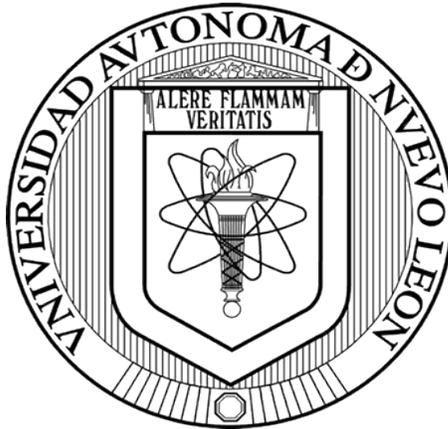


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



TESIS

**EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.PLATENSIS}$ EN LA
DEGRADACIÓN DE COLORANTES, IRRADIADOS CON LUZ SOLAR
SIMULADA**

POR

LBG. OSCAR DANIEL MOYEDA VELÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

OCTUBRE 2021

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a:

Mis Hijos **Ian Moyeda Mendoza** y **Oscar Nicolás Moyeda Palacios** por ser mi motor en la vida para seguir creciendo y mejorando.

A mi esposa **Martha Alicia Palacios Reyes** por apoyarme en todo momento

Mis Padres **Oscar Moyeda Mendoza** y **Ma. Rosario Velázquez Escalante** por estar a mi lado con todo su apoyo y motivación para seguir y cumplir mis metas en lo académico, profesional y personal.

A mis hermanas **Diana Lizeth Moyeda Velázquez** y **Sarahi Alejandra Moyeda Velázquez** y a sus familias por su apoyo incondicional.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis **Dra. María Elvira Zarazúa Morín**, por otorgarme la oportunidad de trabajar este proyecto a su lado, así como brindarme su apoyo, confianza y paciencia, así como guiarme con todo su conocimiento, sugerencias y su pasión por la investigación.

A mi Co-asesor **Dr. Víctor Jesús Gallegos Sánchez**, por siempre apoyarme y brindarme sus recomendaciones y comentarios.

A la **Dra. Leticia Torres Guerra** por la oportunidad de trabajar en el departamento.

A los Doctores del departamento de Ecomateriales y Energía: Al **Dr. Isaías Juárez Ramírez**, a la **Dra. María Rocío Alfaro Cruz** y **Dr. Daniel Sánchez Martínez**, **Dra. Edith Luévano Hipólito** y al **Dr. Juan Manuel Mora Hernández** por todos los comentarios y recomendaciones durante mi estancia en la maestría y por mostrar disponibilidad sobre cada cuestión que tenía.

Al personal técnico y administrativo del departamento de Ecomateriales y Energía **Jose Angel, Laura, Silvia, Daniel**

A mis compañeros de generación de la maestría, **Emilio, Fátima, Reynaldo, Angélica, Diana, Hugo, Kevin y German**.

CONTENIDO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 La disponibilidad del agua.....	1
1.2 Contaminación del Agua.....	2
1.3 Contaminantes emergentes.....	3
1.3.1 Colorantes.....	4
1.3.1.1 Verde Malaquita.....	5
1.3.1.2 Reactive Black 5.....	6
1.3.1.3 índigo carmín.....	7
1.4 Antecedentes.....	8
1.5 Justificación.....	15
1.6.Hipótesis.....	16
1.7 Objetivo General.....	16
1.7.1 Objetivos Específicos.....	16
CAPÍTULO II	18
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	18
Figura 2.1 Esquema General de la Metodología Experimental.....	19
2.1 Obtención de los Materiales.....	20
2.1.1 Síntesis de FeC ₂ O ₄	20
2.2 Preparación de los compositos FeC ₂ O ₄ /A. <i>platensis</i> por el método de impregnación asistido por microondas.....	21
2.3 Preparación de películas del composito FeC ₂ O ₄ /A. <i>platensis</i> por Dip Coating.....	23
2.3.1 Preparación de los sustratos.....	23
2.3.2 Depósito de FeC ₂ O ₄ /A. <i>platensis</i> por Dip Coating.....	24
2.4 Caracterización de las muestras estudiadas.....	25
2.4.1 Análisis estructural por medio de Difracción de Rayos X.....	25
2.4.2 Análisis por medio de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	26
2.4.3 Análisis BET (Fisorción de nitrógeno).....	26
2.4.4 Análisis por medio de la espectroscopia de reflectancia difusa.....	27

2.4.5 Análisis por Espectroscopía de infrarrojo.	27
2.4.6 Análisis por fotoluminiscencia.	28
2.5 Evaluación Fotocatalítica.	28
2.5.1 Prueba fotocatalíticas para la degradación de colorantes por polvos.	29
2.5.2 Prueba fotocatalítica para películas en la degradación.	31
2.6 Determinación del grado de mineralización por medio del Contenido de Carbono Total (TOC).	32
2.7 Pruebas para la determinación de especies Oxidantes (Scavengers).	32
2.8 Pruebas de Reproducibilidad.	33
CAPÍTULO III.....	35
3. RESULTADOS.....	35
3.1 Caracterización de los Materiales en polvo: Oxalato de hierro (FeC_2O_4) y <i>Arthrospira platensis</i> (<i>A.platensis</i>).	35
3.1.1 Caracterización del Oxalato de hierro (FeC_2O_4).....	35
3.1.1.1 Difracción de Rayos X.....	35
3.1.1.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del FeC_2O_4	37
3.1.1.3 Analisis BET de FeC_2O_4 en polvo.	42
3.1.1.4 Espectros de reflectancia difusa FeC_2O_4	44
3.1.1.5 Espectros Infrarrojo de FeC_2O_4	45
3.1.2 Caracterización de <i>Arthrospira platensis</i> (<i>A.platensis</i>).....	46
3.1.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X.....	46
3.1.2.2 Análisis de <i>A.platensis</i> por medio de Microscopía electronica de barrido.	47
3.1.2.3 Análisis BET de <i>A.platensis</i>	50
3.1.2.4 Espectros de reflectancia difusa <i>A.platensis</i>	51
3.1.2.5 Espectroscopía FTIR.....	52
3.2 Caracterización de los compositos FeC_2O_4 / <i>A.platensis</i> en polvo.	54
3.2.1 Caracterización de los compositos FeC_2O_4 / <i>A.platensis</i> por Difracción de Rayos X.....	54
3.2.2 Microscopía electronica de barrido de los compositos FeC_2O_4 / <i>A.platensis</i>	56
3.2.3.BET de los compositos FeC_2O_4 / <i>A.platensis</i>	62

