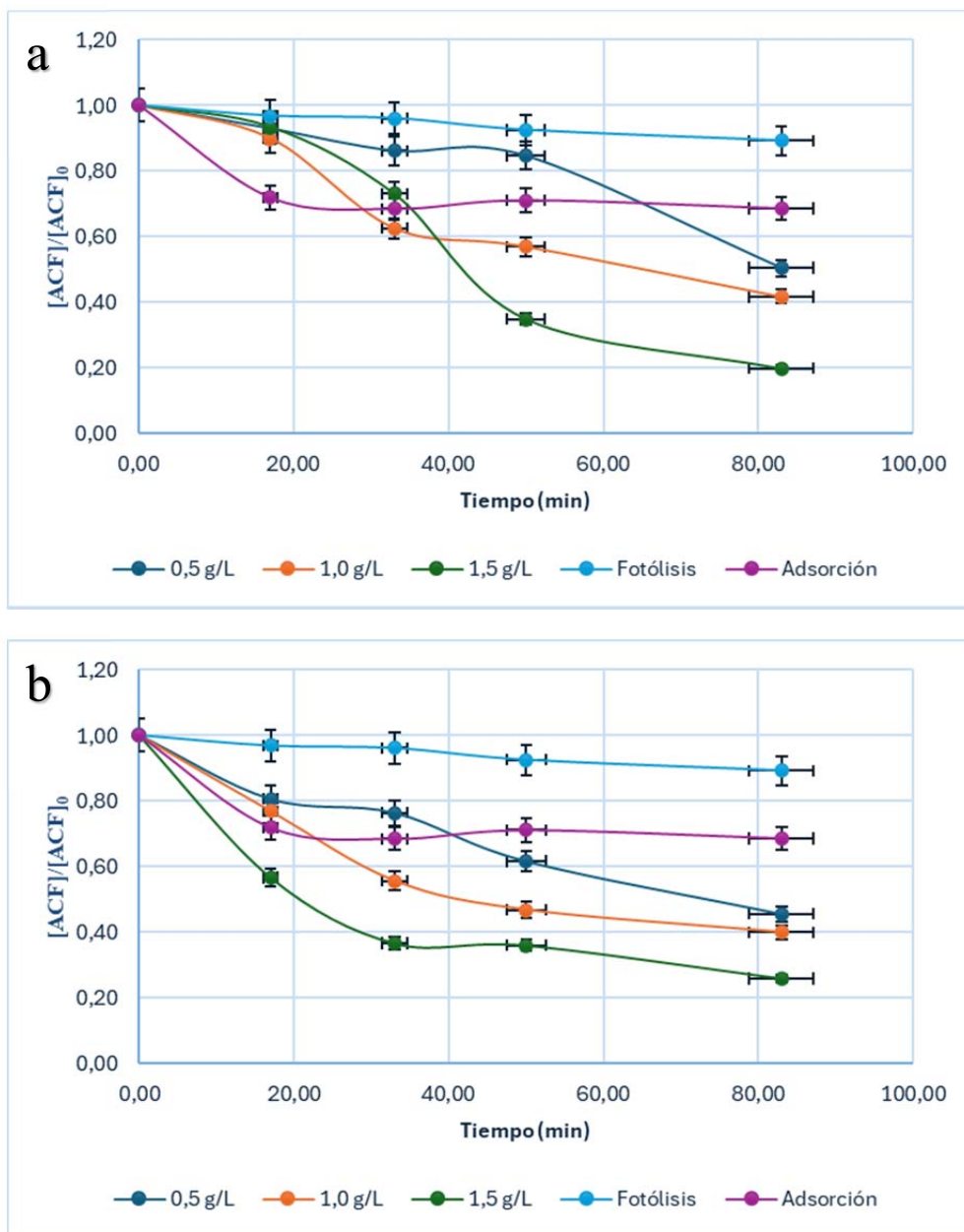


Figura 59 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.1 bajo radiación solar natural: 681 W/m² (a) y 648 W/m² (b).

Asimismo, la Figura 60 presenta la degradación fotocatalítica de ACF utilizando espumas cerámicas de sílice biogénica y NP TiO₂ modificado con 0,5% de cobre (EC0.5), bajo radiación solar natural con intensidades de 1077 y 925 W/m². Los resultados demuestran que, en ambas intensidades, la eficiencia de degradación aumenta con la carga de EC0.5, alcanzando valores máximos con 1,5 g/L. Pero al igual que los ensayos anteriores la relación no es lineal: el incremento de 1,0 a 1,5 g/L muestra una ganancia menor, sugiriendo limitaciones de transferencia de masa.

La mayor intensidad (1077 W/m^2) promueve una degradación más rápida y eficiente, especialmente en las primeras etapas (primeros 33 minutos). Esto se debe a que una mayor energía lumínica activa más eficazmente las NP Cu-TiO₂, incrementando la separación de cargas (e^- / h^+) y la producción de radicales libres. A 925 W/m^2 , aunque la eficiencia es menor, el sistema aún alcanza degradaciones significativas ($>70\%$), lo que evidencia la capacidad del cobre (0,5%) para optimizar la absorción de radiación visible y UV, compensando parcialmente la menor intensidad.

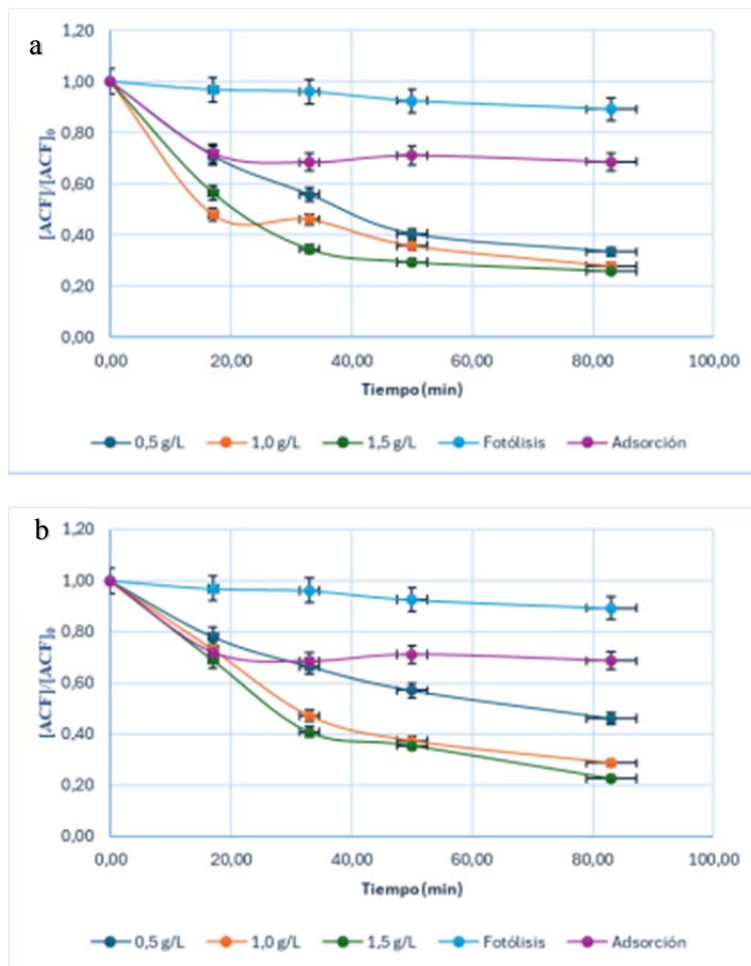


Figura 60 Degradación fotocatalítica de ACF con EC0.5 bajo radiación solar natural: 1077 W/m^2 (a) y 925 W/m^2 (b).

Por otro lado, la Figura 61 ilustra la degradación fotocatalítica de ACF utilizando la espuma cerámica EC1 bajo radiación solar natural, con intensidades de 924 y 700 W/m^2 . Los resultados obtenidos muestran que la eficiencia de degradación mejora significativamente al

aumentar la carga de EC1, alcanzando valores máximos con 1,5 g/L. Por ejemplo, a una intensidad de 924 W/m², la degradación aumenta de un 77,60% (1,0 g/L) a un 91,00% (1,5 g/L) en un lapso de 83 minutos. De manera similar, a 700 W/m², se registra un incremento de 69,19% a 86,10%. Estos resultados evidencian que, a diferencia de los sistemas con menor dopaje (EC0.1 y EC0.5), la modificación al 1% de cobre en las NP TiO₂ presentes en EC1 permite una mayor escalabilidad en la carga sin comprometer significativamente la eficiencia. Esta modificación podría favorecer una mejor dispersión de las NP TiO₂ en la sílice biogénica, minimizando la aglomeración y manteniendo una elevada exposición superficial. Como consecuencia, se facilita una mayor generación de especies oxidantes, incluso a cargas elevadas.

Igualmente, la mayor intensidad de energía lumínica favorece la activación de las NP TiO₂ modificadas con Cu, lo que mejora la separación de cargas (e⁻ /h⁺) y aumenta la generación de radicales libres. Este efecto se evidencia a una irradiancia de 924 W/m², donde se alcanza una degradación del 91,00% en un tiempo de 83 minutos y con una concentración de 1,5 g/L. En comparación, a 700 W/m², bajo las mismas condiciones, se obtiene una degradación del 86,10%. Durante las etapas iniciales del proceso, en los primeros 33 minutos, se observa un incremento promedio del 9% en la eficiencia de degradación al aumentar la irradiancia de 700 a 924 W/m² (Ver Tabla XV).

Se puede decir que el sistema EC1, compuesto por NP TiO₂ modificadas con un 1% de cobre y operando con una carga de 1,5 g/L, establece un nuevo estándar en fotocatalisis solar al integrar tres ventajas clave: alta eficiencia (degradación del 91,00% de ACF a 924 W/m²), adaptabilidad a intensidades variables (mantiene el 86,10% de eficiencia a 700 W/m²) y aprovechamiento óptimo del espectro visible-UV. A diferencia de sistemas con menor porcentaje de cobre, este diseño permite escalar la carga fotocatalítica sin sacrificar rendimiento, un avance crítico para aplicaciones industriales.

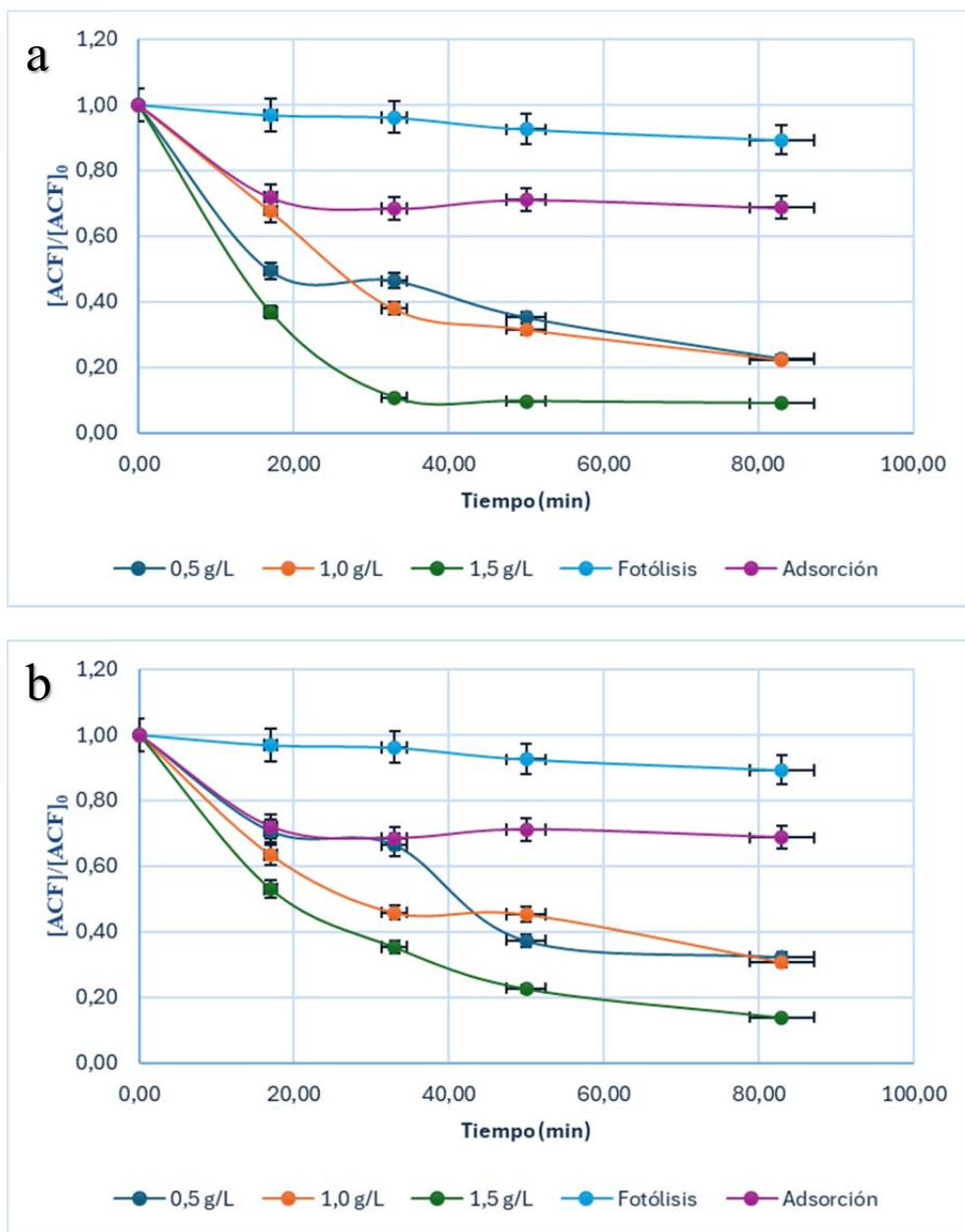


Figura 61 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar natural: 924 W/m² (a) y 700 W/m² (b).

La Tabla XV y la Figura 62 presentan una comparación de la eficiencia de degradación de ACF utilizando distintas espumas cerámicas (EC0, EC0.1, EC0.5, EC1) bajo condiciones de radiación solar natural variable (700–1077 W/m²) y diferentes cargas de espumas cerámicas (0,5, 1,0 y 1,5 g/L). Los principales hallazgos son los siguientes:

- EC1 muestra la mayor eficiencia, superando claramente a EC0, EC0.1 y EC0.5.
- Todas las muestras mejoran su rendimiento al aumentar la carga a 1,5 g/L, pero el incremento es más marcado en EC1.
- La alta radiación favorece la degradación, pero EC1 mantiene eficiencia elevada incluso con baja intensidad.
- El aumento del porcentaje de cobre correlaciona con una mejora en la actividad fotocatalítica, especialmente bajo cargas altas.
- EC1 destaca como el sistema más eficiente y adaptable, ideal para condiciones solares variables.

Tabla XV Eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo radiación solar natural utilizando distintas espumas cerámicas en un tiempo máximo de 83 minutos.

Espuma cerámica	Carga (g/L)	Experimento 1		Experimento 2	
		Radiación inicial (W/m ²)	Degradación (D±0,05)%	Radiación inicial (W/m ²)	Degradación (D±0,05)%
EC0	0,50	924	61,77	700	38,21
EC0	1,00	924	67,86	700	50,01
EC0	1,50	924	68,30	700	57,90
EC0.1	0,50	681	49,55	648	54,45
EC0.1	1,00	681	58,30	648	60,06
EC0.1	1,50	681	80,17	648	74,11
EC0.5	0,50	1077	66,57	925	53,94
EC0.5	1,00	1077	72,23	925	71,48
EC0.5	1,50	1077	74,22	925	77,46
EC1	0,50	924	77,46	700	67,70
EC1	1,00	924	77,60	700	69,19
EC1	1,50	924	91,00	700	86,10

La mejora de la actividad fotocatalítica en las espumas que contienen NP Cu-TiO₂, en comparación con aquellas que contienen NP TiO₂ sin modificar, se atribuye a la generación de un nivel de impureza de Cu²⁺ que facilita la transferencia de carga y prolonga la vida útil de los portadores de carga durante la irradiación de luz. La incorporación de iones metálicos de transición 3d en la red cristalina de titanio crea estados de impurezas cerca de la banda de valencia y la banda de conducción, lo que resulta en un estrechamiento notable de la brecha de energía hacia la región visible. La modificación con Cu puede ampliar el borde de adsorción de TiO₂ en la región visible al formar estados dopantes por encima de la banda de valencia causados por el orbital Cu-3d,

mejorando la respuesta a la radiación visible y la actividad fotocatalítica de las espumas cerámicas (Dorraj *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2017).

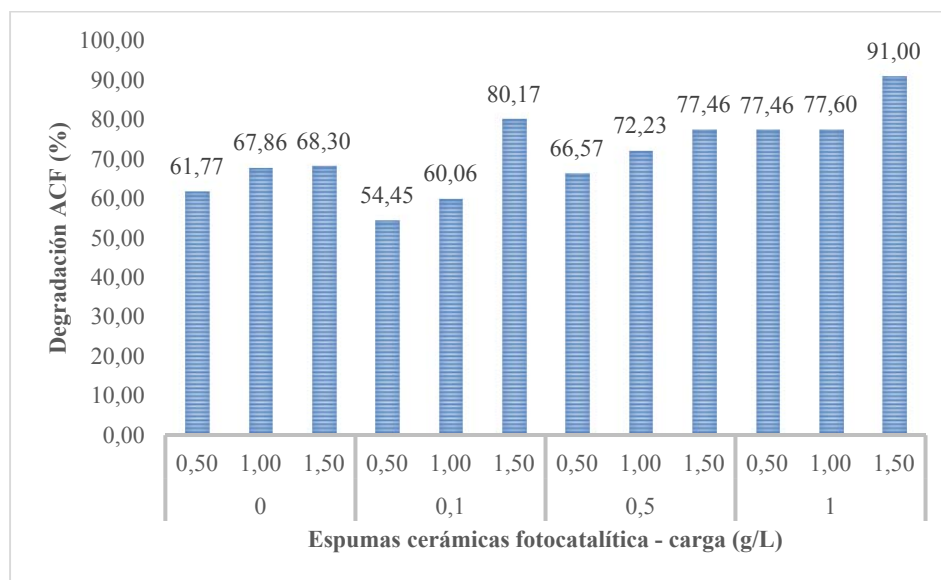


Figura 62 Eficiencia máxima en la degradación fotocatalítica de ACF en distintos sistemas: EC0 (0), EC0.1 (0,1), EC0.5 (0,5) y EC1 (1), evaluada bajo diferentes cargas (0,5, 1,0 y 1,5 g/L) utilizando radiación solar natural entre 648 y 1077 W/m².

De esta manera, considerando que los ensayos del sistema con EC0 se llevaron a cabo el mismo día que los experimentos con EC1, lo que permite una comparación directa al haberse realizado ambos bajo las mismas condiciones de radiación inicial (924 W/m²), se ha confirmado que el sistema con EC1 logró una degradación promedio un 25% superior en comparación con el sistema EC0 (Ver Figura 63).

Finalmente, los espectros Raman asociados al pico Amida I de ACF en los sistemas EC0 y EC1 se muestran en las Figura 64a y Figura 64b, respectivamente. En las figuras presentadas se aprecia una reducción progresiva del área a medida que transcurre el tiempo. En particular, el sistema EC1 alcanza aproximadamente un 90% de degradación fotocatalítica de ACF a partir de los 33 minutos.

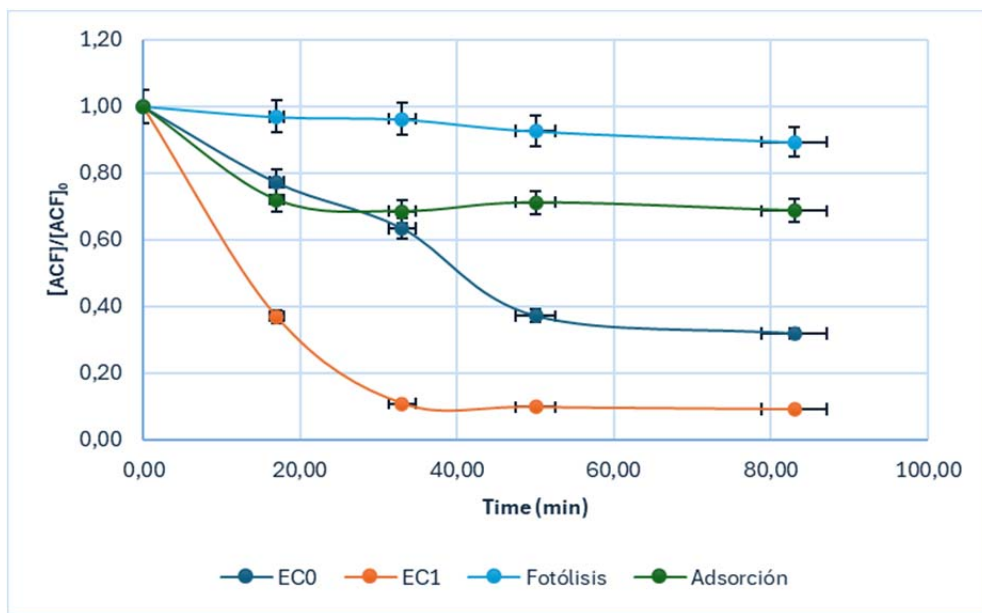


Figura 63 Eficiencia de degradación de ACF en función del tiempo bajo diferentes sistemas: EC0, EC1, Fotólisis y Adsorción, con $[ACF] = 10$ ppm, $pH = 8$, $[EC0] = [EC1] = 1,5$ g/L y radiación solar natural de 924 W/m².