3.2.4 Espectros de reflectancia difusa de los Compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	65
3.2.5 Espectroscopía FTIR de los Compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	67
3.2.6 Análisis de Fotoluminiscencia	69
3.3 Evaluación Fotocatalítica.	71
3.3.1 Relación Catalizador-Contaminante 1:1	71
3.3.2 Relación catalizador contaminante 1:2.....	78
3.3.2.1 Degradación Verde Malaquita 10ppm.	78
3.3.2.2 Degradación del colorante Reactive Black 5 15ppm.	84
3.3.2.3 Degradación del Índigo Carmín 20ppm.....	87
3.4 Grado de mineralización (TOC)	¡Error! Marcador no definido.
3.5 Pruebas de reproducibilidad	90
3.6 Determinación de especies oxidantes (scavenger).	91
3.7 Caracterización de las Películas	93
3.7.1 Difracción de Rayos X de PFA10:1	93
3.7.2 Microscopia electrónica de barrido de PFA10:1	94
3.8 Evaluación Fotocatalítica de Películas.....	95
CAPÍTULO IV.	99
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	99
5.BIBLIOGRAFÍA.	101

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>Figura 1.1</u> Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2017.....	2
<u>Figura 1.2</u> Estructura química del Verde Malaquita	5
<u>Figura 1.3</u> Estructura química de Reactive Black 5	6
<u>Figura 1.4</u> Estructura química del índigo carmín	7
<u>Figura 2.1</u> Esquema General de la Metodología Experimental.	19
<u>Figura 2.2.</u> Diagrama de síntesis por precipitación química de FeC_2O_4	21
<u>Figura 2.3.</u> Método de preparación de polvos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$	23
<u>Figura 2.4.</u> Proceso de preparación de la muestra y depósito de la película por Dip coating.....	25
<u>Figura 2.5.</u> Sistema empleado para los Procesos fotocatalíticos.....	29
<u>Figura 2.6.</u> Sistema para la evaluación fotocatalítica en película.....	31
<u>Figura 3.1</u> Difractograma de las fases de FeC_2O_4 obtenidas $\beta \text{FeC}_2\text{O}_4$ (a) y $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ (b).....	37
<u>Figura 3.2</u> Micrografías de $\beta \text{FeC}_2\text{O}_4$ sintetizado por precipitación química a 60 °C durante 1 hora y secado a 80°C por 12 horas.	39
<u>Figura 3.3.</u> Micrografías de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ obtenido comercialmente.....	41
<u>Figura 3.4.</u> Isotermas de adsorción y desorción de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ precipitación química.	42
<u>Figura 3.5.</u> Isotermas de adsorción y desorción de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$	43
<u>Figura 3.6</u> Espectro UV-Vis (ERD) de las muestras de FeC_2O_4	44
<u>Figura 3.7</u> Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de FeC_2O_4	46
<u>Figura 3.8</u> patrón de Difracción de rayos X de <i>A.platensis</i>	47
<u>Figura 3.9</u> Micrografías de <i>A.platensis</i> sin procesamiento.....	48
<u>Figura 3.10</u> Micrografía de <i>A.platensis</i> procesada.....	49

<u>Figura 3.11</u> Isoterma de adsorción y desorción de <i>A.platensis</i>	51
<u>Figura 3.12</u> Espectro de absorción UV-Vis (ERD) de <i>A.platensis</i>	52
<u>Figura 3.13.</u> Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de <i>A.platensis</i>	53
<u>Figura 3.14.</u> (A) Patrones de DRX de los compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> : FA10:1, FA3:1, FA2:1, FA1:1, FA1:2. FA1:3, FA1:10. (B) zoom del corrimiento	55
<u>Figura 3.15</u> Patron de DRX del composito βFeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> : FAS10:1.56	
<u>Figura 3.16</u> Micrografias de las relaciones de los compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> . FA1:10 (a), FA1:3(b), FA1:2(c), FA1:1 (d), FA2:1 (e), FA3:1 (f) y FA10:1 (g).....	59
<u>Figura 3.17</u> Micrografia del composito FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> . FAS10:1	61
<u>Figura 3.18.</u> Isoterma de adsorción y desorción de los compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	62
<u>Figura 3.19.</u> Isoterma de adsorción y desorción de FAS10:1.	63
<u>Figura 3.20.</u> Espectros de absorción UV-Vis (ERD) de Compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	66
<u>Figura 3.21</u> Espectros de absorción UV-Vis (ERD) del Compositos βFeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> (FAS10:1).....	67
<u>Figura 3.22.</u> Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	68
<u>Figura 3.23.</u> Espectro de absorción infrarroja (FTIR) del composito FAS10:1.	69
<u>Figura 3.24.</u> Espectro de fotoluminiscencia de αFeC ₂ O ₄ y el composito FA10:1 (λ _{ex} =325nm)	71
<u>Figura 3.25.</u> Evaluación fotocatalítica de Compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i> , relación catalizador-contaminante 1:1.....	72
<u>Figura 3.26.</u> Porcentaje de degradación en la evaluación fotocatalítica de los Compositos FeC ₂ O ₄ / <i>A.platensis</i>	75

<u>Figura 3.27</u> Espectros de absorción Uv-Vis de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y <i>A.platensis</i>	77
<u>Figura 3.28</u> Espectros de absorción Uv-Vis los Compositos $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$	78
<u>Figura 2.29</u> Evaluación fotocatalítica relación catalizador contaminante 1:2	79
<u>Figura 3.30</u> Espectros de Uv-Vis del $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 en la degradación del Verde malaquita 10ppm relación 1:2.....	80
<u>Figura 3.31.</u> % de Mineralización del Verde malaquita a 10ppm por $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 a 120 minutos.	81
<u>Figura 3.32.</u> Cinética de degradación del Verde malaquita $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1	82
<u>Figura 3.33</u> Espectros de absorción UV-Vis de la degradación del Verde malaquita 10ppm $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1.....	84
<u>Figura 3.34</u> Cinética de degradación del Reactive Black 5 por FA10:1 a 120 minutos.....	85
<u>Figura 3.35</u> Espectro de absorción Uv-Vis Reactive Black 5 15ppm a 120minutos de radiación Visible.	87
<u>Figura 3.36.</u> Cinética de degradación del Índigo Carmín por FA10:1 a 120 minutos.....	88
<u>Figura 3.37</u> Espectro de absorción Uv-Vis Índigo carmín 20ppm a 120minutos de radiación Visible.	89
<u>Figura 3.38</u> Pruebas de Reproducibilidad en Verde Malaquita.	90
<u>Figura 3.39</u> Reproducibilidad de FA10:1 en (A) RB5 e (B) índigo carmín ..	91
<u>Figura 3.40</u> Determinación de especies oxidantes.	92
<u>Figura 3.41</u> Patrón de Difracción de Rayos X de PFA10:1.	94
<u>Figura 3.42</u> SEM Película PFA10:1 (A) 500X y (B) 1000X.....	95

<u>Figura 3.43.</u> Cinética de los ciclos de degradación de Verde Malaquita por la Película PFA10:1.....	96
<u>Figura 3.44</u> Películas PFA10:1 Antes y después de los ciclos. A) películas antes del primer ciclo, B) posterior al segundo ciclo y C) posterior al tercer ciclo.....	97
<u>Figura 3.45</u> Resumen polvo vs película en la evaluación fotocatalítica del verde malaquita.....	98

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Cantidad de precursor para la preparación de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$	22
Tabla 2.2 Cantidad de reactivos para la determinación de especies oxidantes.....	33
Tabla 3.1 Valores del análisis EDS para $\beta \text{FeC}_2\text{O}_4$	39
Tabla 3.2 Valores del análisis EDS para $\alpha \text{FeC}_2\text{O}_4$	41
Tabla3.3 Valores del análisis EDS para <i>A.platensis</i>	50
Tabla 3.4 Valores del análisis EDS de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$	60
Tabla 3.6. Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ y FAS10:1.....	64

Resumen

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Instituto de Ingeniería Civil

**Candidato para obtener el Grado de Maestría en Ciencias con Orientación
en Ingeniería Ambiental**

Oscar Daniel Moyeda Velázquez

Fecha Graduación: Octubre 2021

**Tesis: Evaluación Fotocatalítica de $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ en la degradación
de colorantes, irradiados con luz solar simulada**

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Uno de los principales problemas respecto al agua actualmente es su calidad, como consecuencia de una gran cantidad de contaminantes provenientes de las aguas residuales que son descargados a los cuerpos de agua, ocasionando problemas ecológicos y de salud. Siendo los contaminantes emergentes los que más interés han despertado en los años recientes, debido a las dificultades que representa su eliminación. Como una opción para el tratamiento de este tipo de contaminantes se encuentran los procesos fotocatalíticos, considerados como tecnologías verdes que pueden degradar el contaminante hasta CO_2 y H_2O .

Por lo que, en esta investigación se planteó el desarrollo de un composito de FeC_2O_4 y *Arthrospira platensis* en distintas relaciones en forma de polvo por el método de impregnación asistido por microondas y depositado en forma de película por el método de dip coating para evaluar su actividad fotocatalítica bajo luz visible. Las propiedades fotocatalíticas de los materiales fueron evaluadas en tres colorantes Verde Malaquita a 10 ppm, Reavtive Black 5 a 15ppm e índigo carmín a 20 ppm.

Los resultados obtenidos en esta investigación nos muestran que, de la serie de compósitos estudiados de FeC_2O_4 y *A.platensis* en forma de polvos, la relación FA10:1 fue la que mostró mayor eficiencia fotocatalítica del 90% en el colorante Verde malaquita, 81% en RB5 y 88% en índigo carmín durante 120 minutos de reacción siendo irradiados con luz solar simulada. Con una mineralización del 31% para el colorante verde malaquita. Estos resultados son ocasionados por la buena sinergia entre la absorción y radicales de *A.platensis* y la cristalinidad y transferencia de cargas de FeC_2O_4 en la muestra, logrando una buena reproducibilidad en la degradación de colorantes.

El composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ (FA10:1) se depositó en forma de película por el método dip coating, logrando degradar 75% del colorante verde malaquita, siendo la generación de los radicales hidroxilos (HO^*), seguido de los huecos (h^+), las especies que propician la buena actividad fotocatalítica durante la reacción.

Estos resultados nos muestran que, a la aplicación de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A. platensis}$ es viable debido a la reproducibilidad y estabilidad del material, además se puede disminuir considerablemente los costos del proceso gracias a su respuesta fotocatalítica catalizador-contaminante 1:2 en un tiempo de 120 minutos bajo luz visible.

FIRMA DEL ASESOR

Dra. María Elvira Zarazúa Morín

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 La disponibilidad del agua.

Actualmente los recursos hídricos a nivel mundial están bajo la presión del desarrollo económico, el crecimiento poblacional, la urbanización, hábitos de consumo y, más recientemente, la variabilidad y el cambio climático; sin embargo, también es la contaminación en gran medida lo que está restringiendo la disponibilidad de agua para todas las personas, para todos los usos en cantidad y calidad¹.

Por lo que se ha vuelto un recurso cada vez más escaso. Su demanda incrementa 1% anual desde los años 80 hasta la actualidad, por lo que se estima que para el 2050 se incremente su demanda, entre 20 y 30% arriba del nivel de uso actual del agua².

Distintos sectores han contribuido al aumento en la demanda del uso del agua, siendo el sector agrícola el mayor consumidor de agua, dado que representa el 69% de las extracciones anuales de agua a nivel global.

El sector industrial representa el 19% y los hogares el 12%. Aunque la industria y los hogares tengan el porcentaje más bajo de extracción de agua a nivel global, estas contribuyen mucho a su contaminación debido a que más del 80% de las aguas residuales municipales e industriales regresan al medio ambiente sin

recibir tratamiento^{2,3} afectando la calidad del agua impresionantemente. La contaminación del agua ha incrementado significativamente desde 1990 en la mayoría de los ríos de África, Asia y Latinoamérica, limitando drásticamente su uso¹.

1.2 Contaminación del Agua.

Por otra parte, la problemática a la que se enfrentan países como México a nivel mundial, no es solo la gran demanda de agua que presentan los diferentes sectores como son la agricultura, la industria y el sector municipal, sino que también estos sectores contribuyen en gran medida a la contaminación del agua debido a las descargas de aguas residuales a cuerpos de agua, principalmente el sector industrial el cual genera la contaminación equivalente a la de 100 millones de habitantes, según datos de la CONAGUA⁴. Durante el año 2017, a lo largo del país se trataron 135.6 m³/s de aguas residuales municipales, es decir el 63% de los 215.2 m³/s, en ese mismo año la industria trató 83.7 m³/s de aguas residuales^{5,6} (**Figura 1.1**).

Centros urbanos (descargas municipales):		
Volumen		
Aguas residuales municipales	7.41	miles de hm ³ /año (234.9 m ³ /s)
Se recolectan en alcantarillado	6.79	miles de hm ³ /año (215.2 m ³ /s)
Se tratan	4.28	miles de hm ³ /año (135.6 m ³ /s)
Carga contaminante		
Se generan	2.00	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se recolectan en alcantarillado	1.83	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	0.92	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Usos no municipales, incluyendo a la industria:		
Volumen		
Aguas residuales no municipales	6.88	miles de hm ³ /año (218.1 m ³ /s)
Se tratan	2.64	miles de hm ³ /año (83.7 m ³ /s)
Carga contaminante		
Se generan	10.32	millones de toneladas de DBO ₅ al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento	1.75	millones de toneladas de DBO ₅ al año

Figura 1.1 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2017.⁶

Además, hay que recalcar que los procesos de tratamiento para el agua residual no resultan tan eficientes, debido que existen micro contaminantes que no logran ser removidos con facilidad y compuestos que son difícil de degradar por procesos biológicos y es que la contaminación ocasionada por las descargas no reguladas a cuerpos de agua (aguas superficiales y subterráneas) por el sector industrial, agrícola y urbanización, acumulan un alto nivel de contaminantes entre los que destacan metales pesados, contaminantes inorgánicos, sustancias tóxicas y una gran cantidad de contaminantes orgánicos, teniendo como consecuencia la generación de millones de enfermedades por el uso de estas aguas contaminadas¹⁷.