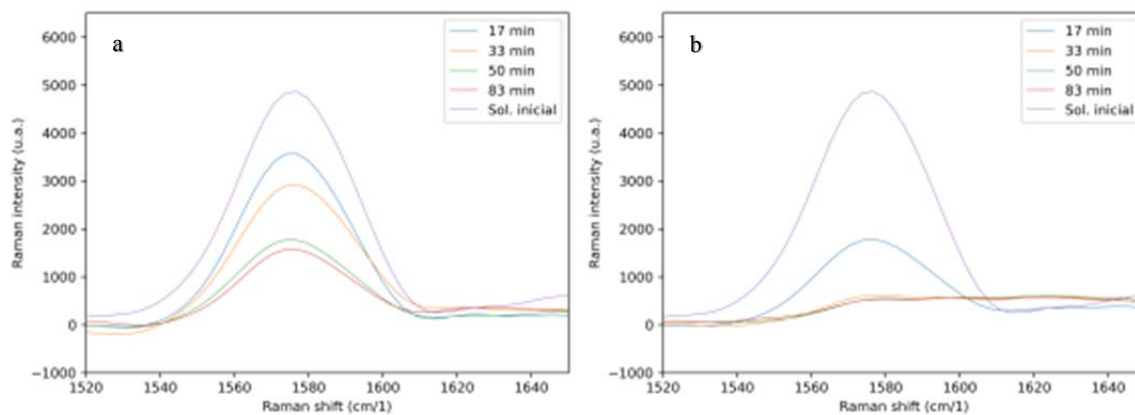


Figura 64 Espectros Raman de la eficiencia de degradación fotocatalítica de ACF bajo diferentes sistemas: EC0 (a) y EC1 (b), con $[ACF] = 10$ ppm, $pH = 8$, $[EC0] = [EC1] = 1,5$ g/L y radiación solar natural de 924 W/m².

4.4 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EVALUADA POR HPLC-DAD

4.4.1 Curva de calibración

En la Figura 65 se muestra la curva de calibración correspondiente a la solución de acetaminofén a pH 8, en un rango de concentraciones que abarca desde 0,5 ppm hasta 16 ppm, obtenida mediante el método de HPLC-DAD (ver Apéndice B, Tabla B7). El coeficiente de determinación calculado para dicha curva fue de 0,9998, lo que respalda la validez y adecuación del método HPLC para su aplicación en la evaluación de la eficiencia de la reacción fotocatalítica del acetaminofén con las espumas cerámicas sintetizadas en esta investigación.

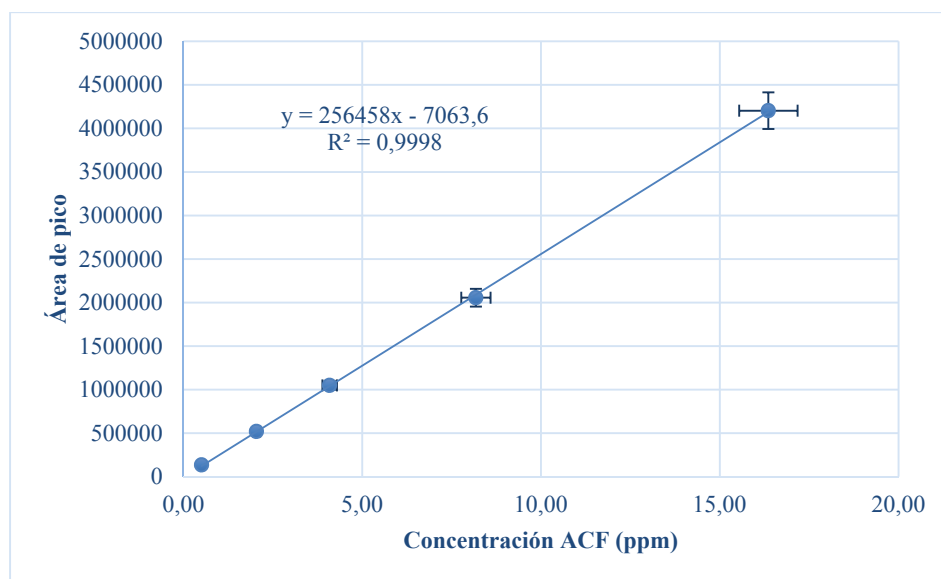


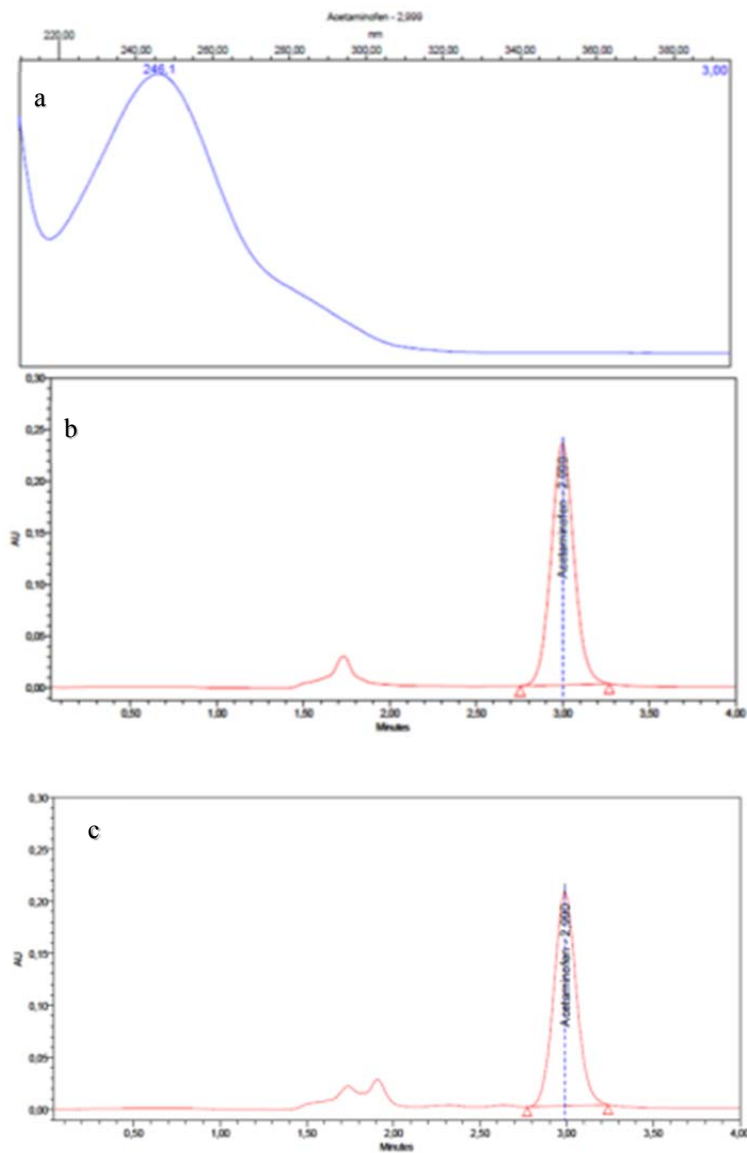
Figura 65 Curva de calibración de ACF por HPLC.

4.4.2 Actividad fotocatalítica con radiación solar artificial

Los experimentos de fotocátalisis utilizando radiación solar artificial evaluados por HPLC se llevaron a cabo en el simulador solar descrito en la sección 3.7.2, utilizando como solución inicial ACF a una concentración de 10 ppm y un pH de 8.

Los análisis realizados mediante HPLC-DAD confirmaron la eficacia del proceso de degradación fotocatalítica de ACF utilizando las espumas cerámicas desarrolladas en este estudio. En la Figura 66 se presentan los cromatogramas obtenidos a partir de las alícuotas recolectadas en

distintos intervalos de tiempo durante la reacción para las muestras de ACF tratadas con EC0. El pico correspondiente a un tiempo de retención de 2,999 minutos se asocia con el ACF, mostrando un espectro característico a 246,1 nm (Figura 66a). Se observa que, con el avance de la reacción, el área de este pico disminuye progresivamente. Asimismo, aparecen nuevos picos con tiempos de retención más cortos (1,7 y 1,9 minutos), lo que sugiere la formación de intermediarios de reacción.



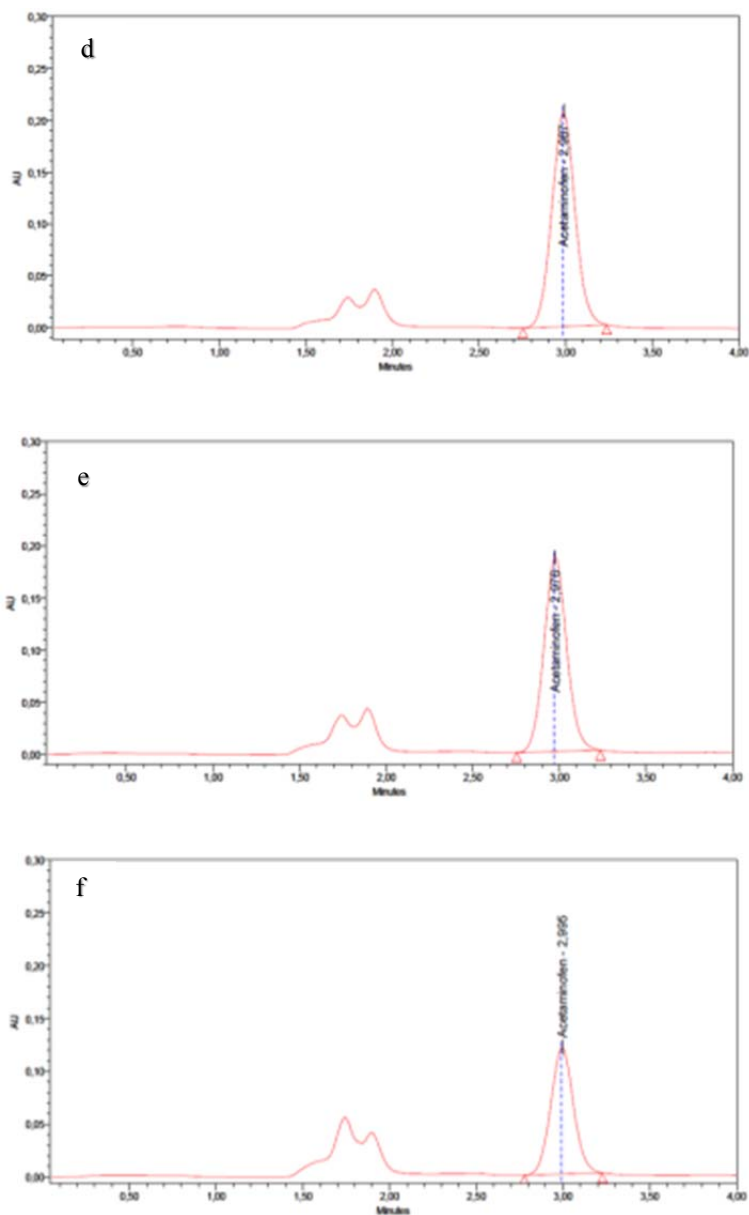
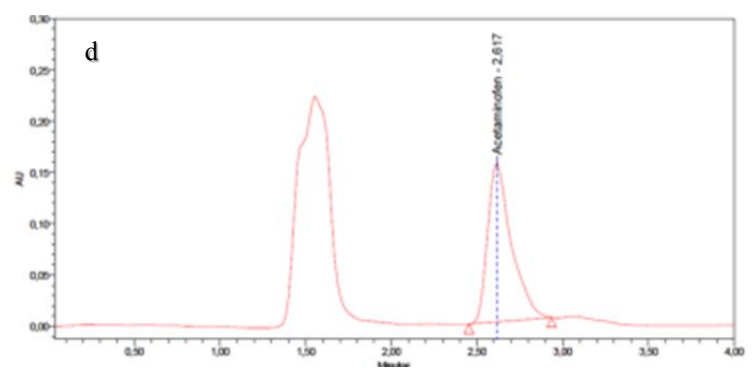
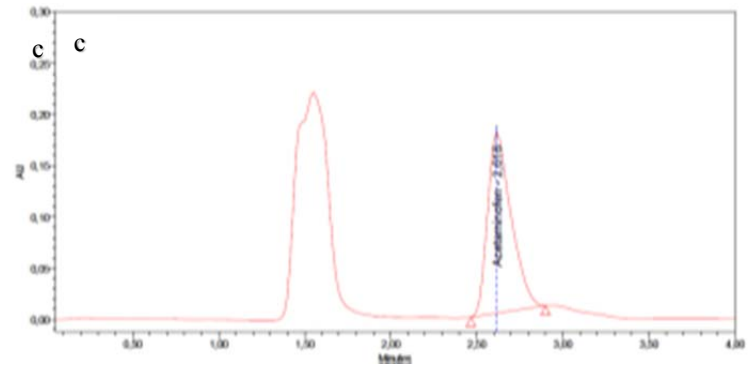
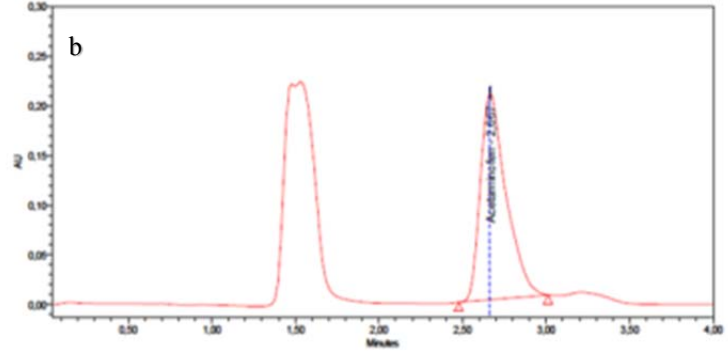
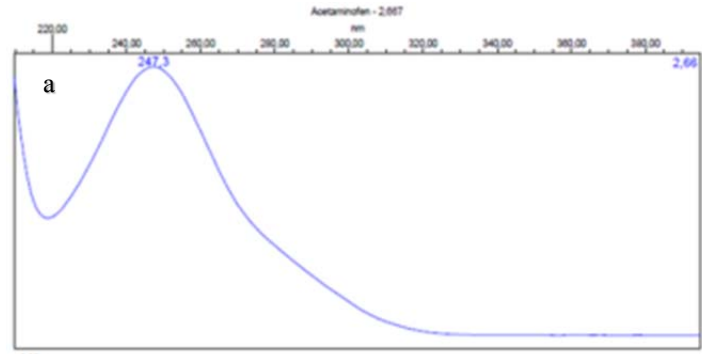


Figura 66 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC0 bajo radiación solar artificial: Espectro UV-Vis y cromatograma de ACF inicial sin reaccionar (a-b), cromatograma tras 17 min (c), cromatograma tras 33 min (d), cromatograma tras 50 min (e) y cromatograma tras 83 min de reacción (f).

Por otro lado, en la Figura 67 se presentan los cromatogramas obtenidos mediante HPLC de las muestras de ACF tratadas con EC1. En dichos resultados se observa un pico correspondiente a ACF, con un tiempo de retención de 2,667 minutos y un espectro de absorbancia a 247,3 nm (Figura 67a). Conforme avanza el tiempo de reacción, emergen nuevos picos asociados a los intermediarios formados durante el proceso fotocatalítico.



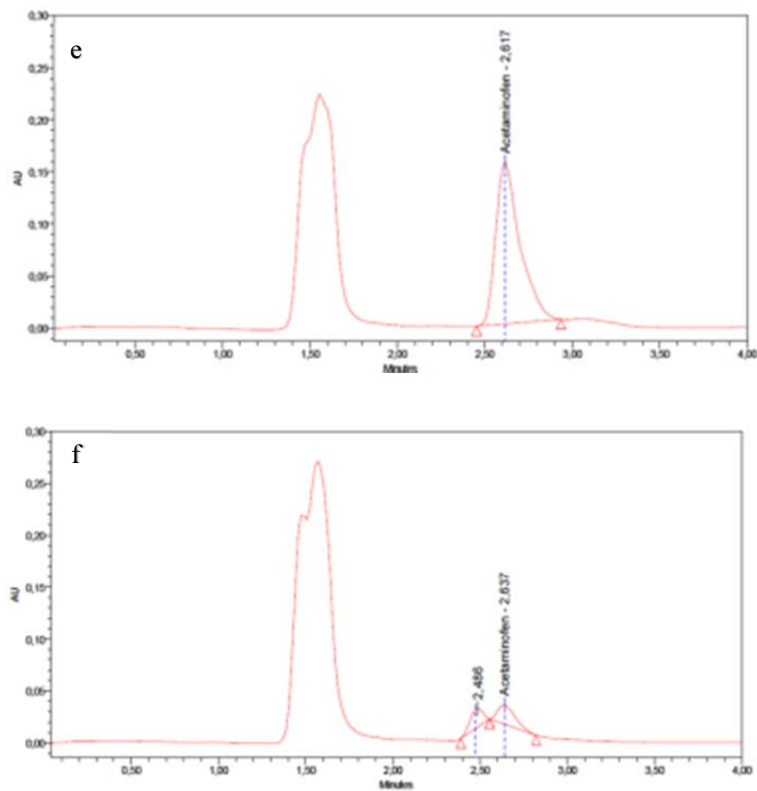


Figura 67 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC1 bajo radiación solar artificial: Espectro UV-Vis y cromatograma de ACF inicial sin reaccionar (a-b), cromatograma tras 17 min (c), cromatograma tras 33 min (d), cromatograma tras 50 min (e) y cromatograma tras 83 min de reacción (f).

La Figura 68 ilustra la eficiencia de la degradación fotocatalítica de ACF con EC0 y EC1 en función del tiempo, calculada a partir del área de los picos cromatográficos obtenidos por HPLC. Los resultados indican que se logró una degradación de ACF del 49,0% con EC0 y del 94,2% con EC1 en un tiempo máximo de 83 minutos. Estos resultados son congruentes con los obtenidos mediante espectroscopía Raman.

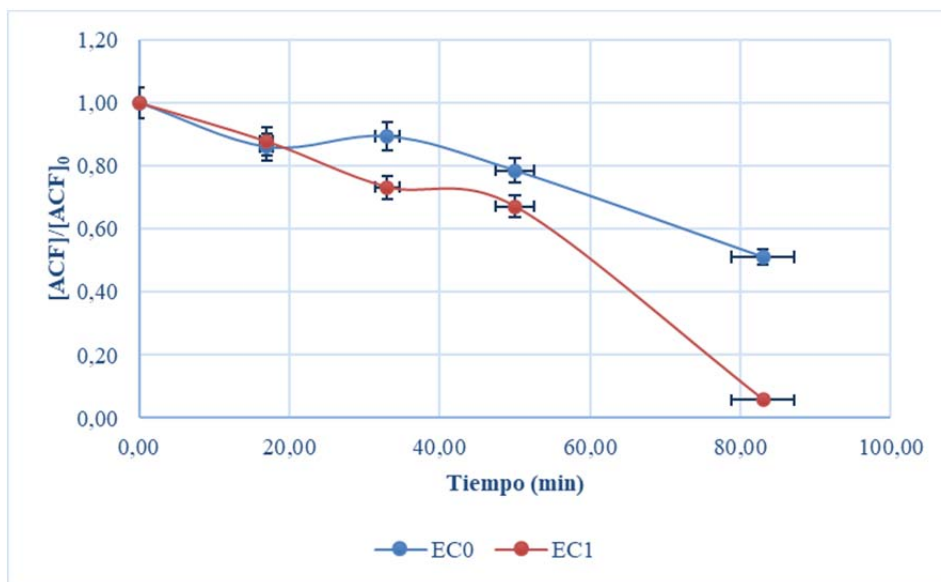


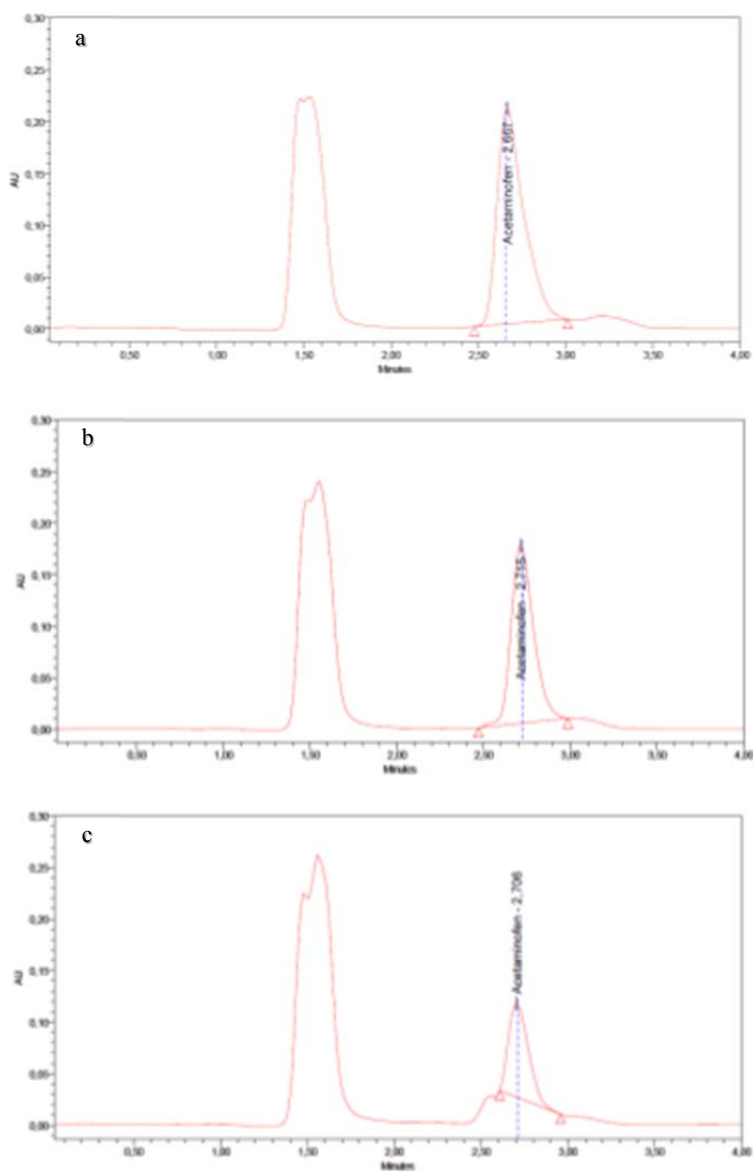
Figura 68 Análisis del proceso de degradación fotocatalítica de ACF utilizando EC0 y EC1 bajo radiación solar artificial, evaluado mediante HPLC. Condiciones experimentales: [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC0] = [EC1] = 1,5 g/L y radiación inicial de 200 W/m².