1.3 Contaminantes emergentes.

Los Contaminantes orgánicos emergentes (COE) son sustancias que se liberan al medio ambiente que son difíciles de cuantificar o monitorear. Estos contaminantes no son precisamente nuevos en el ambiente, sin embargo, actualmente los COE no están regulados en la mayoría de los países en las descargas de agua residuales, además, los que han sido identificados suelen ser tan peligrosos para los ecosistemas y la salud⁸.

Para los COE, en algunos casos se desconoce su toxicidad crónica a largo plazo, pero, recientemente han sido foco de atención debido a la preocupación por los efectos negativos y nocivos que representan al medio ambiente a corto plazo. Estos contaminantes emergentes incluyen productos de higiene y cuidado personal, drogas ilícitas, disruptores endocrinos, fármacos, pesticidas, colorantes, entre otros⁹⁻¹¹.

Estos compuestos pueden ser recalcitrantes, es decir resistentes a procesos de atenuación natural o a tratamientos químicos/biológicos convencionales siendo significativa su persistencia y su potencial bioacumulativo tanto que se han presentado en aguas subterráneas a varios rangos de toxicidad^{7,8,12}.

1.3.1 Colorantes.

Con el incremento de la industria de colorantes y su producción extensiva se han provoca grandes problemáticas ambientales ocasionadas por sus descargas a efluentes¹³ y es que además los colorantes se pueden apreciar fácilmente con una mínima cantidad (<1ppm), afectando la transparencia de los cuerpos de agua¹⁴.

Los colorantes son un contaminante de importancia ya que son usados en distintas industrias como la industria del papel, agricultura, alimenticia, salud, textil, etc. Pero hablando específicamente dentro del sector industrial, el ramo textil es de las industrias que arroja mayor cantidad de descargas, siendo responsable del 20% del agua residual en el mundo^{15,16}. Además, de las 800,000 toneladas de colorantes que se generan en el año, las dos terceras partes se generan en la industria textil, de las cuales entre el 15% y 20% de esos colorantes se pierden durante los procesos y son descargadas sin ningún tratamiento previo, llegando a los efluentes de aguas residuales ¹⁷⁻¹⁹.

Estos colorantes pueden llegar a ser difíciles de incorporarse a la naturaleza debido a su estabilidad química²⁰ y algunos pueden ser tóxicos y tener fuertes

impactos sobre el ambiente donde son vertidos^{21,22}. Existen una gran cantidad de distintos tipos de colorantes aproximadamente 30 grupos diferentes, los cuales se basan en la estructura química del cromóforo. Un ejemplo son los colorantes trifenilmetanos como el verde malaquita, Indigotina como el índigo carmín y Azo como el Reactivo black 5.

1.3.1.1 Verde Malaquita.

El verde malaquita es un colorante catiónico soluble en agua, perteneciente a los trifenilmetanos^{22,23}. Es un colorante muy dañino para los sistemas acuáticos incluso en bajas concentraciones de 1mg/L considerado extremadamente toxico entre los colorantes más usados²⁴, es resistente a la biodegradación y puede presentar toxicidad aguda crónica en los organismos ya que es capaz de limitar el oxígeno disuelto en el agua. También afecta a la flora acuática al bloquear el paso de la luz afectando sus actividades biológicas^{19,22,25,26}. En la **Figura 1.2** se muestra la estructura química del Verde Malaquita.

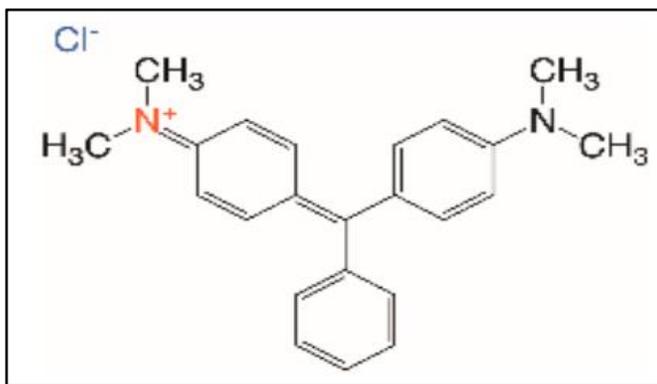


Figura 1.2 Estructura química del Verde Malaquita.²⁷

1.3.1.2 Reactive Black 5.

Los colorantes de tipo Azo son los colorantes comerciales que se caracterizan por dobles enlaces de nitrógeno ($-N=N-$), son los más utilizados y se cree que representan aproximadamente el 70% de la producción mundial de colorantes, siendo el Reactive Black 5 (RB5) uno de los más empleados por la industria textil^{28,29}.

El RB5 es altamente soluble y su dificultad de ser degradado es debido a su grado poliaromático, y si llega ser degradado parcialmente puede presentar otra problemática debido a la generación de aminas aromáticas las cuales son consideradas altamente recalcitrantes tóxicas y mutagénicas para varios organismos acuáticos³⁰. En la **Figura 1.3** se muestra la estructura química del RB5.

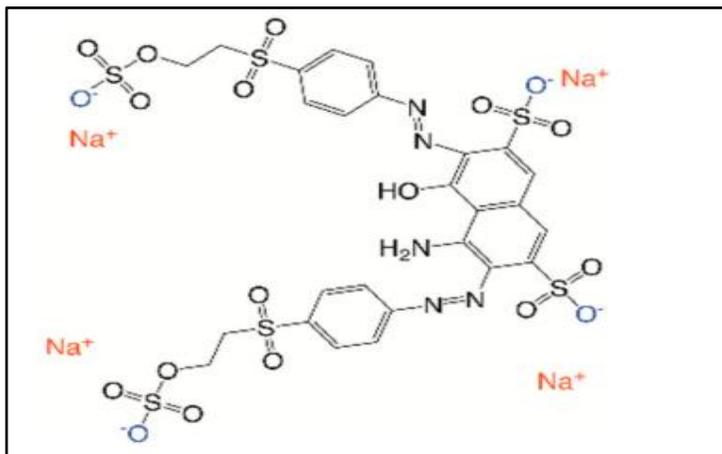


Figura 1.3 Estructura química de Reactive Black 5²⁷.