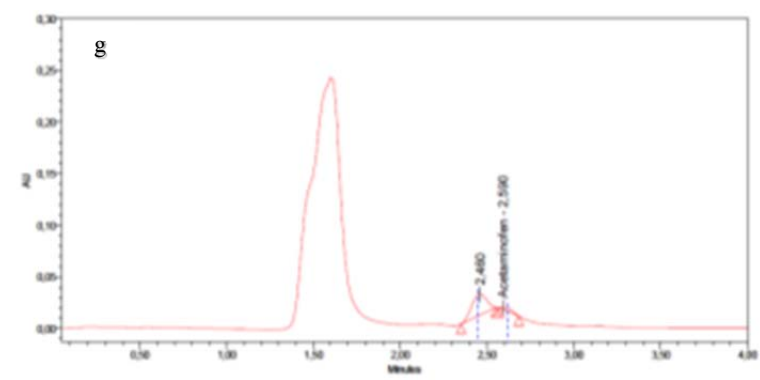
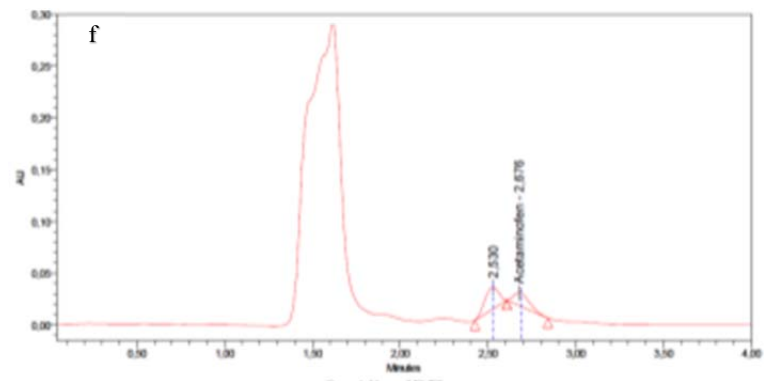
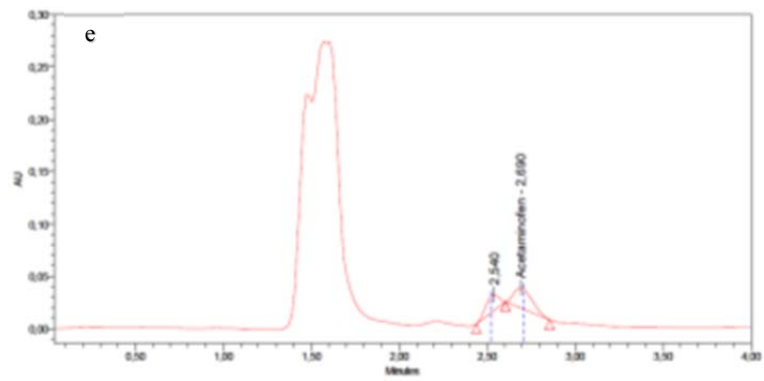
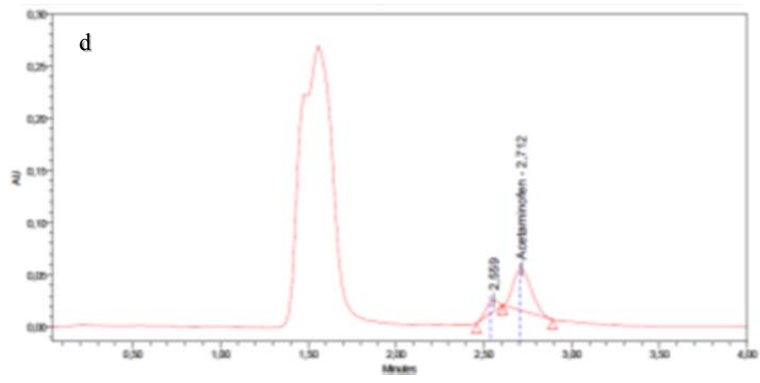
4.4.3 Actividad fotocatalítica con radiación solar natural

El ensayo de fotocatalisis utilizando radiación solar natural, evaluado mediante HPLC-DAD, se llevó a cabo en días soleados durante el mes de febrero de 2025. Estas pruebas se realizaron en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV, localizada en las coordenadas geográficas 10.487348333689186, -66.8958709428127.

Los análisis realizados confirmaron la eficacia del proceso de degradación fotocatalítica de ACF empleando las espumas cerámicas desarrolladas en este estudio y radiación solar natural. En la Figura 69 se presentan los cromatogramas obtenidos a partir de las alícuotas recolectadas en distintos intervalos de tiempo durante la reacción fotocatalítica para las muestras de ACF tratadas con EC1. El pico de la solución inicial con un tiempo de retención de 2,667 minutos se atribuye al ACF (Figura 69a), evidenciándose una disminución progresiva en su área conforme avanza la reacción. Además, tras 33 minutos, se observa la aparición de un nuevo pico con un tiempo de retención más corto, cercano a los 2,5 minutos, lo que sugiere la formación de intermediarios en la reacción (Figura 69c).

En la Figura 69h se presenta el espectro UV-Visible de la muestra final obtenida a los 100 minutos, en el cual se confirma el pico de absorción de ACF a 247,3 nm. Asimismo, se identifica que el intermediario con un tiempo de retención de 2,460 minutos exhibe un pico de absorción a 250,9 nm. Adicionalmente, se observan otros picos secundarios de absorción en el rango de longitudes de onda entre 380 nm y 339 nm, los cuales corresponden a intermediarios generados durante el proceso de reacción. Estos resultados son consistentes con estudios previos realizados por Dalmázio *et al.* (2008) y Aguilar *et al.* (2022) quienes también reportaron la aparición de picos asociados a intermediarios orgánicos con tiempos de retención más cortos.





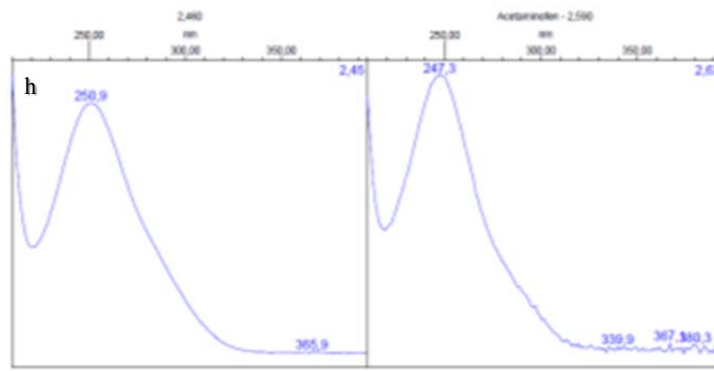


Figura 69 Cromatogramas de ACF antes y después de la reacción fotocatalítica con EC1 bajo radiación solar natural: ACF inicial sin reaccionar (a), tras 17 min (b), tras 33 min (c), tras 50 min (d), tras 67 min (e), tras 83 min de reacción (f), tras 100 min (g) y Espectro UV-Vis tras 100 min (h).

La eficiencia de la degradación fotocatalítica de ACF con EC1 en función del tiempo, calculada a partir del área de los picos cromatográficos obtenidos por HPLC se grafica en la Figura 70. Los resultados indican que se logró una degradación de ACF del 98,94% en un tiempo máximo de 100 minutos.

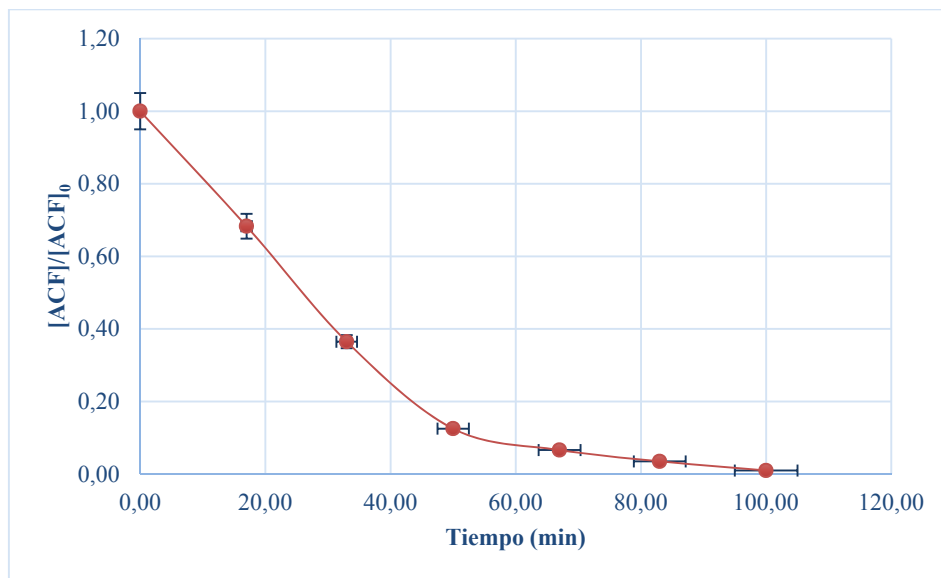


Figura 70 Degradación fotocatalítica de ACF con EC1 bajo radiación solar natural, evaluada mediante HPLC. Condiciones experimentales: [ACF] = 10 ppm, pH = 8, [EC1] = 1,5 g/L y radiación inicial de 781 W/m².

En este estudio no se lograron identificar intermediarios de reacción; sin embargo, investigaciones previas han indicado que la vía de degradación involucra procesos de hidroxilación y fragmentación. Entre los posibles intermediarios orgánicos se encuentran especies hidroxiladas y compuestos nitroaromáticos. El primer intermediario formado es el 4-aminofenol, seguido de la hidroquinona y, finalmente, la benzoquinona. Es probable que, a partir de esta última, se produzca la fragmentación del anillo aromático, dando lugar a estructuras con un menor número de átomos de carbono, como se ilustra en la Figura 71. Estos últimos subproductos de degradación son menos recalcitrantes y tóxicos que las moléculas de acetaminofén (Moctezuma *et al.*, 2012; Aguilar *et al.*, 2022).

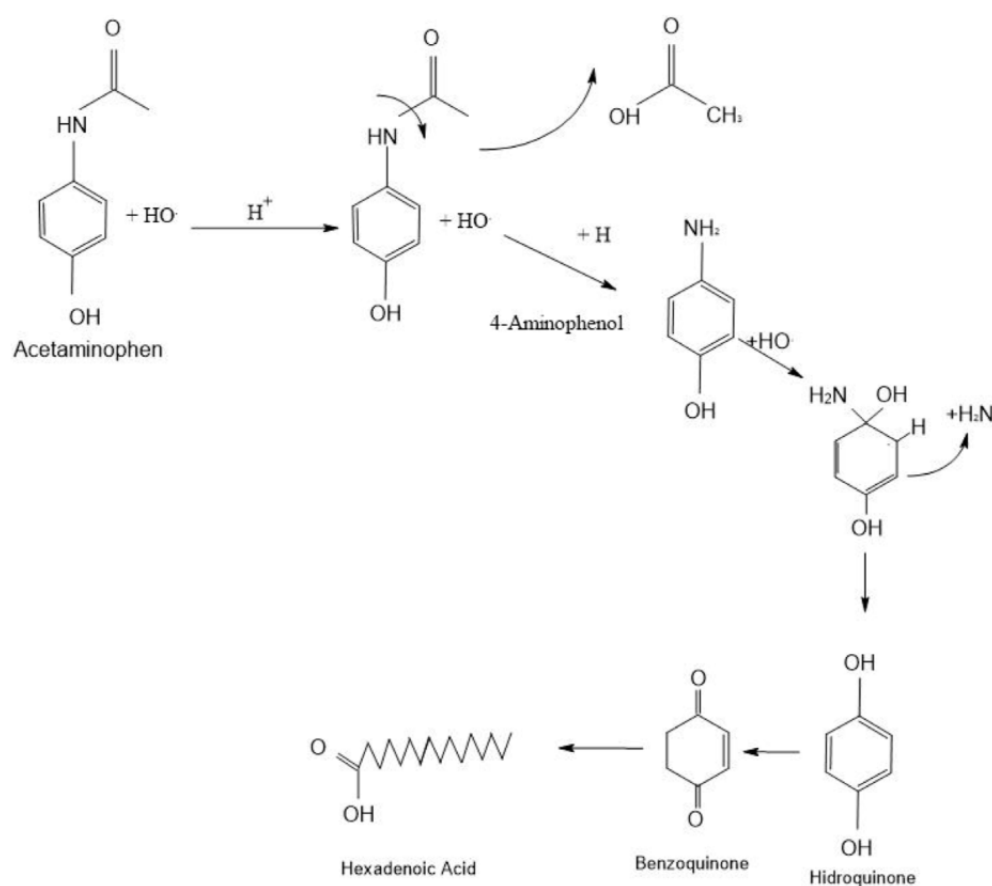


Figura 71 Mecanismo de reacción fotocatalítica de ACF bajo radiación visible. Fuente: Aguilar *et al.* (2022).

En síntesis, este trabajo no solo desarrolló un material funcional, sino que también abrió un camino innovador hacia tecnologías ambientales accesibles, demostrando que la fotocatalisis puede ser un pilar fundamental en la construcción de un futuro más limpio y resiliente.

4.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ACETAMINOFÉN

Para evaluar el proceso de degradación, se calcularon los parámetros cinéticos utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Ecuación 3). Este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir la cinética de procesos fotocatalíticos para compuestos orgánicos como pesticidas y productos farmacéuticos (Ávila *et al.*, 2022).

$$\frac{dC}{dt} = k_r \left(\frac{K_a C}{1 + K_a C} \right) \text{ (Ec. 3)}$$

Donde $\frac{dC}{dt}$ representa la tasa de degradación de ACF, K_a es el coeficiente de adsorción de reactivos, k_r es la constante de velocidad de reacción y C es la concentración de ACF.

La tasa de fotodegradación de compuestos orgánicos sigue la cinética de reacción de primer orden. Para concentraciones bajas de contaminantes $K_a C \ll 1$, este modelo se simplifica comúnmente al modelo cinético de pseudo-primer orden para ajustarse a los resultados experimentales, entonces se obtiene la Ecuación 4:

$$C = C_0 e^{-kt} \text{ (Ec. 4)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial (mg/L), t es el tiempo de reacción (min) y $k = K_a C$ es la constante de velocidad de reacción aparente de primer orden (min^{-1}).

La constante de velocidad aparente (k) se calculó mediante la pendiente obtenida a partir de la regresión lineal de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo.

La Tabla XVI, basada en el modelo de Langmuir-Hinshelwood simplificado a pseudo-primer orden, permite evaluar la cinética de la degradación fotocatalítica de ACF utilizando las distintas espumas cerámicas sintetizadas en este estudio (EC0, EC0.1, EC0.5, EC1) bajo radiación artificial y natural.

En primera instancia, se observa que, bajo radiación solar natural, EC1 registra las constantes de velocidad (k) más elevadas ($0,0284 \text{ min}^{-1}$ a 924 W/m^2 , $1,5 \text{ g/L}$), superando a EC0 ($\leq 0,0147 \text{ min}^{-1}$) y a EC0.1/EC0.5 ($\leq 0,0213 \text{ min}^{-1}$). Un comportamiento similar se presenta con

radiación solar artificial, donde con una carga de 1,5 g/L, EC1 alcanza una constante de velocidad de $0,0236 \text{ min}^{-1}$, mientras que EC0 registra una constante de $0,0089 \text{ min}^{-1}$. Estos resultados confirman que la incorporación de cobre en las NP TiO_2 mejora la actividad fotocatalítica al reducir la brecha energética del TiO_2 y prolongar la vida útil de los pares electrón-hueco (e^- / h^+).

Bajo radiación solar natural, el sistema EC1 evidencia un incremento progresivo en la k conforme se eleva la intensidad lumínica. Por ejemplo, a 700 W/m^2 y 1,5 g/L, se registra una $k = 0,0234 \text{ min}^{-1}$, valor que es 17,6% inferior al obtenido a 924 W/m^2 ($k = 0,0284 \text{ min}^{-1}$). Este comportamiento subraya la capacidad de EC1 para optimizar la energía solar en condiciones de alta intensidad, maximizando la generación de especies reactivas.

Por otro lado, se observa que las constantes cinéticas bajo radiación natural superan significativamente a las de sistemas artificiales. Por ejemplo, EC1 alcanza $k = 0,0284 \text{ min}^{-1}$ bajo luz solar (924 W/m^2), mientras que, en radiación artificial (200 W/m^2), la constante se reduce a $0,0236 \text{ min}^{-1}$ (diferencia del 17,0%). Esta disparidad se atribuye a la presencia de radiación UV en la luz natural, esencial para excitar el TiO_2 y facilitar la separación de cargas (electrones-huecos). En contraste, la lámpara de xenón empleada en el sistema artificial emite una fracción mínima de UV, limitando la activación del catalizador.

Además, se observa que al aumentar la carga de 0,5 a 1,5 g/L, el valor de k incrementa en todos los sistemas analizados. Por ejemplo, en el caso de EC1, bajo radiación artificial, el valor de k pasa de $0,0130 \text{ min}^{-1}$ (0,5 g/L) a $0,0236 \text{ min}^{-1}$ (1,5 g/L). Este comportamiento sugiere que una mayor cantidad de espuma cerámica proporciona un mayor número de sitios activos para la generación de especies oxidantes.

La mayoría de los valores de R^2 son cercanos a 1, lo que indica un buen ajuste del modelo. Por ejemplo, en el sistema con radiación natural se obtuvo un R^2 de 0,9521 para EC0.5 bajo condiciones de 925 W/m^2 y una concentración de 1,5 g/L, validando que el modelo de pseudo-primer orden describe adecuadamente la cinética del proceso. Sin embargo, en otros casos, como en EC1 bajo 924 W/m^2 ($R^2 = 0,7262$), el ajuste resulta menos satisfactorio. Esto podría atribuirse a la influencia de mecanismos secundarios, como la adsorción competitiva o la formación de intermediarios, los cuales no son contemplados por el modelo simplificado. Estos resultados

sugieren que el modelo de pseudo-primer orden no logra capturar completamente la cinética en condiciones de altas cargas.

Tabla XVI Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de ACF con diferentes espumas cerámicas, cargas y fuentes de radiación.