1.3.1.3 índigo carmín.

El colorante índigo carmín es ampliamente utilizado por la industria textil, siendo uno de los colorantes más viejos que aún se siguen utilizando, teniendo como consumo anual 33 millones de Kg al año. Este colorante se caracteriza por un color azul oscuro debido al sistema de conjugación cruzada o cromóforo H, que consta de un solo enlace doble $-C = C-$ sustituido por dos grupos donantes de NH y dos grupos aceptores de CO^{31} . En la **Figura 1.4** se muestra su estructura química.

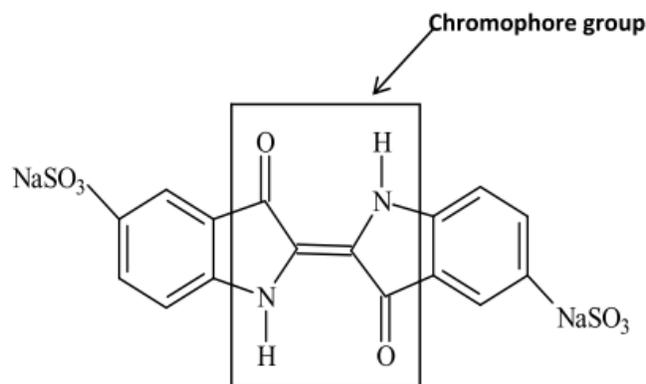


Figura 1.4 Estructura química del índigo carmín ³¹.

Este colorante puede resultar tóxico para los organismos acuáticos debido a la formación de compuestos tóxicos como las aminas aromáticas, además en la salud humano puede generar lesiones permanentes en la córnea y la conjuntiva al tener contacto con los ojos y la piel, mientras que la exposición oral puede causar una alteración en los sistemas reproductivo, de desarrollo y neuronal^{31,32}

1.4 Antecedentes.

Debido a las problemáticas mencionadas que pueden ocasionar los colorantes se han implementado diferentes técnicas para remover estos contaminantes durante los tratamientos de aguas residuales por décadas, como son los procesos abióticos y bióticos, pese a las desventajas que tienen como el alto costo, alto consumo de energía, baja eficiencia, decoloración incompleta e incluso mayor presencia de lodos tóxicos¹³.

Dentro de los procesos abióticos hay métodos físicos (adsorción, filtración, precipitación, etc.) y químicos (oxidación química, destrucción electroquímica), pese a tener gran remoción de sólidos, estos métodos llegan a ser ineficientes debido a que la eliminación de los contaminantes es incompleta, generando productos secundarios y lodos tóxicos a parte de los altos costos de inversión y operación^{17,33,34}.

Los procesos biológicos convencionales son considerados como una buena alternativa para la degradación de colorantes y otros contaminantes orgánicos por sus bajos costos de aplicación, sin embargo los tiempos de residencia son altos y el carácter recalcitrante de los colorantes lo hace difícil de degradar, además que los microorganismos pueden solo adsorber/absorber los contaminantes incluso solo descontaminan parcialmente los contaminantes emergentes siendo en su mayoría descargados a los efluentes⁹.

Sin embargo, existen otros procesos biotecnológicos que buscan solucionar estos problemas de contaminación, como son las investigaciones que están

buscando la manera de usar/reutilizar materiales o residuos orgánicos que pueden ser considerados contaminantes y desechos, que ocasionan alteraciones en el medio ambiente cuando hay un incremento descontrolado del mismo. Así por ejemplo tenemos que uno de los objetivos de la química verde es hacer uso de algunos de estos residuos para integrarlos en la economía circular e incluso emplearlos dentro de distintos procesos ambientales y de esa manera contribuir a la mejora de nuestro medio ambiente, en este sentido podemos mencionar algunos residuos de biomasa activas o inactivas como cascaras de frutos³⁵, o las algas como el *Sargassum swartzii*³⁶

Podemos mencionar el caso de Kumar y col.³⁷ que propusieron un método para la eliminación de verde de malaquita utilizando *Pithophora sp.*, Un alga de agua dulce. La cual logro remover el 98,8% del verde malaquita a 100ppm en 10 horas con una relación 1:1 a 30°C en un pH de 6. Ocasionado por el proceso de difusión superficial entre el contaminante y el alga.

Por otra parte, los procesos de oxidación avanzada (POAs), han despertado mucho interés en los últimos años, debido a la capacidad que poseen para degradar contaminantes emergentes, como son los colorantes o contaminantes orgánicos, además de sus bajos costos de proceso y lo amigables que son con el medio ambiente, además presentan ventajas sobre las técnicas comúnmente utilizadas, como lo son el tratamiento primario y secundario en los cuales los contaminantes emergentes no pueden ser eliminados.

Dentro de los POAs se encuentran la fotocatalisis heterogénea. Mediante la fotocatalisis heterogénea se aceleran los procesos de fotodegradación logrando reducir los contaminantes orgánicos hasta CO_2 + agua, este proceso se lleva a cabo mediante la acción de un catalizador irradiado con luz solar o simulada.

Los semiconductores que más han sido estudiados son en su mayoría óxidos o sulfuros entre los que podemos mencionar al TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS y CuO ³⁸⁻⁴⁰, sin embargo algunos de estos fotocatalizadores presentan ciertas desventajas en su aplicación, debido a que pueden tener poca o nula respuesta a la luz visible, altos costos y poca fotoestabilidad.

Es importante mencionar que para estos procesos la selección del catalizador juega un papel muy importante para obtener una mayor eficiencia en la descontaminación del agua. Para tal efecto se han estudiado diversos materiales buscando incrementar su respuesta. Entre los catalizadores investigados recientemente, para su uso en los procesos fotoinducidos, se encuentran los oxalatos debido a que son fáciles de sintetizar y poseen un valor de ancho de banda adecuado para responder en el rango del visible.

Dentro de los oxalatos que han sido estudiados, se encuentra el oxalato de hierro y más recientemente el oxalato de cobre⁴¹ lo que hace interesantes a estos materiales es que son moléculas orgánicas e inorgánicas, lo que permite obtener los materiales a bajas temperaturas disminuyendo el costo de síntesis, y polvos con áreas superficiales altas, generando un alto grado de inserción/deserción de electrones, poseen valores de ancho de banda adecuados para ser activos en el

espectro visible, estas ventajas hacen que los oxalatos sean considerados más amigable con el medio ambiente en comparación con los óxidos simples equivalentes, por lo que hace que estos materiales resulten ser muy prometedores⁴²⁻⁴⁵.