Tipo de Radiación	Radiación (W/m ²)	Espuma cerámica	Carga (g/L)	Tiempo (min)	Degradación (D±0,05)%	k (min ⁻¹)	R ²
Artificial	200	EC0	0,50	17,00	12,20	0,0058	0,9680
Artificial	200	EC0	0,50	33,00	21,01		
Artificial	200	EC0	0,50	50,00	30,51		
Artificial	200	EC0	0,50	83,00	37,72		
Artificial	200	EC0	1,00	17,00	20,90	0,0066	0,8788
Artificial	200	EC0	1,00	33,00	25,44		
Artificial	200	EC0	1,00	50,00	40,14		
Artificial	200	EC0	1,00	83,00	42,45		
Artificial	200	EC0	1,50	17,00	13,30	0,0089	0,7726
Artificial	200	EC0	1,50	33,00	47,07		
Artificial	200	EC0	1,50	50,00	44,08		
Artificial	200	EC0	1,50	83,00	51,46		
Artificial	200	EC0.1	0,50	17,00	22,28	0,0064	0,8591
Artificial	200	EC0.1	0,50	33,00	30,94		
Artificial	200	EC0.1	0,50	50,00	38,68		
Artificial	200	EC0.1	0,50	83,00	44,91		
Artificial	200	EC0.1	1,00	17,00	25,62	0,0105	0,9618
Artificial	200	EC0.1	1,00	33,00	30,02		
Artificial	200	EC0.1	1,00	50,00	46,75		
Artificial	200	EC0.1	1,00	83,00	56,17		
Artificial	200	EC0.1	1,50	17,00	27,20	0,0119	0,9451
Artificial	200	EC0.1	1,50	33,00	32,94		
Artificial	200	EC0.1	1,50	50,00	54,89		
Artificial	200	EC0.1	1,50	83,00	62,53		
Artificial	200	EC0.5	0,50	17,00	25,10	0,0089	0,9689
Artificial	200	EC0.5	0,50	33,00	28,39		
Artificial	200	EC0.5	0,50	50,00	38,27		
Artificial	200	EC0.5	0,50	83,00	54,63		
Artificial	200	EC0.5	1,00	17,00	34,70	0,0114	0,8805
Artificial	200	EC0.5	1,00	33,00	41,09		
Artificial	200	EC0.5	1,00	50,00	58,42		
Artificial	200	EC0.5	1,00	83,00	61,86		
Artificial	200	EC0.5	1,50	17,00	34,20	0,0115	0,8960

Artificial	200	EC0.5	1,50	33,00	42,31		
Artificial	200	EC0.5	1,50	50,00	57,86		
Artificial	200	EC0.5	1,50	83,00	62,48		
Artificial	200	EC1	0,50	17,00	28,51	0,0130	0,9599
Artificial	200	EC1	0,50	33,00	47,64		
Artificial	200	EC1	0,50	50,00	52,79		
Artificial	200	EC1	0,50	83,00	67,08		
Artificial	200	EC1	1,00	17,00	38,92	0,0171	0,9692
Artificial	200	EC1	1,00	33,00	46,60		
Artificial	200	EC1	1,00	50,00	65,34		
Artificial	200	EC1	1,00	83,00	76,51		
Artificial	200	EC1	1,50	17,00	42,93	0,0236	0,9818
Artificial	200	EC1	1,50	33,00	60,19		
Artificial	200	EC1	1,50	50,00	75,83		
Artificial	200	EC1	1,50	83,00	86,06		
Natural	924	EC0	0,50	17,00	10,23	0,0125	0,9601
Natural	924	EC0	0,50	33,00	28,25		
Natural	924	EC0	0,50	50,00	51,28		
Natural	924	EC0	0,50	83,00	61,77		
Natural	924	EC0	1,00	17,00	26,09	0,0143	0,9267
Natural	924	EC0	1,00	33,00	34,84		
Natural	924	EC0	1,00	50,00	62,31		
Natural	924	EC0	1,00	83,00	67,86		
Natural	924	EC0	1,50	17,00	22,91	0,0147	0,9294
Natural	924	EC0	1,50	33,00	36,66		
Natural	924	EC0	1,50	50,00	62,95		
Natural	924	EC0	1,50	83,00	68,30		
Natural	681	EC0.1	0,50	17,00	7,09	0,0079	0,8598
Natural	681	EC0.1	0,50	33,00	13,89		
Natural	681	EC0.1	0,50	50,00	15,43		
Natural	681	EC0.1	0,50	83,00	49,55		
Natural	681	EC0.1	1,00	17,00	10,08	0,0109	0,9615
Natural	681	EC0.1	1,00	33,00	37,43		
Natural	681	EC0.1	1,00	50,00	43,06		
Natural	681	EC0.1	1,00	83,00	58,30		
Natural	681	EC0.1	1,50	17,00	6,64	0,0213	0,9404
Natural	681	EC0.1	1,50	33,00	26,98		
Natural	681	EC0.1	1,50	50,00	65,10		
Natural	681	EC0.1	1,50	83,00	80,17		
Natural	1077	EC0.5	0,50	17,00	29,05	0,0138	0,8373

Natural	1077	EC0.5	0,50	33,00	44,17		
Natural	1077	EC0.5	0,50	50,00	59,53		
Natural	1077	EC0.5	0,50	83,00	66,57		
Natural	1077	EC0.5	1,00	17,00	52,00	0,0158	0,8164
Natural	1077	EC0.5	1,00	33,00	53,99		
Natural	1077	EC0.5	1,00	50,00	64,21		
Natural	1077	EC0.5	1,00	83,00	72,23		
Natural	1077	EC0.5	1,50	17,00	43,52	0,0158	0,8164
Natural	1077	EC0.5	1,50	33,00	65,58		
Natural	1077	EC0.5	1,50	50,00	70,67		
Natural	1077	EC0.5	1,50	83,00	74,22		
Natural	924	EC1	0,50	17,00	50,66	0,0163	0,9170
Natural	924	EC1	0,50	33,00	53,68		
Natural	924	EC1	0,50	50,00	64,83		
Natural	924	EC1	0,50	83,00	77,46		
Natural	924	EC1	1,00	17,00	32,31	0,0181	0,9235
Natural	924	EC1	1,00	33,00	62,16		
Natural	924	EC1	1,00	50,00	68,38		
Natural	924	EC1	1,00	83,00	77,60		
Natural	924	EC1	1,50	17,00	63,15	0,0284	0,7262
Natural	924	EC1	1,50	33,00	89,21		
Natural	924	EC1	1,50	50,00	90,34		
Natural	924	EC1	1,50	83,00	91,00		
Natural	700	EC0	0,50	17,00	15,23	0,0083	0,9336
Natural	700	EC0	0,50	33,00	19,32		
Natural	700	EC0	0,50	50,00	27,41		
Natural	700	EC0	0,50	83,00	38,21		
Natural	700	EC0	1,00	17,00	15,23	0,0056	0,9784
Natural	700	EC0	1,00	33,00	35,88		
Natural	700	EC0	1,00	50,00	38,01		
Natural	700	EC0	1,00	83,00	50,01		
Natural	700	EC0	1,50	17,00	19,00	0,0110	0,9237
Natural	700	EC0	1,50	33,00	31,64		
Natural	700	EC0	1,50	50,00	53,50		
Natural	700	EC0	1,50	83,00	57,90		
Natural	648	EC0.1	0,50	17,00	19,44	0,0093	0,9867
Natural	648	EC0.1	0,50	33,00	23,65		
Natural	648	EC0.1	0,50	50,00	38,36		
Natural	648	EC0.1	0,50	83,00	54,45		
Natural	648	EC0.1	1,00	17,00	23,16	0,0112	0,9160

Natural	648	EC0.1	1,00	33,00	44,37		
Natural	648	EC0.1	1,00	50,00	53,20		
Natural	648	EC0.1	1,00	83,00	60,06		
Natural	648	EC0.1	1,50	17,00	43,37	0,0140	0,8521
Natural	648	EC0.1	1,50	33,00	63,41		
Natural	648	EC0.1	1,50	50,00	64,07		
Natural	648	EC0.1	1,50	83,00	74,11		
Natural	925	EC0.5	0,50	17,00	21,96	0,0091	0,9694
Natural	925	EC0.5	0,50	33,00	33,55		
Natural	925	EC0.5	0,50	50,00	43,00		
Natural	925	EC0.5	0,50	83,00	53,94		
Natural	925	EC0.5	1,00	17,00	27,02	0,0154	0,9388
Natural	925	EC0.5	1,00	33,00	52,95		
Natural	925	EC0.5	1,00	50,00	62,80		
Natural	925	EC0.5	1,00	83,00	71,48		
Natural	925	EC0.5	1,50	17,00	31,07	0,0178	0,9521
Natural	925	EC0.5	1,50	33,00	59,28		
Natural	925	EC0.5	1,50	50,00	64,57		
Natural	925	EC0.5	1,50	83,00	77,46		
Natural	700	EC1	0,50	17,00	29,30	0,0141	0,9117
Natural	700	EC1	0,50	33,00	33,53		
Natural	700	EC1	0,50	50,00	62,70		
Natural	700	EC1	0,50	83,00	67,70		
Natural	700	EC1	1,00	17,00	36,62	0,0131	0,9075
Natural	700	EC1	1,00	33,00	54,16		
Natural	700	EC1	1,00	50,00	54,66		
Natural	700	EC1	1,00	83,00	69,19		
Natural	700	EC1	1,50	17,00	46,98	0,0234	0,9641
Natural	700	EC1	1,50	33,00	64,71		
Natural	700	EC1	1,50	50,00	77,32		
Natural	700	EC1	1,50	83,00	86,10		

El análisis de las constantes de velocidad aparentes (k) reveló que la degradación de ACF bajo radiación solar natural fue 1,2 veces más rápida que bajo radiación artificial ($k = 0,0284 \text{ min}^{-1}$ vs. $0,0236 \text{ min}^{-1}$ para EC1 a 1,5 g/L), resultado coherente con estudios previos que destacan el papel crítico del espectro solar completo en procesos fotocatalíticos (Pino *et al.*, 2022).

Además, la modificación de las NP TiO₂ con cobre demostró una correlación directa entre el porcentaje de dopaje y la actividad fotocatalítica, siguiendo el orden: EC1 > EC0.5 > EC0.1 > EC0. El sistema EC1, operando con 1,5 g/L bajo radiación natural de 924 W/m², registró la k más alta (0,0284 min⁻¹) y una degradación superior al 90%, destacando su eficacia en condiciones óptimas. Asimismo, EC1 mostró adaptabilidad a radiación reducida (700 W/m²), manteniendo una $k = 0,0234$ min⁻¹ y una eficiencia del 86,10%, lo que lo posiciona como la opción preferente para aplicaciones que priorizan la degradación completa.

Finalmente, en la Figura 72 se presentan las curvas cinéticas de ACF con EC1, destacando la influencia de la carga de la espuma cerámica bajo radiación solar artificial (Figura 72a) y natural (Figura 72b). Se realizó un ajuste al modelo de pseudo-primer orden, obteniéndose las ecuaciones lineales correspondientes para cada sistema. En el eje x se representa el tiempo (min), que actúa como la variable independiente en los estudios cinéticos, mientras que en el eje y se grafica $-\ln([ACF]/[ACF]_0)$. La pendiente de estas curvas corresponde a la constante de velocidad aparente, confirmándose lo previamente discutido: el sistema con EC1 bajo radiación solar natural presenta valores de k más elevados.

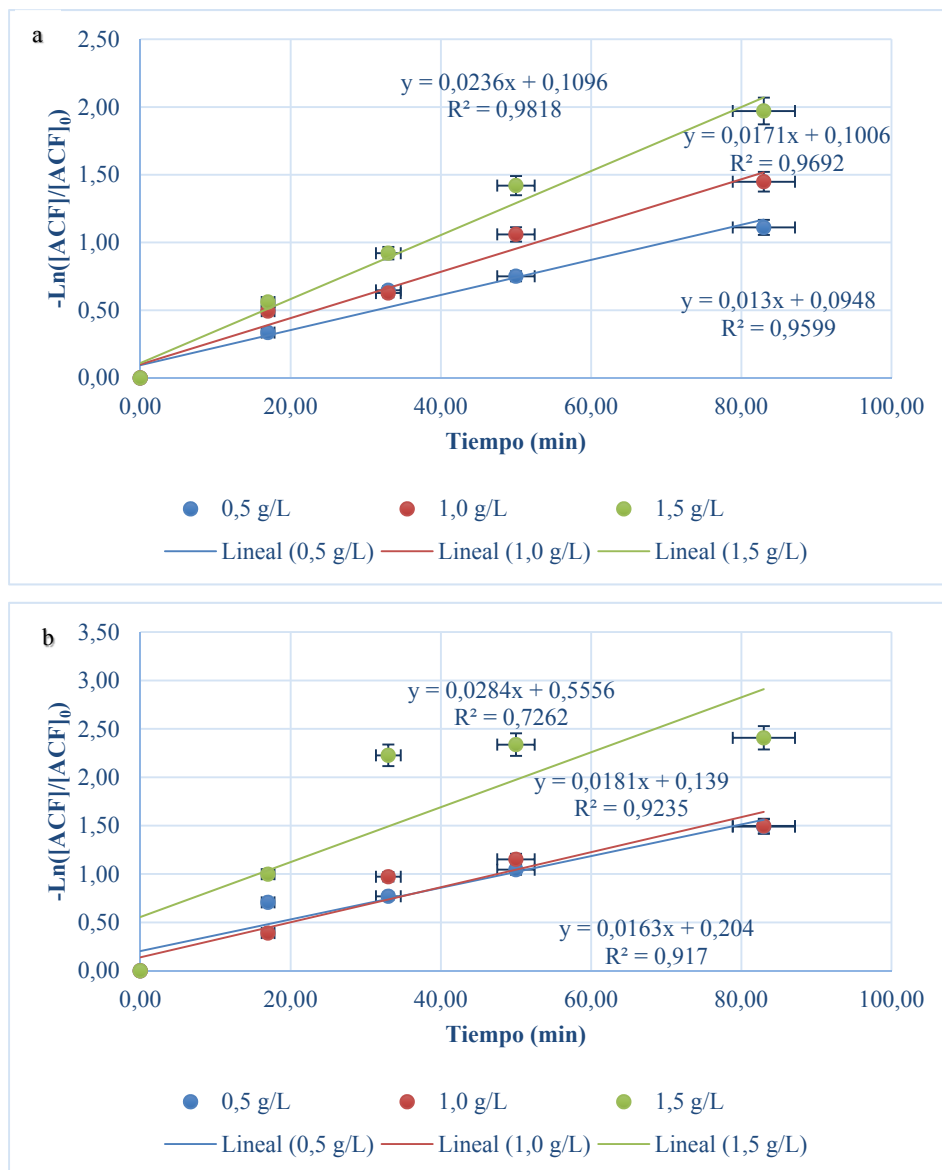


Figura 72 Cinética de degradación de ACF con EC1 bajo radiación solar artificial (a) y natural (b): Ajuste al modelo de pseudo-primer orden y efecto de la carga catalítica (0,5-1,5 g/L).

En conclusión, esta investigación logró cumplir con su objetivo principal: evaluar la efectividad de espumas cerámicas formuladas a partir de sílice biogénica y nanopartículas dióxido de titanio dopado superficialmente con cobre para reducir el nivel de un contaminante emergente de origen farmacéutico mediante un proceso de degradación fotocatalítica activado por radiación en el espectro visible. Se desarrolló un material innovador utilizando como materia prima renovable las cascarillas de arroz. Este material, activado mediante radiación visible, permite aprovechar al

máximo la luz solar natural. Además, este proceso se llevó a cabo mediante un enfoque ecoamigable que se alinea con los principios de la economía circular. Como resultado, se logró aumentar la biodegradabilidad de compuestos farmacéuticos, como el acetaminofén, en más del 90%, transformándolos en compuestos de cadena corta, como los ácidos carboxílicos (Figura 73).

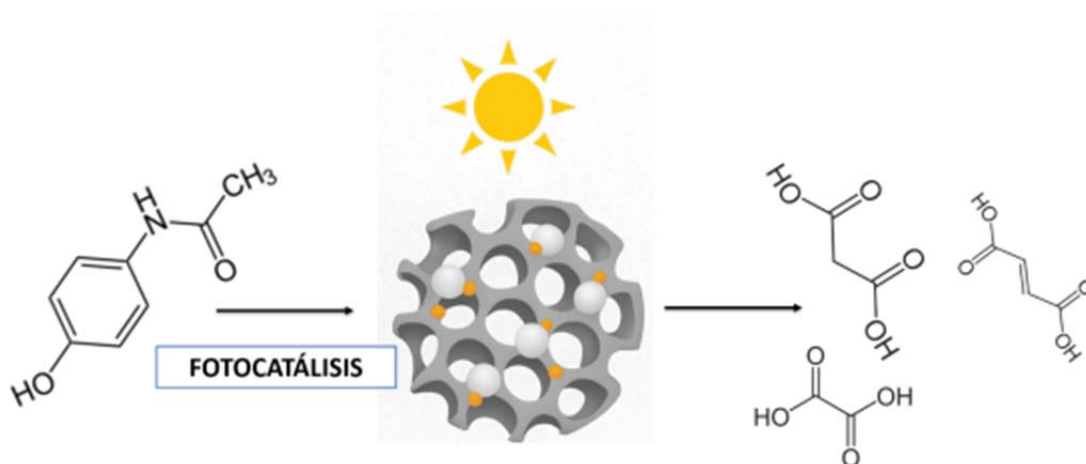


Figura 73 Ilustración del proceso fotocatalítico de las espumas cerámicas en la degradación de ACF con radiación solar.

CONCLUSIONES

1. Nanopartículas de TiO₂ modificadas con cobre

Se logró la síntesis exitosa de nanopartículas de TiO₂ y Cu-TiO₂ (0,1%, 0,5% y 1,0%) mediante molienda mecánica e impregnación húmeda. Las muestras presentaron diámetros hidrodinámicos entre 16 y 19 nm y la presencia de cobre en estado de oxidación +2 (CuO) fue confirmada por XPS. Además, la modificación de cobre produjo una reducción significativa en el *bandgap*, pasando de 3,16 eV en TiO₂ puro a 2,84 eV en el material modificado con 1% de Cu, lo que favorece la absorción de radiación visible.

2. Formulación de espumas cerámicas fotocatalíticas

Se formularon exitosamente espumas cerámicas a partir de NP TiO₂, NP Cu-TiO₂ y sílice biogénica (proveniente de cascarilla de arroz). La macroestructura se obtuvo mediante la incorporación de CO₂ y un proceso de secado a baja temperatura (80 °C), logrando una red porosa e interconectada.

3. Caracterización de las espumas

Los análisis de MEB evidenciaron una morfología rugosa formada por redes de aglomerados y poros irregulares, mientras que FTIR confirmó la formación de estructuras de sílice (SiO₂) en la matriz. Estos resultados muestran la integración exitosa de las nanopartículas en la espuma y la preservación de una red porosa funcional.

4. Actividad fotocatalítica

Las espumas cerámicas que contenía NP TiO₂ modificadas con 1% de Cu y una carga de 1,5 g/L lograron degradar más del 90% del contaminante emergente acetaminofén (ACF). Asimismo, se comprobó que la radiación solar natural potencia el proceso fotocatalítico, reduciendo la necesidad de recurrir a fuentes de irradiación artificial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abidi, N. (2021). *FTIR Microspectroscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-84426-4>
- Acevedo, R., Severiche, C., & Jaimes, J. (2017). Efectos tóxicos del paracetamol en la salud humana y el ambiente. In *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* (Vol. 8, Issue 1, pp. 139–149).
- Adamu, A., Isaacs, M., Boodhoo, K., & Abegão, F. R. (2023). Investigation of Cu/TiO₂ synthesis methods and conditions for CO₂ photocatalytic reduction via conversion of bicarbonate/carbonate to formate. *Journal of CO₂ Utilization*, 70(January), 102428. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102428>
- Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer. (1990). IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans. In No. 50. *Pharmaceutical Drugs. Paracetamol (Acetaminophen)*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK526213/>
- Aguilar, C., De la Cruz, A., Montalvo, C., Ruiz, A., Oros, S., Figueroa, S., Abatal, M., Anguebes, F., & Córdova, V. (2022). Effect of kinetics on the photocatalytic degradation of acetaminophen and the distribution of major intermediate with anatase-Ag synthesized by sol gel under visible irradiation. *Frontiers in Environmental Science*, 10(October), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.943776>
- Ahmad, H., Uhlig, H., Münster, T., Kloess, G., Einicke, W., Gläser, R., & Enke, D. (2014). Biogenic silica from rice husk ashf-sustainable sources for the synthesis of value added silica. *Chemical Engineering Transactions*, 37(May 2014), 667–672. <https://doi.org/10.3303/CET1437112>
- Ahmad, J., Siddiqui, M., Akhtar, M., Alhadlaq, H., Alshamsan, A., Khan, S., Wahab, R., Al-Khedhairy, A., Al-Salim, A., Musarrat, J., Saquib, Q., Fareed, M., & Ahamed, M. (2018). Copper doping enhanced the oxidative stress-mediated cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles in A549 cells. *Human & Experimental Toxicology*, 37(5), 496–507. <https://doi.org/10.1177/0960327117714040>
- Ahmed, L., & Omer, R. (2020). Computational Study on Paracetamol Drug Lana. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 3(1), 9–13. <https://dergipark.org.tr/jphcfum>
- Akron, U. of. (2010). *Titanium dioxide*. University of Akron. <http://web.archive.org/web/20101121035554/http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/8000/7731.html>
- Akshay, V., Arun, B., Dash, S., Patra, A., Mandal, G., Mutta, G., Chanda, A., & Vasundhara, M. (2018). Defect mediated mechanism in undoped, Cu and Zn-doped TiO₂ nanocrystals for tailoring the band gap and magnetic properties. *RSC Advances*, 8(73), 41994–42008. <https://doi.org/10.1039/C8RA07287F>
- Al-Kaf, A., Khalid, N., Yusuf, Q., & Edrees, W. (2017). Occurrence of Paracetamol in Aquatic Environments and Transformation by Microorganisms: A Review Methicillin-resistant

- Staphylococcus aureus View project Isolation and Identification of a New Fungal Species Degrading Paracetamol Isolated from Yemeni Envir. *Chronicles of Pharmaceutical Science*, 1.6(December), 341–355. <https://www.researchgate.net/publication/322041109>
- Ali Makki, F., Ali El Hajj, M., Mohamed, M., Tabatabai-Yazdi, F.-S., & Ebrahimian, A. (2020). Kinetic evaluation of photocatalytic degradation of food colorant E 131 VF by copper doped TiO₂ nanophotocatalysts prepared at different calcination temperatures. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100981. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100981>
- Ali, Z., Shah, A., Ali, Z., & Mahmood, A. (2020). Influence of Cu modified surface states by sol gel Technique on Photocatalytic Activity of Titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics*, 249(March), 123169. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123169>
- Alshatwi, A., Athinarayanan, J., & Periasamy, V. (2015). Biocompatibility assessment of rice husk-derived biogenic silica nanoparticles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.005>
- Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2015). QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. *Journal of Applied Crystallography*, 48(2), 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>
- Altomare, A., Cuocci, C., Giacobozzo, C., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2008). QUALX : a computer program for qualitative analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 41(4), 815–817. <https://doi.org/10.1107/S0021889808016956>
- Alvarado, O., Natividad, R., Ramírez, J., Orozco, J., Hernandez, J., & Ramírez, A. (2021). Kinetic modelling of paracetamol degradation by photocatalysis: Incorporating the competition for photons by the organic molecule and the photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 412(October 2020), 113252. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113252>
- Alves, G., Capdevilla, D., & Vera, J. (2020). Riesgos Del Consumo Del Acetaminofeno (Paracetamol). *AcademicDisclosure*, 1(2), 124–133. <https://revistascientificas.una.py/ojs/index.php/rfenob/article/view/1381>
- Alyosef, H., Eilert, A., Welscher, J., Ibrahim, S., Denecke, R., Schwieger, W., & Enke, D. (2013). Characterization of Biogenic Silica Generated by Thermo Chemical Treatment of Rice Husk. *Particulate Science and Technology*, 31(5), 524–532. <https://doi.org/10.1080/02726351.2013.782931>
- Ameer, B. (1977). Acetaminophen. *Annals of Internal Medicine*, 87(2), 202. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-87-2-202>
- Ángeles, L., Singh, R., Vikesland, P., & Agaa, D. (2021). Increased coverage and high confidence in suspect screening of emerging contaminants in global environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125369>
- Anovitz, L., & Cole, D. (2015). Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures.

Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 80(1), 61–164.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.04>

- Asmin, L. O., & Isa, L. (2020). SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL NANOCOMPOSITE TITANIUM DIOXIDE COPPER-DOPED USING THE IMPREGNATION METHOD. *Spektra: Jurnal Fisika Dan Aplikasinya*, 5(1), 21–30. <https://doi.org/10.21009/SPEKTRA.051.03>
- Ávila, M., Gavrielides, S., Luo, X., Ojoajogwu, A., Tan, J., Luévano, E., Torres, L., & Maroto, M. (2021). Comparative study of CO₂ photoreduction using different conformations of CuO photocatalyst: Powder, coating on mesh and thin film. *Journal of CO₂ Utilization*, 50(March), 101588. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101588>
- Ávila, M., Lara, T., Longoria, F., Elguezabal, A., Martínez de la Cruz, A., Garza, M. A., & Bonilla, J. (2022). Photodegradation of Air and Water Contaminants Using 3D-Printed TiO₂ Nanoparticle Scaffolds. *ACS Applied Nano Materials*, 5(8), 11437–11446. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c02498>
- Ayuningtyas, M., Watcharamaisakul, S., & Junpirom, S. (2021). IMMOBILIZATION OF TiO₂/SiO₂/GSS COMPOSITE PHOTOCATALYST ONTO SUPPORTING MATERIALS BY DIPPING METHOD AND EFFECTIVENESS ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY. *Suranaree J. Sci. Technol*, 29(2), 1–7.
- Aziz, S., Javed, R., Nowak, A., Liaqat, S., Khan, Z. U. H., Ahmad, N., Dulski, M., Matus, K., Ahmad, P., & Muhammad, N. (2023). Effects of TiO₂, Ag-TiO₂, and Cu-TiO₂ nanoparticles on mechanical and anticariogenic properties of conventional pit and fissure sealants. *OpenNano*, 14(September), 100185. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2023.100185>
- Bakar, R., Yahya, R., & Gan, S. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*, 19, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>
- Bansal, J., Swami, S., Tabassum, R., Sharma, S., & Hafiz, A. (2022). Encapsulation of Cu-doped TiO₂ nanocomposites with the understanding of weak photocatalytic properties for sunscreen applications. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(3), 364–374. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1841653>
- Beidaghy, H., Zeng, T., Hartmann, I., Enke, D., Schliermann, T., Lenz, V., & Bidabadi, M. (2019). Generation of High Quality Biogenic Silica by Combustion of Rice Husk and Rice Straw Combined with Pre- and Post-Treatment Strategies—A Review. *Applied Sciences*, 9(6), 1083. <https://doi.org/10.3390/app9061083>
- Betancur, P., Hernández, V., & Buitrago, R. (2016). Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Revista Cubana de Investigaciones Biomédicas*, 35(4), 387–402.
- Borio, V., Vinha, R., Nicolau, R., De Oliveira, H., De Lima, C., & Silveira, L. (2012). Quantitative Evaluation of Acetaminophen in Oral Solutions by Dispersive Raman Spectroscopy for Quality Control. *Spectroscopy: An International Journal*, 27(4), 215–228. <https://doi.org/10.1155/2012/108041>

- Bradbury, S., & Evennett, P. (2020). *Contrast Techniques in Light Microscopy*. Garland Science. <https://doi.org/10.1201/9781003076834>
- Briggs, D., Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. C. (2005). Atomic Layer Deposition of Thin Films for Silicon Photoelectrode Protection During Solar Water Splitting. In *Handbook of Adhesion* (pp. 621–622). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>
- Byrne, C., Moran, L., Hermosilla, D., Merayo, N., Blanco, Á., Rhatigan, S., Hinder, S., Ganguly, P., Nolan, M., & Pillai, S. C. (2019). Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO₂ photocatalysts: Theory and experiments. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246(September 2018), 266–276. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.058>
- Cailletaud, J., De Bleye, C., Dumont, E., Sacré, P. Y., Netchacovitch, L., Gut, Y., Boiret, M., Ginot, Y. M., Hubert, P., & Ziemons, E. (2018). Critical review of surface-enhanced Raman spectroscopy applications in the pharmaceutical field. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 147, 458–472. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.06.056>
- Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia.
- CAS REGISTRY®. (2023). *The CAS substance collection*. American Chemical Society. <https://www.cas.org/cas-data/cas-registry>
- Cassano, A., & Alfano, O. (2000). Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*, 58(2–3), 167–197. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00251-0)
- Castañeda, M., Martínez, V., Almazán, P. T., Linares, I., Santoyo, F., & Vázquez, G. (2019). Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380(October 2018), 111834. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.045>
- Castilla, D., Machuca, F., Bustillo, C., & Colina, J. (2018). Photocatalytic Degradation of Commercial Acetaminophen: Evaluation, Modeling, and Scaling-Up of Photoreactors. *Catalysts*, 8(5), 179. <https://doi.org/10.3390/catal8050179>
- Castillo, J., Arcuri, M., Vargas, V., & Piscitelli, V. (2022). Synthesis of nanocomposites SiO₂@Co₃O₄, SiO₂@ZnO, and SiO₂@CuO from rice husks: spectroscopy and optical properties. *Applied Physics A*, 128(2), 107. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05247-5>
- Castillo, J., Vargas, V., Macero, D., Le Beulze, A., Ruiz, W., & Bouyssiére, B. (2021). One-step synthesis of SiO₂ α-Fe₂O₃ / Fe₃O₄ composite nanoparticles with magnetic properties from rice husks. *Physica B: Condensed Matter*, 605(September 2020), 412799. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412799>
- Centeno, G. (2021). Fotocatálisis solar: una tecnología prometedora para el tratamiento de materia orgánica y desinfección de aguas. *Ciencia En Revolución*, 7, 73–86. <https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.5722065>
- Chekir, N., Tassalit, D., Benhabiles, O., Sahraoui, N., & Mellal, M. (2020). Effective removal of

- paracetamol in compound parabolic collectors and fixed bed reactors under natural sunlight. *Water Science and Technology*, 82(11), 2460–2471. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.511>
- Chen, L., Yang, S., Zhang, Q., Zhu, J., & Zhao, P. (2021). Rational design of {0 0 1}-faceted TiO₂ nanosheet arrays/graphene foam with superior charge transfer interfaces for efficient photocatalytic degradation of toxic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 265(February), 118444. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118444>
- Chino, M., González, L., & Luga, C. (2020). Oxidación avanzada de Paracetamol mediante irradiación ultrasónica y estudio teórico del mecanismo de degradación. *Universidad Autónoma Metropolitana Revista Tediq*, 6(6), 94–99.
- Choudhury, B., Choudhury, A., & Borah, D. (2015). Interplay of dopants and defects in making Cu doped TiO₂ nanoparticle a ferromagnetic semiconductor. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.199>
- Choudhury, B., Dey, M., & Choudhury, A. (2013). Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *International Nano Letters*, 3(1), 25. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25>
- Clarizia, L., Vitiello, G., Pallotti, D., Silvestri, B., Nadagouda, M., Lettieri, S., Luciani, G., Andreozzi, R., Maddalena, P., & Marotta, R. (2017). Effect of surface properties of copper-modified commercial titanium dioxide photocatalysts on hydrogen production through photoreforming of alcohols. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(47), 28349–28362. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.093>
- D'Antò, V., Rongo, R., Ametrano, G., Spagnuolo, G., Manzo, P., Martina, R., Paduano, S., & Valletta, R. (2012). Evaluation of surface roughness of orthodontic wires by means of atomic force microscopy. *The Angle Orthodontist*, 82(5), 922–928. <https://doi.org/10.2319/100211-620.1>
- Dalmázio, I., Alves, T., & Augusti, R. (2008). An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium: product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(1), 81–88. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000100013>
- Das, R., & Agrawal, Y. (2011). Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57(2), 163–176. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.08.003>
- De Bleye, C., Dumont, E., Rozet, E., Sacré, P. Y., Chavez, P. F., Netchacovitch, L., Piel, G., Hubert, P., & Ziemons, E. (2013). Determination of 4-aminophenol in a pharmaceutical formulation using surface enhanced Raman scattering: From development to method validation. *Talanta*, 116, 899–905. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.084>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Dorraj, M., Alizadeh, M., Sairi, N., Basirun, W., Goh, B., Woi, P., & Alias, Y. (2017). Enhanced visible light photocatalytic activity of copper-doped titanium oxide–zinc oxide heterojunction

- for methyl orange degradation. *Applied Surface Science*, 414, 251–261. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.045>
- Du, J., Zhao, G., Shi, Y., HaoYang, Li, Y., Zhu, G., Mao, Y., Sa, R., & Wang, W. (2013). A facile method for synthesis of N-doped TiO₂ nanooctahedra, nanoparticles, and nanospheres and enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 273, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.032>
- Elatmani, K., Oujji, N., Plantara, G., Goetz, V., & Ichou, I. (2018). 3D Photocatalytic media for decontamination of water from pesticides. *Materials Research Bulletin*, 101(2010), 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.042>
- Espiga, L. (2018). Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción [Universidad Politécnica de Catalunya]. In *Universidad Politecnica de Catalunya*. <https://www.redalyc.org/pdf/115/11502906.pdf>
- Falke, S., & Betzel, C. (2019). Dynamic Light Scattering (DLS). In *Principles, perspectives, applications to biological samples* (pp. 173–193). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9_6
- Faraldo, M. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, 41, 9–11.
- Fernández, M., Matos, J., Montaña, R., Poon, P., Lanfredi, S., Praxedes, F., Hernández, J., Calvino, J., Rodríguez, E., Rodríguez, E., & Ania, C. (2019). Sunlight photoactivity of rice husks-derived biogenic silica. *Catalysis Today*, 328(December), 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.008>
- Ferner, R., Dear, J., & Bateman, N. (2011). Management of paracetamol poisoning. *BMJ*, 342(apr19 2), d2218–d2218. <https://doi.org/10.1136/bmj.d2218>
- Frank, S., & Bard, A. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 303–304. <https://doi.org/10.1021/ja00443a081>
- Fuentes, K. M., Betancourt, P., Marrero, S., & García, S. (2017). Photocatalytic degradation of phenol using doped titania supported on photonic SiO₂ spheres. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(1), 403–415. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1097-3>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37–38.
- Galarza, G. (2022). *Manual de Usuario para el Microscopio de Fuerza Atómica*.
- Gopinath, K., Madhav, N., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 270(March), 110906. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110906>
- Guaraldo, T., Vakili, R., Wenk, J., & Mattia, D. (2023). Highly efficient ZnO photocatalytic foam reactors for micropollutant degradation. *Chemical Engineering Journal*, 455(September

2022), 140784. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140784>

- Guaraldo, T., Wenk, J., & Mattia, D. (2021). Photocatalytic ZnO Foams for Micropollutant Degradation. *Advanced Sustainable Systems*, 5(5), 2000208. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000208>
- Guerrero, S. (2017). *Síntesis y caracterización de materiales base óxido de zinc-óxido de cobre /dióxido de titanio*. Instituto Politécnico Nacional de México.
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50). <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>
- Hamad, H., Elsenety, M., Sadik, W., El-Demerdash, A., Nashed, A., Mostafa, A., & Elyamny, S. (2022). The superior photocatalytic performance and DFT insights of S-scheme CuO@TiO₂ heterojunction composites for simultaneous degradation of organics. *Scientific Reports*, 12(1), 2217. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05981-7>
- Handayani, L., Aprilia, S., Abdullah, Rahmawati, C., Mustafa, A., Aziz, I., & Azimi, E. (2021). Synthesis of Sodium Silicate from Rice Husk Ash as an Activator to Produce Epoxy-Geopolymer Cement. *Journal of Physics: Conference Series*, 1845(1), 012072. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1845/1/012072>
- Haryński, Ł., Olejnik, A., Grochowska, K., & Siuzdak, K. (2022). A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*, 127(April), 112205. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Hernández, J., García, R., García, L., & Cueto, Y. (2011). Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50(5), 245–252. <https://doi.org/10.3989/cyv.322011>
- Hoerudin, Setyawan, N., Suismono, Purwaningsih, H., & Apriliani, N. (2022). Morphology, Extraction Yield, and Properties of Biogenic Silica Nanoparticles from Indonesian Rice Husk as Influenced by Solvent Type and Aging Time. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1024(1), 012076. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1024/1/012076>
- Hosseini, M., & Shourijeh, M. (2018). Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of transition metal-doped TiO₂ nanostructures. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 11(4), 209–220.
- Hunge, Y. (2018). Basics and advanced developments in photocatalysis – a review (Mini review). *International Journal of Hydrology*, 2(4), 539–540. <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00122>
- Hunge, Y., Yadav, A., & Mohite, B. (2020). Basics of Photocatalysis and Different Strategy for

- Enhancing the Photocatalytic Efficiency. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 13(2), 265–268. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.265.268>
- Igwegbe, C., Aniagor, C., Oba, S., Yap, P.-S., Iwuchukwu, F., Liu, T., Costa de Souza, E., & Ighalo, J. (2021). Environmental protection by the adsorptive elimination of acetaminophen from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 104(xxxx), 117–135. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.015>
- Ipohorski, M., & Bozzano, P. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53.
- Jadhav, S., Garud, H., Patil, A., Patil, G., Patil, C., Dongale, T., & Patil, P. (2019). Recent advancements in silica nanoparticles based technologies for removal of dyes from water. *Colloid and Interface Science Communications*, 30, 100181. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100181>
- Jamkhande, P., Ghule, N., Bamer, A., & Kalaskar, M. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53(July), 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Javier, R. (2006). *Técnicas de estudio de la porosidad*.
- Johnson, D., Oatley, D., & Hilal, N. (2017). Atomic Force Microscopy (AFM). In *Membrane Characterization* (pp. 115–144). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00007-3>
- José, M. I., & Becerril, E. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria UNAM*, 10(8). <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm%0AContaminantes>
- Karlsruhe, F. (2023). *STN International*. Regulated Chemicals Listing. <https://www.stn-international.com/database-summary-sheets/chemlist>
- Kaur, R., Kaur, A., Kaur, R., Singh, S., Bhatti, M., Umar, A., Baskoutas, S., & Kansal, S. (2021). Cu-BTC metal organic framework (MOF) derived Cu-doped TiO₂ nanoparticles and their use as visible light active photocatalyst for the decomposition of ofloxacin (OFX) antibiotic and antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 32(5), 1350–1361. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.02.037>
- Kaur, T., Pal Singh, G., Kaur, G., Kaur, S., & Kaur Gill, P. (2016). Synthesis of biogenic silicon/silica (Si/SiO₂) nanocomposites from rice husks and wheat bran through various microorganisms. *Materials Research Express*, 3(8), 085026. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/8/085026>
- Khraisheh, M., Wu, L., Al-muhtaseb, A., Albadarin, A., & Walker, G. (2012). Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 213, 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.108>
- Kim, Y., Choi, K., Jung, J., Park, S., Kim, P.-G., & Park, J. (2007). Aquatic toxicity of

- acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International*, 33(3), 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
- Larkin, P. J. (2018). *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00806-1>
- Leong, C. Y., Teh, H. L., Chen, M. C., & Lee, S. L. (2022). Effect of Synthesis Methods on Properties of Copper Oxide Doped Titanium Dioxide Photocatalyst in Dye Photodegradation of Rhodamine B. *Science and Technology Indonesia*, 7(1), 91–97. <https://doi.org/10.26554/sti.2022.7.1.91-97>
- Li, R., Li, T., & Zhou, Q. (2020). Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review. *Catalysts*, 10(7), 804. <https://doi.org/10.3390/catal10070804>
- Li, T., Shen, Z., Shu, Y., Li, X., Jiang, C., & Chen, W. (2019). Facet-dependent evolution of surface defects in anatase TiO₂ by thermal treatment: Implications for environmental applications of photocatalysis. *Environmental Science: Nano*, 6, 1740–1753. <https://doi.org/10.1039/c9en00264b>
- Lim, Y. P., & Lim, Y. C. (2019). Synthesis of Hybrid Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst for Dye Removal. *Key Engineering Materials*, 797, 84–91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.797.84>
- Lin, C., & Yang, W. (2014). Ordered mesostructured Cu-doped TiO₂ spheres as active visible-light-driven photocatalysts for degradation of paracetamol. *Chemical Engineering Journal*, 237, 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.027>
- Lin, J. C., Sopajaree, K., Jitjanesuwan, T., & Lu, M. (2018). Application of visible light on copper-doped titanium dioxide catalyzing degradation of chlorophenols. *Separation and Purification Technology*, 191(June 2017), 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.027>
- Liu, H., Zou, M., Viliam Hakala, B., Sefiu Abolaji, R., & Yang, M. (2017). Synthesis, characterization of Cu, N co-doped TiO₂ microspheres with enhanced photocatalytic activities. *Advanced Material Science*, 2(1), 1–7. <https://doi.org/10.15761/AMS.1000114>
- Liu, J., Yang, J., Zhang, J., Chen, H., & Kang, S. (2023). Highly porous and mechanically robust Al₂O₃-based foams with self-wrinkled and rough aperture surfaces via binary colloidal self-assembly of nanoparticle/gelation network. *Ceramics International*, 49(9), 13823–13828. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.261>
- Liu, L.-X., Li, X., Cai, Y., Du, H., Liu, F., Zhang, J.-R., Fu, J., & Zhu, W. (2022). Hierarchical S-modified Cu porous nanoflakes for efficient CO₂ electroreduction to formate. *Nanoscale*, 14(37), 13679–13688. <https://doi.org/10.1039/D2NR03433F>
- Long, T., Xu, Y., Lv, X., Ran, J., Yang, S., & Xu, L. (2018). Fabrication of the annular photocatalytic reactor using large-sized freestanding titania-silica monolithic aerogel as the catalyst for degradation of glyphosate. *Materials & Design*, 159, 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.047>

- Low, I.-M., Albetran, H., De la Prida, V., & Yam, F. (2021). Nanostructured Titanium Dioxide in Photocatalysis. In *Jurnal Penelitian Pendidikan Guru Sekolah Dasar* (Vol. 6, Issue August). Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd. www.jennystanford.com
- Lukasz, H., Adrian, O., Katarzyna, G., & Katarzyna, S. (2022). A facile method for Tauc exponent and corresponding electronic transitions determination in semiconductors directly from UV–Vis spectroscopy data. *Optical Materials*, *127*, 112205. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112205>
- Luyten, J., Mullens, S., Coymans, J., De Wilde, A., Thijs, I., & Kemps, R. (2009). Different methods to synthesize ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*, *29*(5), 829–832. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.039>
- M’Arimi, M., Mecha, C., Kiprop, A., & Ramkat, R. (2020). Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *121*, 109669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>
- Madhusudan, K., Gopal, C., & Manorama, S. (2001). Preparation, characterization, and spectral studies on nanocrystalline anatase TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, *158*(2), 180–186. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9090>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *9*(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Maliki, S., Rosnelly, C., Adisalamun, A., Husin, H., & Bilqis, N. (2019). Removal of Fe (II) in groundwater using rice husk-sourced biosorbent in continuous column adsorption. *Journal of Physics: Conference Series*, *1402*(5), 055007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1402/5/055007>
- Mamedov, S. (2020). Characterization of TiO₂ Nanopowders by Raman Spectroscopy. *Spectroscopy Solutions for Materials Analysis*, *35*(June), 41–49. <https://www.spectroscopyonline.com/view/characterization-tio2-nanopowders-raman-spectroscopy>
- Manga, I., Rao, S., Lakshmi, D., Chandra, R., Padmaja, S., & Divya, G. (2019). Poly 3-Thenoic acid sensitized, Copper doped anatase/brookite TiO₂ nanohybrids for enhanced photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(4), 103211. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103211>
- Marceau, E., Carrier, X., & Che, M. (2009). Impregnation and Drying. In *Synthesis of Solid Catalysts* (pp. 59–82). <https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch4>
- Martín, M., Fernández, C., González, Ó., Susial, P., & Doña, J. (2022). Open-Cell Ceramic Foams Covered with Tio₂ for the Photocatalytic Treatment of Agro-Industrial Wastewaters Containing Imazalil at Semi-Pilot Scale. *SSRN Electronic Journal*, *25*, 1–35. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4140187>
- Mathew, S., Ganguly, P., Rhatigan, S., Kumaravel, V., Byrne, C., Hinder, S., Bartlett, J., Nolan, M., & Pillai, S. (2018). Cu-Doped TiO₂: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial

- activity. *Applied Sciences MDPI*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/app8112067>
- Meredith, T., & Goulding, R. (1980). Paracetamol. *Postgraduate Medical Journal*, 56(657), 459–473. <https://doi.org/10.1136/pgmj.56.657.459>
- Milquez, H., & Montagut, J. (2023). Impacto de los contaminantes emergentes en el entorno acuático y los tratamientos para el control y remoción en los cuerpos hídricos. Revisión literaria. *Ingeniería y Competitividad*, 25(3). <https://doi.org/10.25100/iyv.v25i3.12551>
- Mitre, D. (2018). *Síntesis y caracterización de películas de Cu-TiO₂ para su aplicación en fotocatalisis*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Moctezuma, E., Leyva, E., Aguilar, C., Luna, R., & Montalvo, C. (2012). Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 243, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>
- Mogal, S., Mishra, M., Gandhi, V., & Tayade, R. (2012). Metal Doped Titanium Dioxide: Synthesis and Effect of Metal Ions on Physico-Chemical and Photocatalytic Properties. *Materials Science Forum*, 734, 364–378. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.364>
- Mojica, E., Zapata, J., Vedad, J., Desamero, R., & Dai, Z. (2018). Analysis of over-the-counter drugs using Raman spectroscopy. *ACS Symposium Series*, 1305, 69–91. <https://doi.org/10.1021/bk-2018-1305.ch005>
- Monai, M., Montini, T., & Fornasiero, P. (2017). Brookite: Nothing New under the Sun? *Catalysts*, 7(10), 304. <https://doi.org/10.3390/catal7100304>
- Monchot, P., Coquelin, L., Guerroudj, K., Feltin, N., Delvallée, A., Crouzier, L., & Fischer, N. (2021). Deep Learning Based Instance Segmentation of Titanium Dioxide Particles in the Form of Agglomerates in Scanning Electron Microscopy. *Nanomaterials*, 11(4), 968. <https://doi.org/10.3390/nano11040968>
- Monserrat, C. (2020). *Remoción de diclofenaco y paracetamol por procesos de oxidación avanzada*. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Moongraksathum, B., Shang, J.-Y., & Chen, Y.-W. (2018). Photocatalytic Antibacterial Effectiveness of Cu-Doped TiO₂ Thin Film Prepared via the Peroxo Sol-Gel Method. *Catalysts*, 8(9), 352. <https://doi.org/10.3390/catal8090352>
- Morin, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Teixeira, M., Picos, L., Moreno, J., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2021). Emerging Contaminants: Analysis, Aquatic Compartments and Water Pollution. In C. Springer (Ed.), *Contaminantes emergentes vol. 1* (pp. 1–111). https://doi.org/10.1007/978-3-030-69079-3_1
- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de Dioxido de Titanio obtenidas por el método sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7. https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf

- Naciones Unidas. (2015). Objetivo 6. Agua Limpia Y Saneamiento: Por Que Es Importante. In *Sustainable development goals* (pp. 1–2). shorturl.at/cdry4
- Neamen, D. (2003). *Semiconductors Physics and Devices* (Fourth Edi). McGraw-Hill.
- Nevárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances En Química*, *12*, 45–59.
- Noria, L. A. (2021). *Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier*. Noria Corporation. <https://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/>
- NORMAN, R. (2023a). *Base de datos de sustancias NORMAN*. Paracetamol. <https://www.norman-network.com/nds/susdat/susdatSearchShow.php>
- NORMAN, R. (2023b). *Emerging environmental substances*. NORMAN Network. <https://www.norman-network.net/?q=Home>
- Ochuma, I., Osibo, O., Fishwick, R., Pollington, S., Wagland, A., Wood, J., & Winterbottom, M. (2007). Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification. *Catalysis Today*, *128*(1-2 SPEC. ISS.), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.015>
- Ouzzine, M. (2014). Nanoparticulas de TiO₂ para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración [Universidad de Alicante]. In *Universidad de Alicante*. www.eltallerdigital.com
- Özcan, M., Birol, B., & Kaya, F. (2021). Investigation of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle coating on fly ash and red mud based porous ceramic substrate. *Ceramics International*, *47*(17), 24270–24280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.138>
- Pava, B., Vargas, X., & Díaz, C. (2018). Physicochemical study of adsorption and photodegradation processes of methylene blue on copper-doped TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *360*, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.022>
- Pedroza, G. (2016). *Evaluación de la actividad fotocatalítica y toxicológica de materiales nanoestructurados de dióxido de titanio dopado con cobre*. Universidad Autonoma de Aguascalientes.
- Pedroza, G., Medina, I., Lozano, J., & Rodil, S. (2018). Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO₂ nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents. *Catalysis Today*, *341*, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.017>
- Peña, C., Ulloa, S., Mora, K., Helena, R., Lopez, E., Alvarez, J., & Rodriguez, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, *237*(February), 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Peng, H., Fan, Z., Evans, J., & Busfield, J. (2000). Microstructure of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*, *20*(7), 807–813. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00229-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00229-0)
- Pereira, J., Castillo, J., & Labrador, H. (2023). Evaluación de las propiedades tribológicas y la

- viscosidad de un lubricante basado en un nanofluido de sílice (SiO₂) Evaluation of the tribological properties and the viscosity of a lubricant based on a silica nanofluid (SiO₂). *Revista Ciencia e Ingeniería*, 44(December 2022), 79–88.
- Pino, D. (2018). *Determinación de fármacos en agua residual hospitalaria y aplicación del proceso de fotocatalisis heterogénea solar para su degradación*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Pino, D., Hinojosa, L., Guzmán, J. L., Murillo, J. C., & Hernández, A. (2022). Solar Photocatalysis for Degradation of Pharmaceuticals in Hospital Wastewater: Influence of the Type of Catalyst, Aqueous Matrix, and Toxicity Evaluation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(1), 14. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05484-7>
- Plesch, G., Gorbár, M., Vogt, U., Jesenák, K., & Vargová, M. (2009). Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO₂ for photocatalytic applications. *Materials Letters*, 63(3–4), 461–463. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.008>
- Plesch, G., Vargová, M., Vogt, U., Gorbár, M., & Jesenák, K. (2012). Zr doped anatase supported reticulated ceramic foams for photocatalytic water purification. *Materials Research Bulletin*, 47(7), 1680–1686. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.057>
- Poddar, K., Sarkar, D., Chakraborty, D., Patil, P., Maity, S., & Sarkar, A. (2022). Paracetamol biodegradation by Pseudomonas strain PrS10 isolated from pharmaceutical effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 175, 105490. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2022.105490>
- Porrang, S., Rahemi, N., Davaran, S., Mahdavi, M., & Hassanzadeh, B. (2021). Preparation and in-vitro evaluation of mesoporous biogenic silica nanoparticles obtained from rice and wheat husk as a biocompatible carrier for anti-cancer drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 163(April), 105866. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.105866>
- Preda, S., Pandeale-Cușu, J., Petrescu, S., Ciobanu, E., Petcu, G., Culiță, D., Apostol, N., Costescu, R., Raut, I., Constantin, M., & Predoană, L. (2022). Photocatalytic and Antibacterial Properties of Doped TiO₂ Nanopowders Synthesized by Sol–Gel Method. *Gels*, 8(10), 673. <https://doi.org/10.3390/gels8100673>
- Prempeh, C., Formann, S., Schliermann, T., Dizaji, H., & Nelles, M. (2021). Extraction and Characterization of Biogenic Silica Obtained from Selected Agro-Waste in Africa. *Applied Sciences*, 11(21), 10363. <https://doi.org/10.3390/app112110363>
- Pusceddu, F., Guimarães, M., Souza, L., Cortez, F., Pereira, C., Choueri, R., & Cesar, A. (2022). Biological effects of the antihypertensive losartan under different ocean acidification scenarios. *Environmental Pollution*, 292, 118329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118329>
- Qiu, S., Xu, S., Ma, F., & Yang, J. (2011). The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO₂ with ceramic foam as catalyst carriers. *Powder Technology*, 210(2), 83–86. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.12.032>
- Raheem, S., Sattar, J., & Al-Jubori, S. (2023). Characterization of Titanium dioxide (TiO₂)

Nanoparticles Biosynthesized using *Leuconostoc* spp. Isolated from Cow's Raw Milk. *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences: B. Life and Environmental Sciences*, 60(1), 133–142. [https://doi.org/10.53560/PPASB\(60-1\)823](https://doi.org/10.53560/PPASB(60-1)823)

- Raja, P., & Barron, A. (2022). *An Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*. LibreTexts Español. [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/01%3A_Análisis_Elemental/1.12%3A_Introducción_a_la_espectroscopia_de_rayos_X_dispersiva_de_energía](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Química_Analítica/Métodos_Físicos_en_Química_y_Nano_Ciencia_(Barron)/01%3A_Análisis_Elemental/1.12%3A_Introducción_a_la_espectroscopia_de_rayos_X_dispersiva_de_energía)
- Ramos, E., Hernández, L., Pérez, A., Madden, W., & Lubes, V. (2017). Formation study of the Copper(II) complexes with Picolinic and Dipicolinic Acids in 1.0 mol.dm⁻³ KNO₃ at 25 °C. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería de La Universidad Del Zulia*, 40(3), 179–184.
- Ran, M.-J., Wang, M., Hu, Z.-Y., Huang, Y.-F., Wang, L.-D., Wu, L., Yuan, M.-M., Zhang, J., Li, B., Van Tendeloo, G., Li, Y., & Su, B.-L. (2025). A hollow core-shell TiO₂/NiCo₂S₄ Z-Scheme heterojunction photocatalyst for efficient hydrogen evolution. *Journal of Materials Science & Technology*, 212, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.06.016>
- Raorane, D., Chavan, P., Pednekar, S., & Chaughule, R. (2017). Green and Rapid Synthesis of Copper-Doped TiO₂ Nanoparticles with Increased Photocatalytic Activity. *Advances in Chemical Science*, 6(0), 13. <https://doi.org/10.14355/sepacs.2017.06.002>
- Realpe, Á., Núñez, D., & Acevedo, M. (2017). Effect of Cu on optical properties of TiO₂ nanoparticles. *Contemporary Engineering Sciences*, 10(31), 1539–1549. <https://doi.org/10.12988/ces.2017.711182>
- Reddy, N., Sahare, P., Pal, U., Olive, S., Martinez, L., & Agarwal, V. (2020). Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance. *Chemical Engineering Journal*, 388(January), 124237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124237>
- Reichert, G., Hilgert, S., Fuchs, S., & Rodrigues, C. (2019). Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, 255, 113140. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113140>
- Rizamarhaiza, M., Ahmad, S., Rahman, H., & Taib, H. (2018). The Effect of Sintering Temperature on Silica Derived from Rice Husk Ash - Nickel Oxide (SiO₂-NiO) Foam Fabrication via Slurry Technique. *Journal of Physics: Conference Series*, 1082(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1082/1/012020>
- Rodríguez, M., & Barrera, C. (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. In *Publicaciones UAEM* (Primera ed, Vol. 1). Universidad Autónoma del Estado de México. <http://www.uaemex.mx>
- Rodríguez, Z. (2014). *Degradación fotocatalítica heterogénea en medio acuoso del compuesto cipermetrina presente en insecticidas*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016). Raman Spectroscopy , Review. *International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)*, 6(1), 2454–4698.

- Rotich, J., Mwamburi, M., Walter, N., Maghanga, C., Munyati, O., & Hatwaambo, S. (2020). Optical characterization of photocatalytic copper doped thin films of anodized titanium. *Materials Research Express*, 7(2), 025505. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e29>
- Sahu, M., & Biswas, P. (2011). Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 441. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-441>
- Sahu, M., Suttiponparnit, K., Suvachittanont, S., Charinpanitkul, T., & Biswas, P. (2011). Characterization of doped TiO₂ nanoparticle dispersions. *Chemical Engineering Science*, 66(15), 3482–3490. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.04.003>
- Serna, E., Botero, A., Martínez, D., Moncayo, A., Ibáñez, M., Hernández, F., & Torres, R. (2019). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349–360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.045>
- Setyawan, N., Hoerudin, & Wulanawati, A. (2019). Simple extraction of silica nanoparticles from rice husk using technical grade solvent: effect of volume and concentration. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 309(1), 012032. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/309/1/012032>
- Shafaei, D., Yang, S., Berlouis, L., & Minto, J. (2020). Multiscale pore structure analysis of nano titanium dioxide cement mortar composite. *Materials Today Communications*, 22(August 2019), 100779. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100779>
- Shard, A. G. (2020). X-ray photoelectron spectroscopy. In *Characterization of Nanoparticles* (pp. 349–371). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00019-5>
- Shende, C., Smith, W., Brouillette, C., & Farquharson, S. (2014). Drug Stability Analysis by Raman Spectroscopy. *Pharmaceutics*, 6(4), 651–662. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics6040651>
- Shi, Q., Qin, Z., Yu, C., Waheed, A., Xu, H., Gao, Y., Abroshan, H., & Li, G. (2020). Experimental and mechanistic understanding of photo-oxidation of methanol catalyzed by CuO/TiO₂-spindle nanocomposite: Oxygen vacancy engineering. *Nano Research*, 13(4), 939–946. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2719-7>
- Shrestha, D., Nayaju, T., Kandel, M. R., Pradhananga, R., Park, C., & Kim, C. (2023). Rice husk-derived mesoporous biogenic silica nanoparticles for gravity chromatography. *Heliyon*, 9(4), e15142. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15142>
- Siti, F., Risti, R., Dwi, A. H., & Asep, D. (2022). HOW TO CALCULATE CRYSTALLITE SIZE FROM X-RAY DIFFRACTION (XRD) USING SCHERRER METHOD. *ASEAN Journal of Science and Engineering*, 2(1), 65–76. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17509/xxxxt.vxix>
- Siwinska, K., Paukszta, D., Piasecki, A., & Jesionowski, T. (2014). Synthesis and physicochemical characteristics of titanium dioxide doped with selected metals. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50(1), 265–276. <https://doi.org/10.5277/ppmp140122>
- Soltani, N., Bahrami, A., Pech, M., & González, L. (2015). Review on the physicochemical

- treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 264, 899–935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>
- Sousa, A., & Nunes, B. (2021). Dangerous connections: biochemical and behavioral traits in *Daphnia magna* and *Daphnia longispina* exposed to ecologically relevant amounts of paracetamol. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(29), 38792–38808. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13200-5>
- Studart, A., Gonzenbach, U., Tervoort, E., & Gauckler, L. (2006). Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(6), 1771–1789. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044.x>
- Supiyani, Agusnar, H., Sugita, P., & Nainggolan, I. (2022). Preparation sodium silicate from rice husk to synthesize silica nanoparticles by sol-gel method for adsorption water in analysis of methamphetamine. *South African Journal of Chemical Engineering*, 40(November 2021), 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.02.001>
- Sze, S., & Lee, M. (2010). Physics of Semiconductor Devices. In S. Dan (Ed.), *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition* (3rd editio). JOHN WILEY Y SONS, INC. <https://doi.org/10.1002/9780470068328>
- Tang, L. (2018). CO₂ Microwave Hardened Sodium Silicate Sand Study and Mechanism Analysis for the Moisture Resistance. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 170(3), 032138. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/170/3/032138>
- Tenorio, R. (2020). *Degradación fotocatalítica de fármacos de un efluente hospitalario: identificación de los intermediarios y subproductos de reacción*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Thimsen, E., Biswas, S., Lo, C., & Biswas, P. (2009). Predicting the Band Structure of Mixed Transition Metal Oxides: Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5), 2014–2021. <https://doi.org/10.1021/jp807579h>
- Torres, A., Rodríguez, H., & Ayala, M. (2023). Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 26. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2023.590>
- Tosi, M., Ramos, A., Esposto, B., & Jafari, S. (2020). Dynamic light scattering (DLS) of nanoencapsulated food ingredients. In *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients* (pp. 191–211). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815667-4.00006-7>
- Trache, A., & Meininger, G. A. (2008). Atomic Force Microscopy (AFM). *Current Protocols in Microbiology*, 8(1), 1–17. <https://doi.org/10.1002/9780471729259.mc02c02s8>
- Trousil, V., Palarcik, J., Blazkova, Z., Korlnkova, J., Machalicky, O., & Cakl, J. (2018). Paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solutions by ozonation and photochemical processes. *Environment Protection Engineering*, 44(4), 159–175. <https://doi.org/10.5277/epe180411>
- Turkten, N., Cinar, Z., Tomruk, A., & Bekbolet, M. (2019). Copper-doped TiO₂ photocatalysts:

- application to drinking water by humic matter degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(36), 36096–36106. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04474-x>
- Tuzimski, T., & Sherma, J. (2015). *High Performance Liquid Chromatography in Pesticide Residue Analysis* (T. Tuzimski & J. Sherma (eds.); 1st Editio). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18481>
- Twiggs, M., & Richardson, J. (2002). Theory and Applications of Ceramic Foam Catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 80(2), 183–189. <https://doi.org/10.1205/026387602753501906>
- Ugarteburi, A. (2018). *Optimizacion de la reologia de componentes Fotocataliticos para aplicaciones avanzadas en elementos de fachada* [Universidad Politécnic de Catalunya]. <http://upcommons.upc.edu/tesis>
- Umar, A., Haque, M., Ansari, S., Seo, H.-K., Ibrahim, A., Alhamami, M., Algadi, H., & Ansari, Z. (2022). Label-Free Myoglobin Biosensor Based on Pure and Copper-Doped Titanium Dioxide Nanomaterials. *Biosensors*, 12(12), 1151. <https://doi.org/10.3390/bios12121151>
- USP. (2019). Acetaminofeno. Farmacopea de los Estados Unidos de América USP 42. In *Monografias USP* (Volumen 1, p. 45).
- Vaccari, M., Cremona, M., Orsi, D., Lorusso, V., Baraldi, A., Bosio, A., Pontiroli, D., Liggieri, L., Ravera, F., Santini, E., & Cristofolini, L. (2022). Zn-doped titania nanoparticles as building blocks for solid foam filters of water and air via photocatalytic oxidation. *Catalysis Communications*, 171, 106527. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106527>
- Varma, K., Shukla, A., Tayade, R., Joshi, P., Das, A., Modi, K., & Gandhi, V. (2022). Photocatalytic performance and interaction mechanism of reverse micelle synthesized Cu-TiO₂ nanomaterials towards levofloxacin under visible LED light. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 21(1), 77–89. <https://doi.org/10.1007/s43630-021-00141-8>
- Venkataramana, M. (2016). Parametric Optimisation of Carbon - Dioxide Moulding Process for Maximum Mold Hardness. *International Journal of Engineering Research And*, 5(01), 103–107. <https://doi.org/10.17577/IJERTV5IS010107>
- Wang, C., Wei, M., Zhu, H., Wang, L., Ni, S., Li, X., & Gao, D. (2024). Development of porous materials via protein/polysaccharides/polyphenols nanoparticles stabilized Pickering high internal phase emulsions for adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions. *Food Chemistry*, 445(October 2023), 138796. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138796>
- Wang, M., Zhao, Q., Yang, H., Shi, D., & Qian, J. (2020). Photocatalytic antibacterial properties of copper doped TiO₂ prepared by high-energy ball milling. *Ceramics International*, 46(10), 16716–16724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.246>
- Wang, Y. L., Peñas-Garzón, M., Rodríguez, J. J., Bedia, J., & Bolver, C. (2022). Enhanced photodegradation of acetaminophen over Sr@TiO₂/UiO-66-NH₂ heterostructures under solar light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 446(April), 137229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137229>

- Warren, Z., Guaraldo, T., Martins, A., Wenk, J., & Mattia, D. (2023). Photocatalytic foams for water treatment: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109238. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109238>
- Wen, J., Li, X., Liu, W., Fang, Y., Xie, J., & Xu, Y. (2015). Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 36(12), 2049–2070. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8)
- Weon, S., He, F., & Choi, W. (2019). Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: Visible light utilization and catalyst deactivation. *Environmental Science: Nano*, 6(11), 3185–3214. <https://doi.org/10.1039/c9en00891h>
- Yadav, M., Dwibedi, V., Sharma, S., & George, N. (2022). Biogenic silica nanoparticles from agro-waste: Properties, mechanism of extraction and applications in environmental sustainability. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108550>
- Yang, L., Yu, L., & Ray, M. (2008). Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*, 42(13), 3480–3488. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023>
- Zabiegaj, D., Santini, E., Guzmán, E., Ferrari, M., Liggieri, L., Buscaglia, V., Buscaglia, M. T., Battilana, G., & Ravera, F. (2013). Nanoparticle laden interfacial layers and application to foams and solid foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 438, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.046>
- Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. (2018). *Photocatalysis* (B. Cardiff, P. Bologna, B. Bonn, K. Mainz, J. Jackson, T.-Y. Taipei, E. Bonn, N. Gainesville, & R. Dresden (eds.); Lecture No, Vol. 100). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9>
- Zhang, K., Zhou, W., Zhang, X., Sun, B., Wang, L., Pan, K., Jiang, B., Tian, G., & Fu, H. (2017). Self-floating amphiphilic black TiO₂ foams with 3D macro-mesoporous architectures as efficient solar-driven photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 336–343. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.059>
- Zhao, X., Wang, N., Zhu, M., Qiu, X., Sun, S., Liu, Y., Zhao, T., Yao, J., & Shan, G. (2022). Application of Transmission Raman Spectroscopy in Combination with Partial Least-Squares (PLS) for the Fast Quantification of Paracetamol. *Molecules*, 27(5). <https://doi.org/10.3390/molecules27051707>
- Zheng, X., Shen, Z., Cheng, C., Shi, L., Cheng, R., & Yuan, D. (2018). Photocatalytic disinfection performance in virus and virus/bacteria system by Cu-TiO₂ nanofibers under visible light. *Environmental Pollution*, 237, 452–459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.074>
- Zhu, X., Wen, G., Liu, H., Han, S., Chen, S., Kong, Q., & Feng, W. (2019). One-step hydrothermal synthesis and characterization of Cu-doped TiO₂ nanoparticles/nanobucks/nanorods with enhanced photocatalytic performance under simulated solar light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(14), 13826–13834. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01766-3>



Synthesis and characterization of photocatalytic ceramic foams for the degradation of acetaminophen

Yhosmary Franco¹  · Manuel Alejandro Ávila-López² · Ana Arizmendi-Morquecho³ · Jimmy Castillo⁴ · Juan Carlos Pereira¹

Received: 16 September 2024 / Accepted: 6 March 2025
© The Author(s), under exclusive licence to The Materials Research Society 2025

Abstract

In this research, photocatalytic ceramic foams were synthesized using biomass, specifically biogenic silica extracted from rice husks, and copper-decorated titanium dioxide nanoparticles (Cu-TiO₂ NPs). The fabrication method employed, direct foaming with CO₂, stands out for its efficiency and sustainability. The foams were characterized and evaluated in the degradation of acetaminophen (ACP), an emerging pollutant of pharmaceutical origin. Ceramic foams were prepared from undecorated TiO₂ NPs decorated with 1% copper. The TiO₂ NPs and the ceramic foams were characterized by X-ray diffraction, identifying the anatase phase of TiO₂ and the amorphous nature of the biogenic silica. The foams were evaluated under artificial solar irradiation, achieving 86.5% degradation at a loading of 1.5 g/L after 83 min of exposure to 200 kJ/m² radiation. These results suggest that ceramic foams have great potential in terms of efficiency, effectiveness, and scalability for photocatalytic degradation processes of emerging pollutants.



Performance of Biogenic Silica Photocatalytic Ceramic Foams and Cu-TiO₂ NPs in the Degradation of Emerging Pollutants under Natural Solar Radiation

Yhosmary Franco¹, Jimmy Castillo², Juan C. Pereira³

¹*PhD Candidate, Technological Chemistry, Experimental Faculty of Sciences and Technology, University of Carabobo, Valencia, Venezuela*

²*Full Professor, School of Chemistry, Faculty of Sciences, Central University of Venezuela, Caracas, Venezuela*

³*Full Professor, Department of Chemistry, Experimental Faculty of Sciences and Technology, University of Carabobo, Venezuela*

Abstract

Emerging contaminants in the drinking water supply are a growing concern due to their presence in various sources and incomplete degradation occurring in conventional treatment plants. This underscores the need to implement alternative and specialized processes for their removal. Photocatalysis, an advanced oxidation process that uses radiation as the sole energy source, is emerging as a promising solution. In this study, the performance of novel photocatalytic materials was evaluated: ceramic foams synthesized from biomass, specifically biogenic silica obtained from rice husk, and copper-decorated titanium dioxide nanoparticles (Cu-TiO₂ NPs). These foams were synthesized using the direct foaming method with CO₂, an efficient and sustainable approach. Their performance was evaluated in the degradation of acetaminophen (ACP), an emerging contaminant of pharmaceutical origin, achieving a removal of 91.0% with a loading of 1.5 g/L, a time of 83 minutes and using natural solar radiation. The results obtained demonstrate that these ceramic foams have the potential to overcome current limitations and represent a significant advance towards the implementation of photocatalysis on an industrial and global scale.

© 2025 The Authors. Published by IERЕК Press. This is an open-access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). Peer review under the responsibility of ESSD's International Scientific Committee of Reviewers.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF COPPER-DOPED TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN THE DEGRADATION OF ACETAMINOPHEN

Y. Franco^{a*}, J. Castillo^b y J.C. Pereira^a

^aLaboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Venezuela.

^bLaboratorio de Espectroscopia Láser y Nanotecnología, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

*yhosmaryfranco@gmail.com, +584140409491.

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

In photocatalytic reactions, titanium dioxide (TiO₂) has been widely used as a photocatalyst for air and water decontamination, proving to be highly effective over the years. However, its activation capacity with visible light is limited by the high bandgap value of this compound. To overcome this limitation, various modifications have been implemented, such as metal doping. The aim of this study was to synthesize, characterize and evaluate the photocatalytic activity of copper-doped titanium dioxide nanoparticles (NPs) in the degradation of acetaminophen (ACF), an emerging contaminant of pharmaceutical origin. For the synthesis of Cu/TiO₂ NPs, mechanical milling and wet impregnation techniques with copper sulfate pentahydrate as a precursor were used. The characterization was carried out using various techniques, such as dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The results obtained reveal a reduction of the bandgap in the Cu/TiO₂ sample, indicating a higher efficiency in the absorption of visible light. In the photocatalytic evaluation, a significant improvement in the degradation of acetaminophen (77%) was observed when using copper-doped titanium dioxide nanoparticles. These findings suggest a great potential in the application of Cu-doped TiO₂ NPs for the decontamination of waters with the presence of emerging contaminants.

APÉNDICE A. CÁLCULOS TÍPICOS

A1. Determinación del porcentaje nominal de Cu impregnado en las NP TiO₂.

Para determinar los porcentajes nominales de Cu impregnado en las diferentes muestras de NP TiO₂, se utilizó las siguientes ecuaciones:

$$\%Cu = \frac{m_{Cu}}{m_{total}} \times 100\% \quad (3)$$

$$m_{total} = m_{Cu} + m_{TiO_2} \quad (4)$$

$$m_{Cu} = m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \times \frac{PM_{Cu}}{PM_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}} \quad (5)$$

Donde;

%Cu: porcentaje nominal de Cu impregnado en las NP TiO₂.

m_{Total}: masa total de la muestra.

m_{Cu}: masa de Cu impregnado en las NP TiO₂.

m_{TiO₂}: masa de dióxido de titanio.

m_{CuSO₄·5H₂O}: masa del sulfato de cobre pentahidratado.

PM_{Cu}: peso molecular del Cu (63,546 g/mol).

PM_{CuSO₄·5H₂O}: peso molecular del sulfato de cobre pentahidratado (249,685 g/mol).

Cálculo del porcentaje nominal de Cu en la muestra de 0,1%Cu-TiO₂:

- **Datos:**

$$m_{CuSO_4 \cdot 5H_2O}: 0,0214 \pm 0,0001 \text{ g (99\% pureza)}$$

$$m_{TiO_2}: 4,0061 \pm 0,0001 \text{ g (99,5\% pureza)}$$

- **Cálculo de la masa de Cu (Ec. 5):**

$$m_{Cu} = (0,0214 \text{ g} \times 0,99) \times \frac{63,546 \text{ g/mol}}{249,685 \text{ g/mol}} = 0,0054 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa total (Ec. 4):**

$$m_{total} = 0,0054 \text{ g} + (4,0061 \text{ g} \times 0,995) = 3,9915 \text{ g}$$

- **Cálculo de %Cu (Ec. 3):**

$$\%Cu = \frac{0,0054 \text{ g}}{3,9915 \text{ g}} \times 100\% = 0,135086763327412\%$$

- **Cálculo de la Desviación Estándar:**

$$S_{\%Cu} = 0,135086763327412 \times \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,0054}\right)^2 + \left(\frac{0,0001}{3,9915}\right)^2} = 0,001$$

A2. Determinación del tamaño promedio de cristalitas de TiO₂ sin modificar y modificado Cu mediante la ecuación de Scherrer.

Para determinar el tamaño promedio de cristalitas en las diferentes muestras de TiO₂, se utilizó la ecuación de Scherrer (Ecuación 2):

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde;

L: tamaño promedio de cristalitas (nm).

λ: longitud de los Rayos X (0,1541840 nm).

β: ancho completo de difracción a la mitad del máximo en radianes (FWHM).

θ: ángulo de difracción en radianes.

Cálculo del tamaño promedio de cristalitos para la muestra de NP TiO₂:

- **Datos:**

$$\beta = FWHM = 0,380^\circ$$

$$2\theta = 25,102^\circ \text{ (Plano } 101 \text{ anatasa)}$$

$$\lambda = 0,1541840 \text{ nm}$$

- **Cálculo de θ :**

$$\theta = \frac{25,102^\circ}{2} = 12,551^\circ$$

- **Conversión de grados a radianes:**

$$\beta = 0,380^\circ \times \frac{0,0174533 \text{ rad}}{1^\circ} = 0,00663225 \text{ rad}$$

$$\theta = 12,551^\circ \times \frac{0,0174533 \text{ rad}}{1^\circ} = 0,21905637 \text{ rad}$$

- **Cálculo de tamaño promedio de cristalito:**

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0,9 \times 0,1541840 \text{ nm}}{0,00663225 \times \cos(0,21905637)} = \frac{0,1387656 \text{ nm}}{0,00647376} = 21,4350769 \text{ nm}$$

Cálculo del tamaño promedio de cristalitos para la muestra de NP 1%Cu-TiO₂:

- **Datos:**

$$FWHM = 0,400^\circ$$

$$2\theta = 25,062^\circ \text{ (Plano } 101 \text{ anatasa)}$$

$$\lambda = 0,1541840 \text{ nm}$$

- **Cálculo de θ :**

$$\theta = \frac{25,062^\circ}{2} = 12,531^\circ$$

- **Conversión de grados a radianes:**

$$\beta = 0,400^\circ \times \frac{0,0174533 \text{ rad}}{1^\circ} = 0,00698132 \text{ rad}$$

$$\theta = 12,531^\circ \times \frac{0,0174533 \text{ rad}}{1^\circ} = 0,21870730 \text{ rad}$$

- **Cálculo de tamaño promedio de cristalito:**

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0,9 \times 0,1541840 \text{ nm}}{0,00698132 \times \cos(0,21870730)} = \frac{0,1387656 \text{ nm}}{0,00681502} = 20,3617419 \text{ nm}$$

A3. Determinación de la longitud de onda de absorción según el *bandgap*, obtenida mediante el método de Tauc, en muestras de TiO₂ sin modificar y modificadas con Cu.

Para determinar la longitud de onda de absorción en las diferentes muestras de NP TiO₂, se utilizó la ecuación para la energía del fotón formulada por Einstein (Ecuación):

$$E = h \cdot \nu \quad (6)$$

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (7)$$

Donde;

h : constante de Planck ($6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

λ : longitud de onda ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

ν : frecuencia de la luz (s^{-1}).

c : velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$).

Al despejar ν de la ecuación 7 y sustituir en la ecuación 6, obtenemos:

$$\begin{aligned} E = h \cdot \frac{c}{\lambda} &= \frac{6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{\lambda} = \frac{1,987821045 \times 10^{-25} \text{ J} \cdot \text{m}}{\lambda} \times \frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \\ &= \frac{1,987821045 \times 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{nm}}{\lambda} \times \frac{6,242 \times 10^{18} \text{ eV}}{1 \text{ J}} = \frac{1.240,798 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \end{aligned}$$

Despejando la longitud de onda de la ecuación 6, obtenemos:

$$\lambda = \frac{1.240,798 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{E}$$

Cálculo de la longitud de onda λ para la muestra de NP TiO₂:

- **Datos:**

$$E_g = 3,16 \text{ eV}$$

- **Cálculo de la longitud de onda (Ec. 6):**

$$\lambda = \frac{1.240,798 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{3,16 \text{ eV}} = 392,66 \text{ nm}$$

APÉNDICE B. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tabla B1. Datos experimentales de porcentajes nominales de Cu impregnado en muestras de NP TiO₂.

No Muestra	Masa CuSO ₄ ·5H ₂ O _{imp} (m±0,0001) g	Masa CuSO ₄ ·5H ₂ O _{puro} (m±0,0001) g	Masa TiO ₂ _{imp} (m±0,0001) g	Masa TiO ₂ _{puro} (m±0,0001) g	Masa Cu (m±0,0001) g	Masa total (m±0,0001) g	%Cu (m±0,001) g
1	0,0214	0,0212	4,0061	3,9861	0,0054	3,9915	0,135%
2	0,0802	0,0794	4,0105	3,9904	0,0202	4,0107	0,504%
3	0,1616	0,1600	4,0103	3,9902	0,0407	4,0310	1,010%

Tabla B2. Promedio del tamaño de aglomerados de partículas en muestras de NP TiO₂ y NP 1%Cu-TiO₂ analizadas con ImagenJ 1.54g a partir de micrografías MEB³.

Muestra	Área (nm)	Perímetro (nm)	Longitud (nm)
NP TiO ₂	330±141	190±25	190±25
NP 1%Cu-TiO ₂	290±98	171±10	171±10

Tabla B3. Caracterización del tamaño promedio de partículas y rugosidad en muestras de NP TiO₂ y NP 1,0%Cu-TiO₂ mediante análisis con NanoScope Analysis 1.5 a partir de imágenes AFM⁴.

Muestra	Distancia horizontal (nm)	Distancia vertical (nm)	Distancia de superficie (nm)	Rmax (nm)	Rms (nm)	Ra (nm)
NP TiO ₂	62±1	4±1	62±1	4±1	0,4±0,3	1,6±0,5
NP 1%Cu-TiO ₂	69±2	10±3	71±2	10±3	0,6±0,1	4±1

Tabla B4. Datos experimentales de la preparación del buffer de fosfato pH 8 y la solución madre de acetaminofén para la curva de calibración de Espectroscopía Raman.

³ Los valores utilizados para calcular el tamaño promedio de los aglomerados de partículas en las muestras de NP TiO₂ y NP 1,0%Cu-TiO₂ se obtuvieron de la Figura 76 y la Figura 77, respectivamente ([Apéndice C](#)).

⁴ Los valores utilizados para calcular los promedios se obtuvieron de la Figura 74 (NP TiO₂) y la Figura 75 (NP 1%Cu-TiO₂) ([Apéndice C](#)).

Solución	Compuest o químico	Masa impura (m±0,0001) g	Masa pura (m±0,0001) g	Volumen (mL)	Concentrac ión (ppm)
Buffer de Fosfato	NaH ₂ PO ₄ . H ₂ O	13,9569	13,8173	1000±2	13817±28
Solución madre de ACF	C ₈ H ₉ NO ₂	0,0057	0,0057	200,0±0,5	28,5±0,5

Tabla B5. Datos experimentales de la preparación de las soluciones patrones de acetaminofén a pH 8 para la curva de calibración de Espectroscopía Raman.

Solución	Volumen Sol. Madre ACF (mL)	Volumen total (V±0,05) mL	Concentración (ppm)
Patrón 1	1,8±0,1	25,00	2,0±0,1
Patrón 2	5,3±0,1	25,00	6,0±0,1
Patrón 3	7,0±0,1	25,00	8,0±0,2
Patrón 4	8,8±0,1	25,00	10,0±0,2
Patrón 5	9,6±0,1	25,00	11,0±0,2
Patrón 6	10,5±0,2	25,00	12,0±0,2
Patrón 7	12,3±0,2	25,00	14,0±0,2

Tabla B6. Datos experimentales de la preparación del buffer de fosfato pH 8 y la solución madre de acetaminofén para la curva de calibración de HPLC.

Solución	Compuest o químico	Masa impura (m±0,0001) g	Masa pura (m±0,0001) g	Volumen (mL)	Concentrac ión (ppm)
Buffer de Fosfato	NaH ₂ PO ₄ . H ₂ O	13,9600	13,8204	1000±2	13820±28
Solución madre de ACF	C ₈ H ₉ NO ₂	0,0103	0,0102	100,0±0,1	102,0±0,1

Tabla B7. Datos experimentales de la preparación de las soluciones patrones de acetaminofén a pH 8 para la curva de calibración de HPLC.

Solución	Volumen Sol. Madre ACF (mL)	Volumen total (mL)	Concentración (ppm)
Patrón 1	0,50±0,01	100,0±0,1	0,51±0,01

Patrón 2	1,00±0,01	50,00±0,1	2,04±0,02
Patrón 3	1,00±0,01	25,00±0,04	4,08±0,04
Patrón 4	2,00±0,02	25,00±0,04	8,2±0,1
Patrón 5	4,00±0,04	25,00±0,04	16,3±0,2

APÉNDICE C. FIGURAS REFERENCIALES

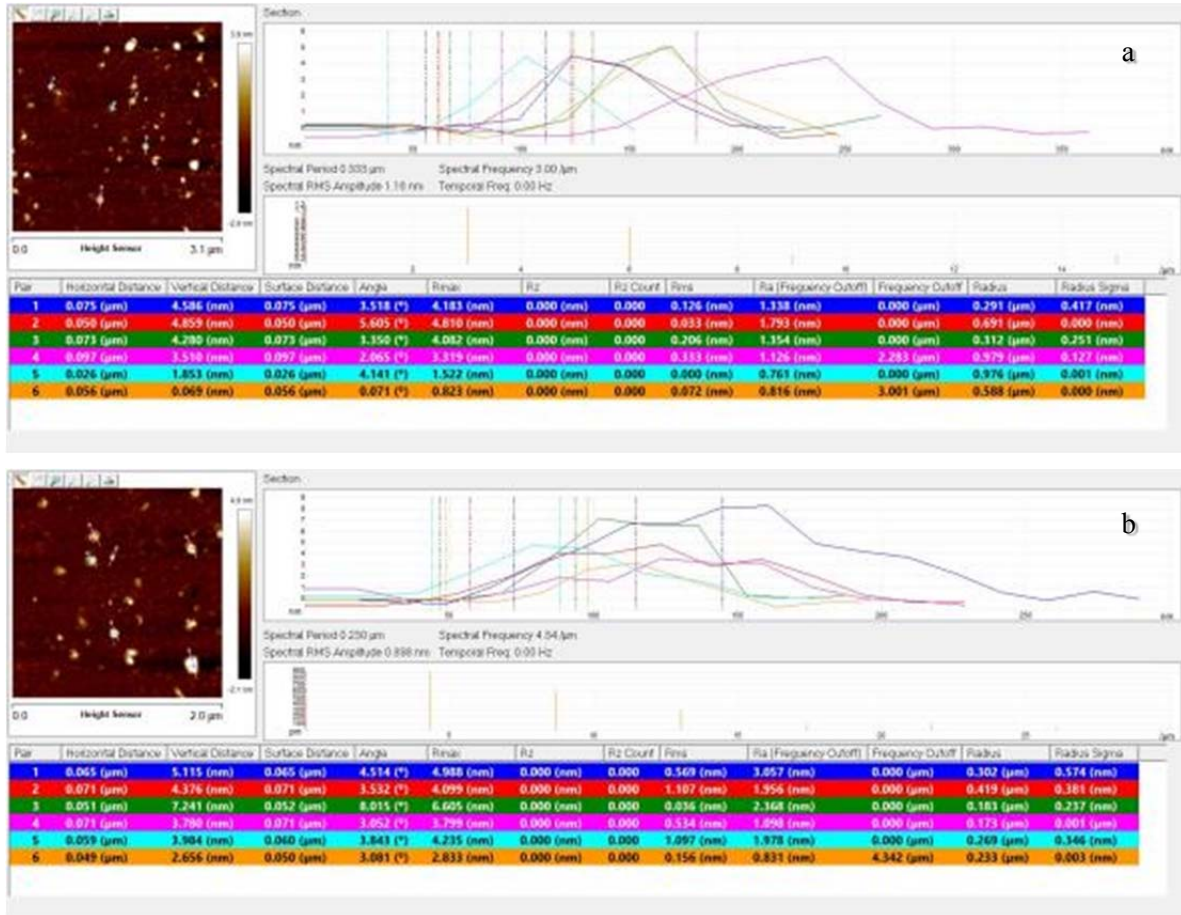


Figura 74 Análisis de la distribución del tamaño de partículas y rugosidad de la muestra de NP TiO₂ mediante NanoScope Analysis a partir de imágenes AFM.

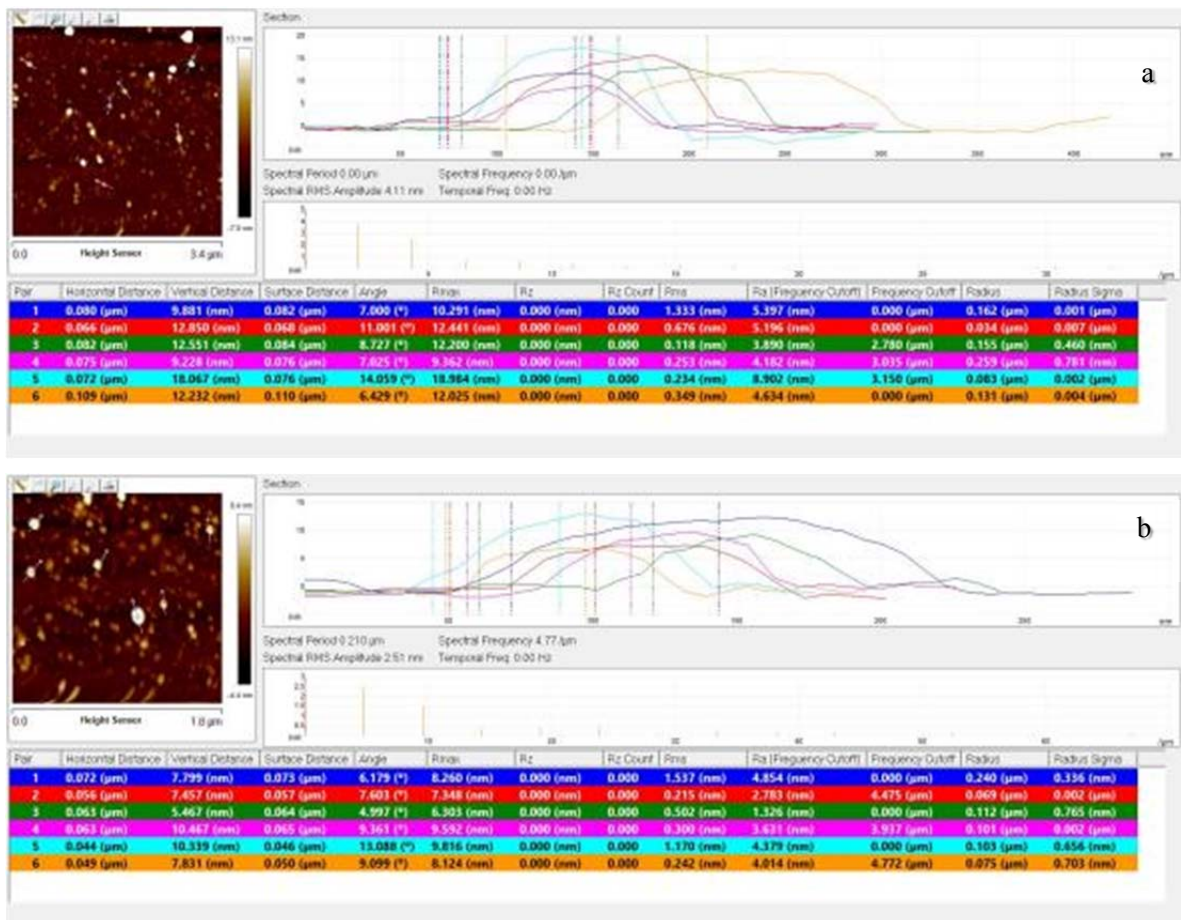


Figura 75 Análisis de la distribución del tamaño de partículas y rugosidad de la muestra de NP 1,0%Cu-TiO₂ mediante NanoScope Analysis a partir de imágenes AFM.