El oxalato de hierro es un metal orgánico simple de estructura polimérica coordinada conocido también como Humboldtine, es un semiconductor tipo n, con una banda prohibida de 2 a 2.35 eV, con estructura tipo monoclinica y ortorrómbica; su rendimiento fotocatalítico y el costo-beneficio de su síntesis, lo han convertido como un objeto de estudio reciente para la degradación de contaminantes^{41,46-48}. Se ha utilizado para diferentes actividades relacionadas a la degradación o adsorción de colorantes^{46,49}.

J. Dhal y colaboradores sintetizaron oxalato de hierro en forma de nanorods para adsorber el colorante Congo red, mostrando que en 30 minutos podría adsorber el 100% del colorante⁴⁶.

X. Fan y colaboradores, sintetizaron 1D oxalato de hierro para la degradación de Rodamina B a 10ppm, con radiación UV-Vis y luz Visible degradando el 100% en 50 y 180 minutos respectivamente⁴¹.

Por otra parte, para eficientizar las transferencias de carga, disminuir la recombinación del par hueco-electrón de los semiconductores y propiciar especies reactivas que favorezcan la degradación de contaminantes, se han realizado diferentes tipos de modificaciones a los sistemas simples, entre las que

podemos mencionar el dopaje, la mezcla de óxidos simples y complejos, la formación de heterouniones y compositos.

D. Wan e investigadores estudiaron un sistema Fe(III)-Citrato-Oxalato para la degradación de amitriptilina obteniendo 90% de degradación durante 30 min en luz visible, logrando degradar un 30% más que los sistemas simples gracias a la generación de $\cdot\text{OH}$ ⁵⁰.

Otra forma de propiciar un incremento en las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores, es el uso de algas en unión con materiales semiconductores, estas coadyuvan a la generación de radicales libres orgánicos, O_2^- y $\cdot\text{OH}$, generando una mayor reducción y degradación de los contaminantes⁵¹. Las algas durante muchos años han sido conocidas por sus propiedades en la adsorción o degradación de colorantes por su naturaleza de interacción fisicoquímica y los procesos metabólicos-dependientes (degradación o descoloración por enzimas)
52-55.

Recientemente en investigaciones para el tratamiento de contaminantes, se ha propuesto el uso de algas (microalgas, macroalgas) en mezcla con óxidos simples, en los procesos avanzados de oxidación como Rabi A.M e investigadores usaron un composito Co-ZnO/Algae para la degradación del verde malaquita obteniendo >90%, como lograr potenciar el proceso un 75% en comparación con el ZnO; ellos mencionan que el alga juega dos roles principales en el proceso representado por su efecto en la mejora de las propiedades de absorción de MG y proporciona altas probabilidades de exposición para la

interacción entre los fotones de luz visible y los sitios catalíticos activos al obstaculizar la formación de ZnO como partículas aglomeradas.⁵⁶

M.Shalei y colaboradores mezclaron nanopartículas de ZnO con *Chlorella vulgaris* para la remoción de hidrocarburos removiendo ~85% en un tratamiento de 3 días, a pesar de que las nanopartículas también inhibían el crecimiento, al paso de los días se estabilizaba el proceso teniendo una buena sinergia⁵⁷.

G Sharma e investigadores utilizaron carbón vegetal de alga (biochar) para la formación de un nanocomposito AlBc@La/Cu/Zr para la degradación de verde malaquita logrando obtener 94% de degradación en un tiempo de reacción de 300 minutos con una concentración del verde malaquita de $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ⁵⁸.

Otros investigadores como Helmiyati, H. y Wahyuningrum, K. D. han optado por utilizar alginato de sodio provenientes de las algas pardas para formar nanocompositos con 0.075M ZnO obteniendo partículas de 228.0 nm x 134.2 nm para la degradación de azul de metileno, logrando degradar en una hora (30min oscuridad/30min luz UV) el 51.68% con valores de velocidad de reacción de $9.5 \times 10^{-3} / \text{min}$ ⁵⁹.

Cabe hacer mención que los catalizadores utilizados son en forma de polvo, lo que dificulta recuperar el polvo para su reuso, una manera de facilitar el reuso y con ello incrementar los ciclos de prueba de los materiales y facilitar su recuperación es inmovilizando los polvos en diferentes tipos de sustratos en forma de películas con diferentes espesores, donde la rugosidad de la superficie y absorción de la luz son un papel importante en la eficiencia^{60,61}.

Una de las características más relevantes en el desarrollo de películas sobre sustratos es la pronta y efectiva recuperación del material influyendo en la reducción del material lo que significa ahorro en costos⁶², además de la facilidad para ser usados en importantes aplicaciones como fotocatalisis.

En los procesos fotocatalíticos las películas sobre sustratos tienen algunas ventajas sobre el uso de polvos suspendidos, estos últimos tienen la dificultad de la separación del material insoluble del medio acuoso, las partículas suspendidas se acumulan a altas concentraciones y no es recomendado para sistemas de flujo continuo.

Rambu, Nadejde y colaboradores compararon polvos y películas delgadas de 2 sistemas terciarios $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}/\text{oxalato}$ ferrosos y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{oxalato}$ ferroso depositados en vidrio por spin coating donde mostraron que a pesar que las películas tuvieron menores porcentajes de degradación de los colorantes RY84 y RB5 que los polvos en procesos Fenton tenían potencial catalítico para remover colorantes azo⁶³.

Por otro lado en el caso de películas microbianas se han utilizado diferentes tipos de sustratos hidrofóbicos como son el titanio, acero inoxidable, perspex e hidrofílicos (Vidrio) entre otros, sin embargo se ha encontrado que a diferencia de los materiales inorgánicos las películas microbianas tienen mayor afinidad y adherencia con sustratos hidrofóbicos debido al mecanismo de exclusión de agua⁶⁴

Lo anterior ha impulsado al desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos mezclándose con algas para alcanzar mayores rendimientos en la fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en medio acuosos. Además de ser amigables con el medio ambiente y de bajo costo de producción. Por otro lado, de acuerdo la búsqueda bibliográfica, podemos mencionar que, a la fecha, no se cuenta con mucha información en relación con la aplicación de nuevos materiales con algas y depositados en películas por lo que, consideramos una buena área de oportunidad investigar este tipo de sistemas en su aplicación dentro de los procesos avanzados de oxidación para la remoción de colorantes.

1.5 Justificación.

La gran cantidad de colorantes empleados en la industria aunado a su difícil tratamiento por métodos convencionales, se destaca la necesidad de utilizar procesos más eficientes y selectivos para la degradación de los contaminantes emergentes. En este sentido la fotocatálisis heterogénea se presenta como un método selectivo prometedor para el tratamiento de estos contaminantes, sin embargo, los materiales comúnmente empleados, en estos procesos, son caros, complejos, con poca capacidad de absorción de luz visible además, son usados en forma de polvo lo que dificulta su recuperación, por lo que las películas son ideales para contrarrestar los costos y la pérdida de materiales y así aplicar materiales activos bajo luz visible como FeC_2O_4 , y estos a su vez, mezclarlos con materiales provenientes de la reutilización de componentes biológicos como las algas por lo que su estudio es un área de oportunidad para aplicación en procesos fotocatalíticos.

1.6.Hipótesis.

La adición de Algas (*Arthrospira platensis*) en combinación con Oxalato de hierro (FeC_2O_4) para la formación de un composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ en polvo y película, propiciará una mayor área de contacto entre el material y los colorantes, incrementando la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso bajo luz visible, así como el incremento en los ciclos de vida.

1.7 Objetivo General.

Evaluar la degradación fotocatalítica de colorantes, mediante el uso de un composito de $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{Algas}$ en forma de polvo y película en sustrato de PET iluminados bajo luz solar simulada.

1.7.1 Objetivos Específicos.

- Caracterizar el oxalato de hierro y el alga ambos comerciales.
- Sintetizar FeC_2O_4 , mediante el método de precipitación química .
- Incorporar FeC_2O_4 y *A.platensis* por el método de impregnación asistida por microondas para la formación de Compositos a diferentes relaciones.
- Caracterizar los polvos obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de UV-/Vis., BET, FTIR Y fotoluminiscencia.
- Determinar la mejor relación $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-A.platensis}$ así como, la proporción catalizador-contaminante en función de su respuesta fotocatalítica.
- Depositar en película el composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ por el método dip coating.

- Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los polvos y películas de $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A. platensis}$ mediante las técnicas UV-Vis y TOC.
- Evaluar la estabilidad del material a través de ciclos sucesivos en la evaluación fotocatalítica de $\text{FeC}_2\text{O}_4\text{-A. platensis}$ en los colorantes.
- Determinar mediante pruebas de scavengers las especies que más influyen en las reacciones fotocatalíticas.

CAPÍTULO II

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los métodos empleados en la síntesis y caracterización del FeC_2O_4 (oxalato de hierro II) obtenido por el método de precipitación química, la caracterización del oxalato de hierro II comercial y la microalga (*A.platensis*), así como la preparación de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ (Oxalato de hierro II/ microalga) en diferentes relaciones masa-masa (10:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 y 1:10) en forma de polvo y depositado en película (ambos modos obtenidos de la mezcla de reactivos comerciales), y la preparación del composito en polvo $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ 10:1 utilizando el oxalato de hierro II sintetizado; En la obtención de los compósitos se utilizó el método de impregnación asistida por microondas. El depósito de películas se realizó por dip coating. Para el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los precursores y los compositos elaborados fueron empleadas diversas técnicas de caracterización tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), área superficial (BET), espectroscopía de reflectancia difusa (ERD), espectroscopía infrarroja (FT-IR) y fotoluminiscencia (PL). Una vez caracterizadas las muestras, estas fueron evaluadas para la degradación de los colorantes Verde Malaquita 10ppm, Indigo Carmin 20ppm y Reactivo black 5 15ppm, por último, se evaluó la reproducibilidad y la determinación de especies reactivas en los procesos fotocatalíticos. En la **Figura 2.1** se muestra un esquema general del desarrollo de esta investigación.

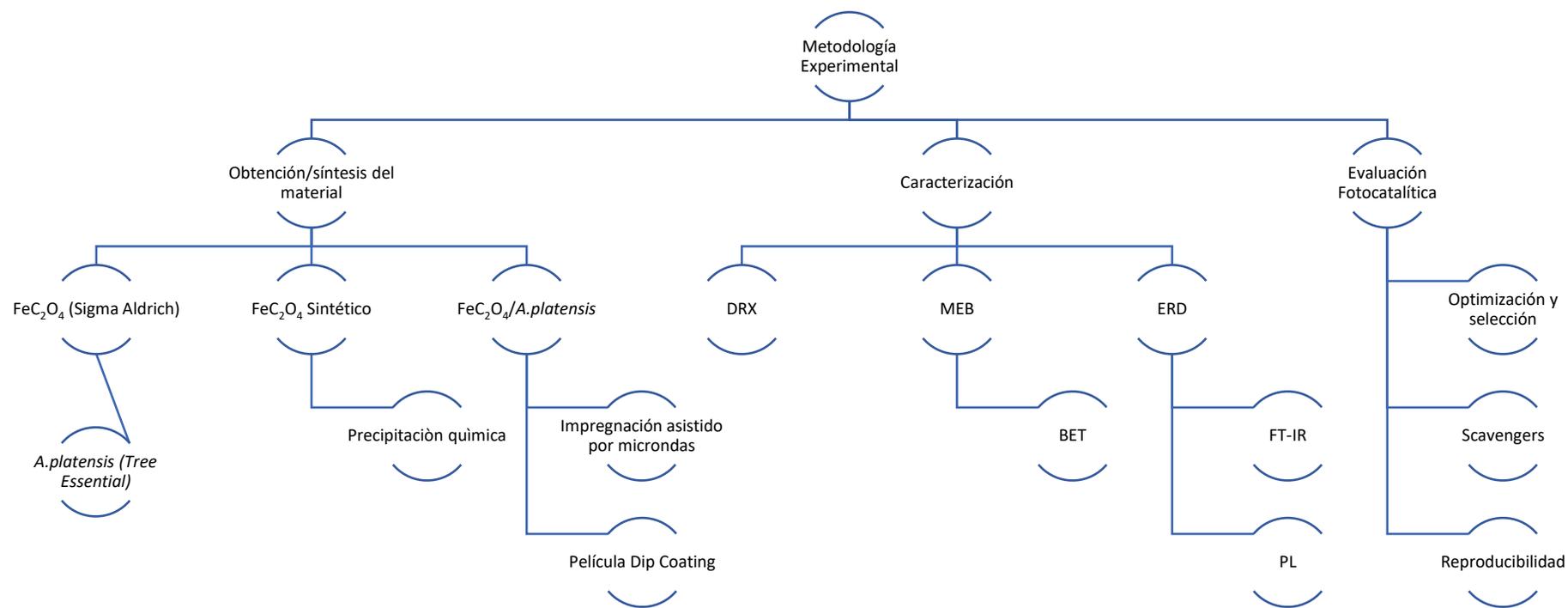


Figura 2.1 Esquema General de la Metodología Experimental.