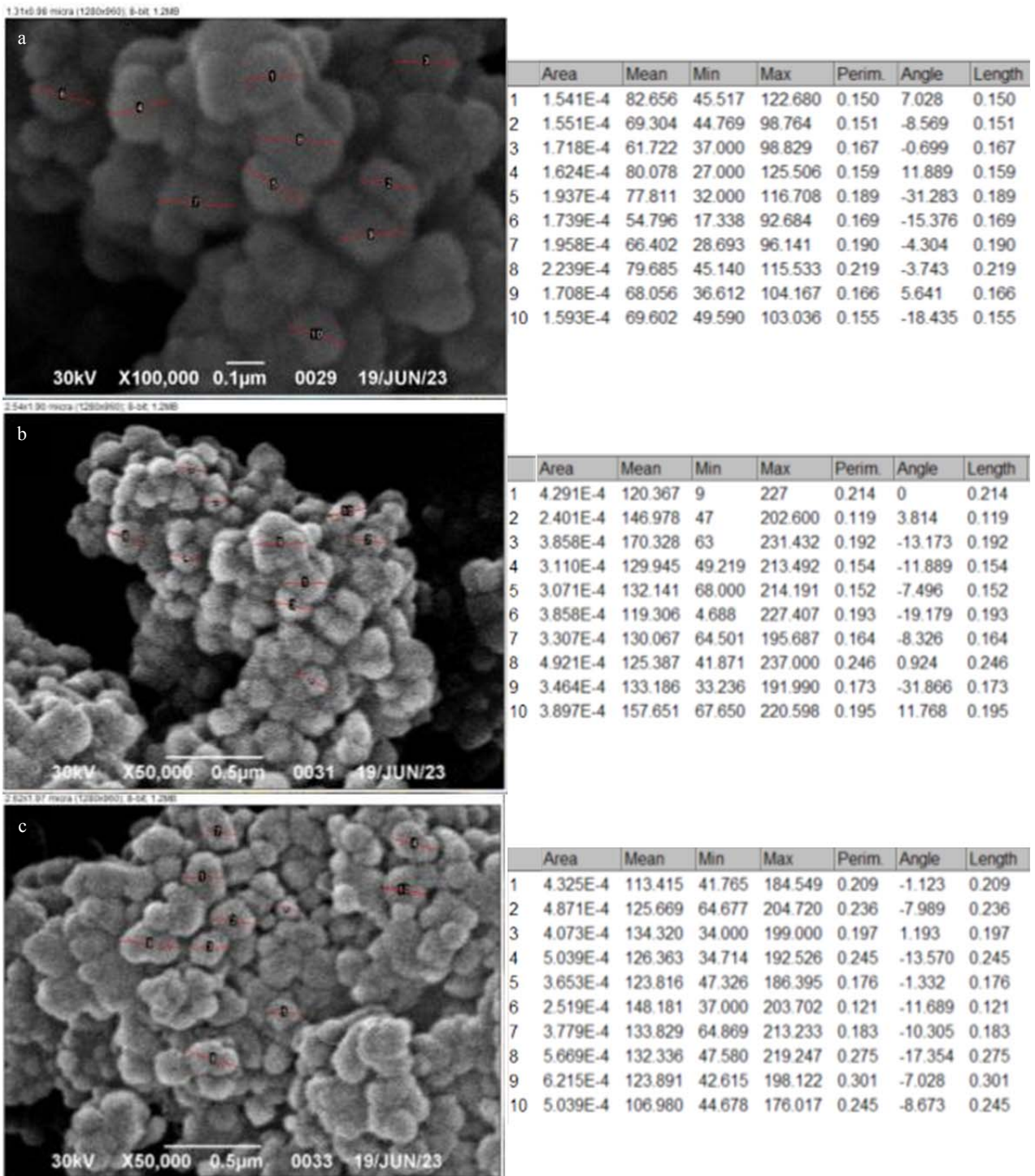


Figura 76 Análisis de la distribución del tamaño de partículas de las muestras de NP TiO₂ mediante ImagenJ a partir de micrografías MEB.

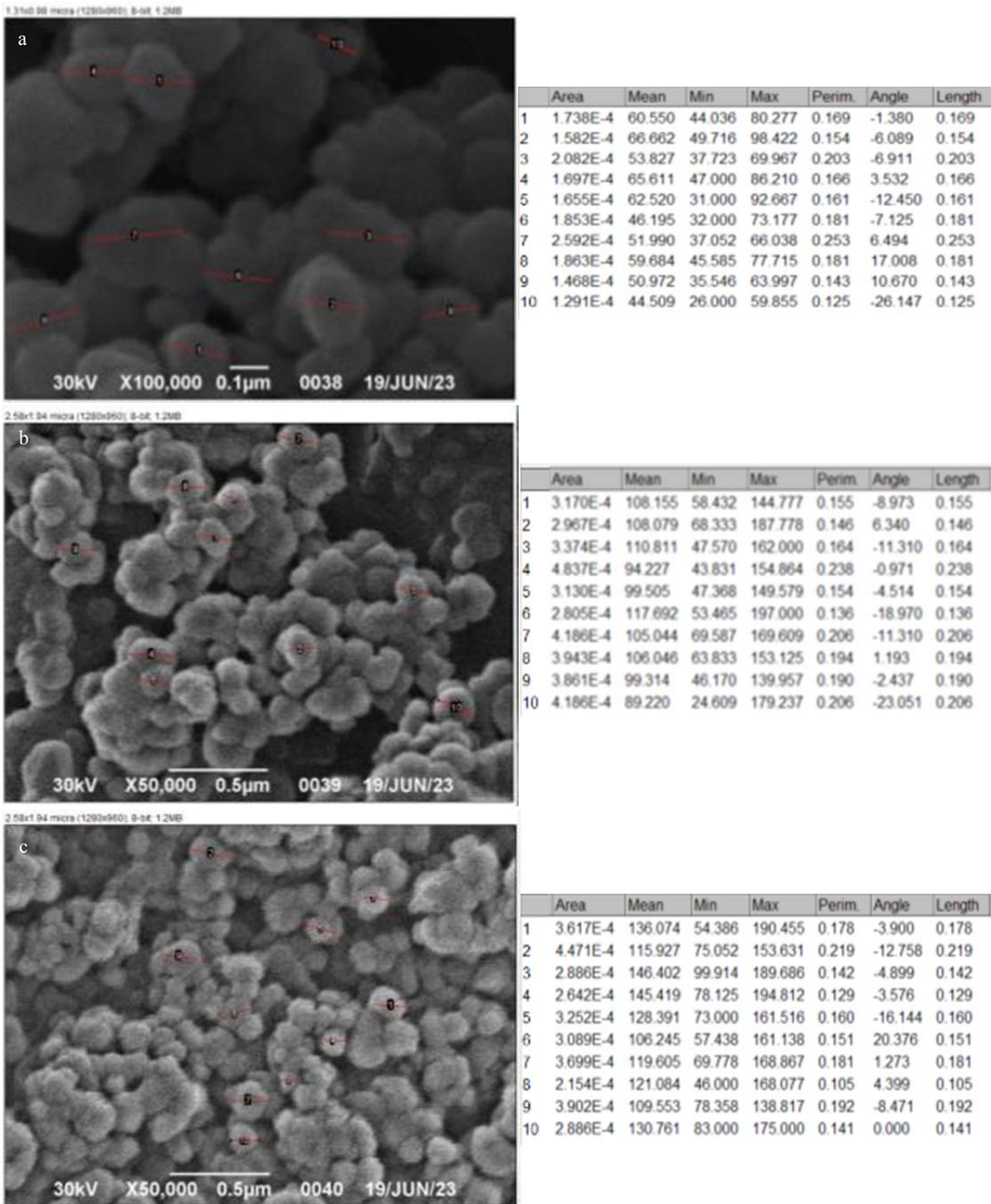


Figura 77 Análisis de la distribución del tamaño de partículas de las muestras de NP 0,1%Cu-TiO₂ mediante ImagenJ a partir de micrografías MEB.

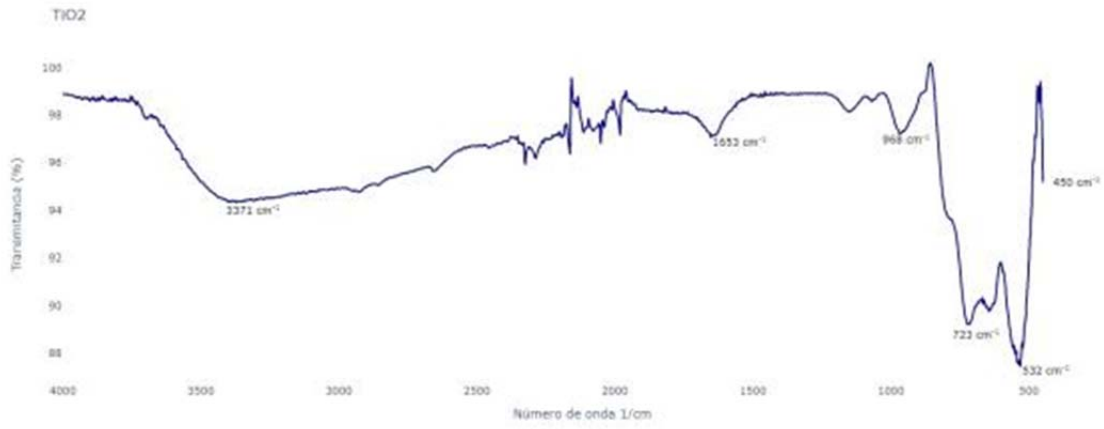


Figura 78 Espectro FTIR de la muestra de NP TiO₂.

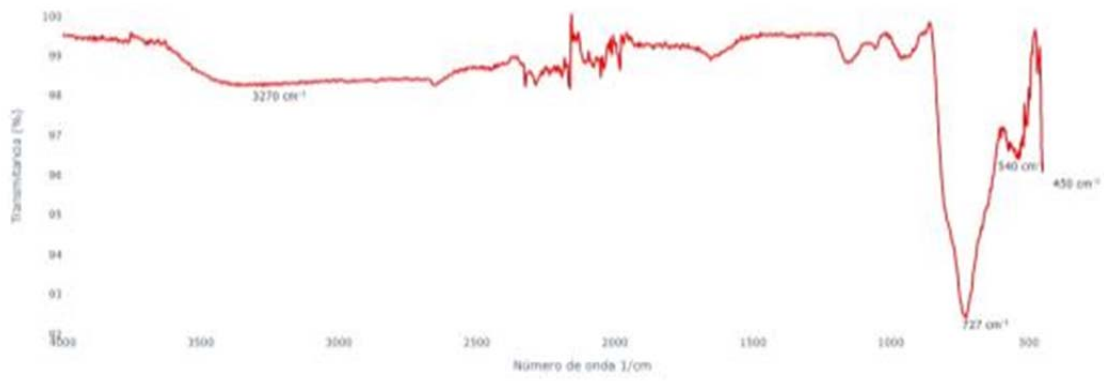


Figura 79 Espectro FTIR de la muestra de NP 0,1%Cu-TiO₂.

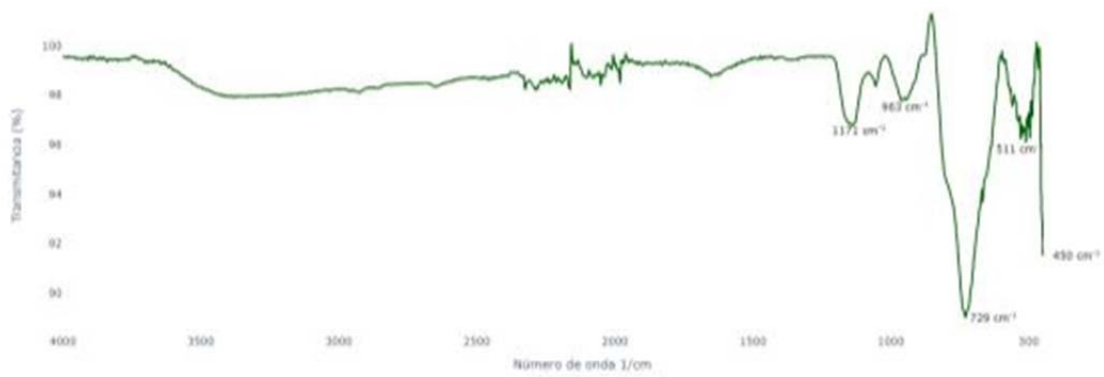


Figura 80 Espectro FTIR de la muestra de NP 0,5%Cu-TiO₂.

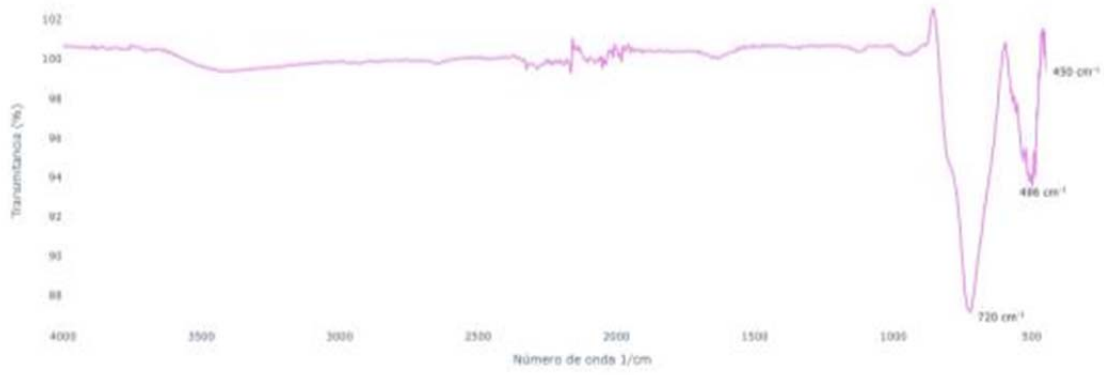


Figura 81 Espectro FTIR de la muestra de NP 1,0%Cu-TiO₂.

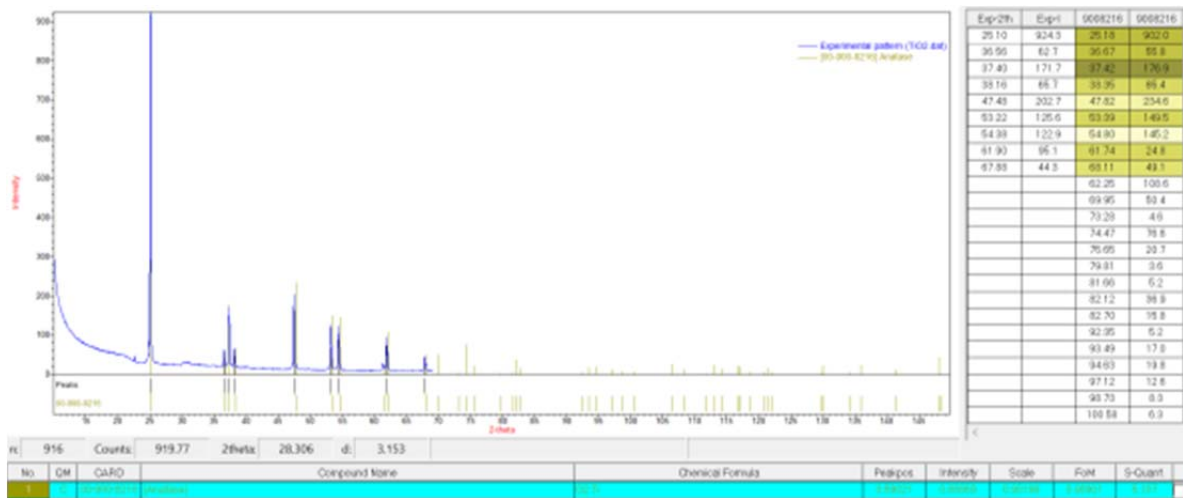


Figura 82 Identificación de fases del patrón de DRX de NP TiO₂ analizado con el software QualX.

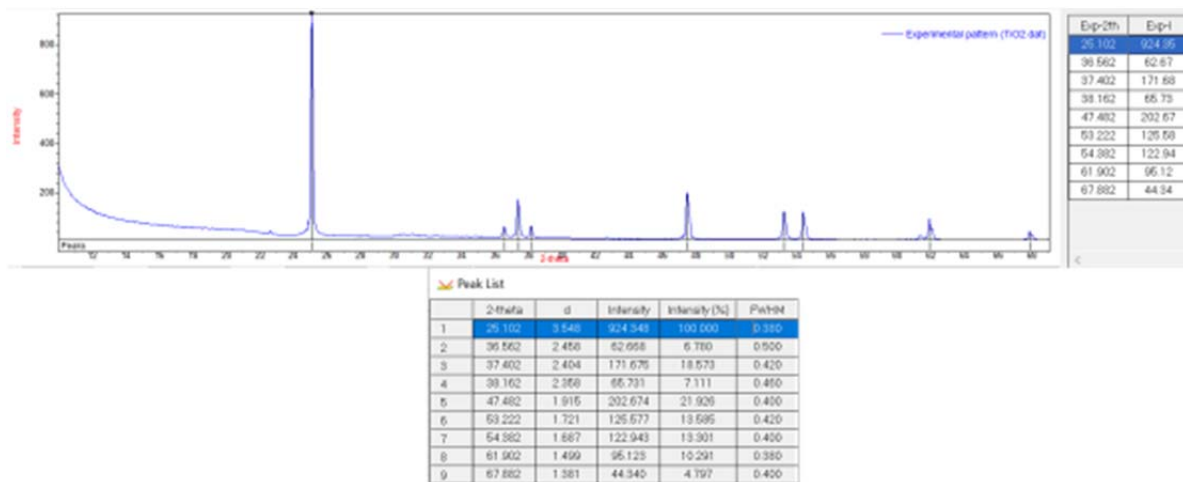


Figura 83 Patrón de DRX de NP TiO₂ analizado con el software QualX.

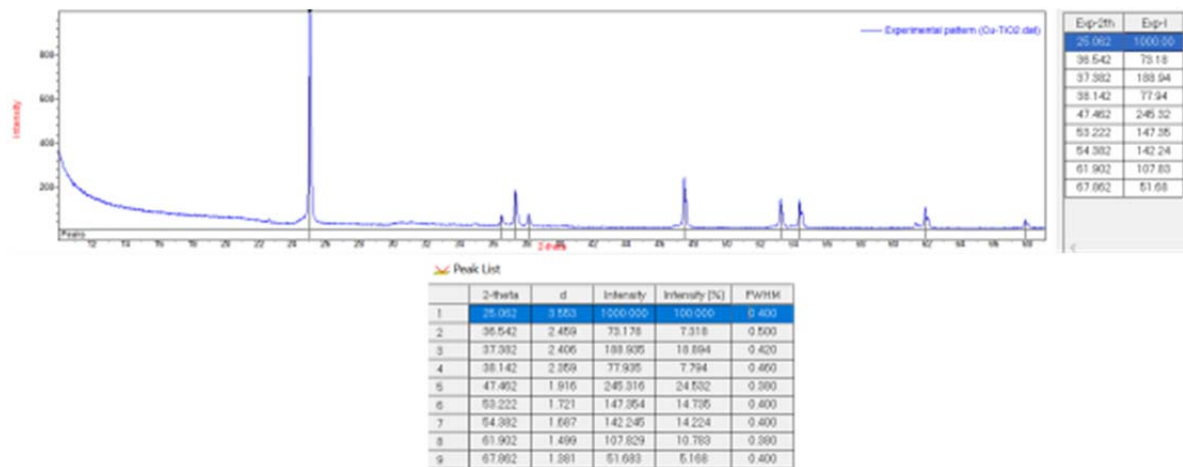


Figura 84 Patrón de DRX de NP 1%Cu-TiO₂ analizado con software QualX.

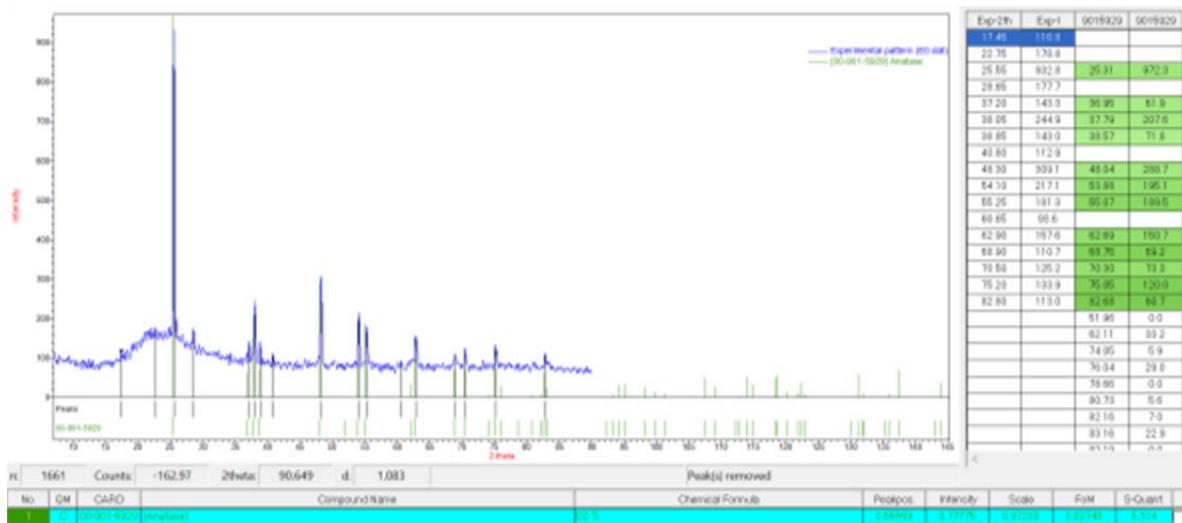


Figura 85 Identificación de fases del patrón de DRX de la espuma cerámica fotocatalítica SiO₂/TiO₂ (EC0) analizado con el software QualX.