2.1 Obtención de los Materiales

Para la obtención de los compositos en forma de polvos utilizados en este trabajo, y la preparación de las películas, se emplearon los siguientes reactivos: oxalato de hierro II (FeC_2O_4) marca Aldrich, con un grado de pureza >99%, polvo de alga espirulina (*Arthrospira platensis*), grado de pureza 100%, marca Tree Essentials. Para la síntesis del oxalato de hierro II (FeC_2O_4) por el método de precipitación química, se utilizaron como precursores el ácido oxálico (99.5%) marca Especialidades químicas y sulfato ferroso heptahidratado ($\geq 99\%$) marca Aldrich.

2.1.1 Síntesis de FeC_2O_4

En la síntesis del FeC_2O_4 se empleó el método de precipitación química, llevado a cabo de la siguiente manera; en una plancha de agitación magnética se colocó un vaso de precipitado de 250 mL donde se mezclaron 1.26g de ácido oxálico en 100 mL de agua desionizada, permaneciendo en agitación durante 5 minutos, al término de este tiempo el vaso se transfirió a un baño químico a 60°C.

En un segundo vaso de precipitado de 150mL se preparó una solución de FeSO_4 a 0.1M (2.78g en 100mL de agua desionizada), una vez que la solución de ácido oxálico alcanzo la temperatura de 60°C se agregó la solución de FeSO_4 a la solución de ácido oxálico; la mezcla se dejó reaccionando durante 1 hora a 60°C.

Posteriormente se obtuvo un precipitado el cual se centrifugó y lavó con agua desionizada varias veces para retirar las impurezas. Una vez recuperado el material paso a ser secado en horno a una temperatura de 80°C por medio día.

En la **Figura 2.2** se muestran los pasos del método por precipitación química. El material preparado se reservó hasta ser utilizado para la preparación del composito con la relación de microalga seleccionada.



Figura 2.2. Diagrama de síntesis por precipitación química de FeC_2O_4 .

2.2 Preparación de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ por el método de impregnación asistido por microondas.

Primero se prepararon los compositos oxalato de hierro II y la microalga *A.platensis* utilizando reactivos comerciales. Los compositos se realizaron de la siguiente manera: en una plancha de agitación magnética se colocó un vaso de precipitado de 150mL, se agregó 20 mL de agua desionizada, en seguida se añadió 20 mL de etanol manteniéndose en agitación magnética por 5 minutos, posteriormente se agregaron los precursores en orden, iniciando primero con la microalga (*A.platensis*) y enseguida se adicionó el FeC_2O_4 .

Las relaciones de las mezclas preparadas del composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ fueron: 10:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:10. Utilizando el mismo procedimiento se

realizó la mezcla de FeC_2O_4 sintetizado y *A.platensis* comercial para la preparación de la relación 10:1 (FAS10:1).

En la **Tabla 2.1** se muestra la cantidad empleada de precursores para la formación de compositos, así como la nomenclatura que se le dio a cada muestra preparada.

Tabla 2.1. Cantidad de precursor para la preparación de los compositos FeC_2O_4 /*A.platensis*.

Nomenclatura	Cantidad de FeC_2O_4 (SigmaAldrich)	Cantidad de <i>A.platensis</i>	Cantidad de FeC_2O_4 Sintetizado Precipitación química
FA 10:1	1 g	0.1g	
FA 3:1	1 g	0.357g	
FA 2:1	1 g	0.5 g	
FA 1:1	1 g	1 g	
FA 1:2	0.5 g	1 g	
FA 1:3	0.357 g	1 g	
FA 1:10	0.1 g	1 g	
FAS 10:1		0.1g	1 g

El producto obtenido se transfirió a un baño de ultrasonido y se mantuvo durante dos horas, para favorecer la dispersión de las partículas. En seguida las muestras se colocaron en un horno microondas casero Marca HAMILTON BEACH

(P70820AP-G5W) 1050W durante 15 minutos (5s on y 15s off). Finalmente, la mezcla se secó a 80°C durante 12 horas hasta obtener un polvo el cuál se transfirió a un crisol para su molienda. En la **Figura 2.3** se muestra el método de preparación.

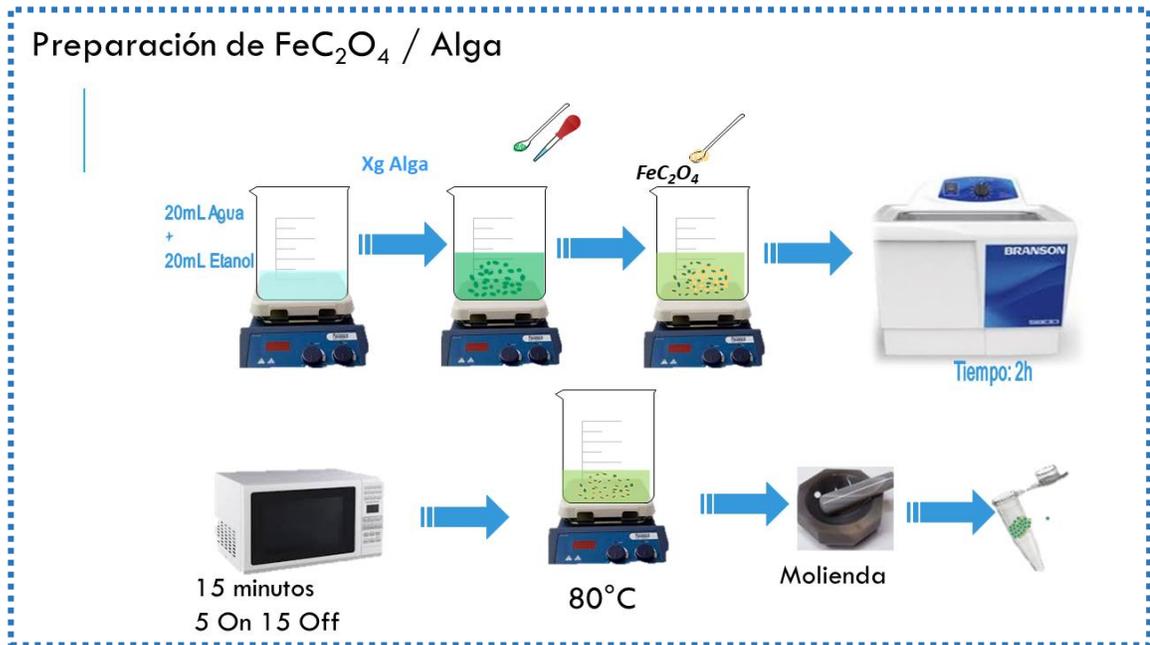


Figura 2.3. Método de preparación de polvos FeC_2O_4 /*A.platensis*.

2.3 Preparación de películas del composito FeC_2O_4 /*A.platensis* por Dip Coating.

2.3.1 Preparación de los sustratos.

Láminas de PET con dimensiones de 2 X 2.5 cm se usaron como sustratos para las películas del composito FeC_2O_4 /*A.platensis*.

La preparación se realizó de la siguiente manera: primeramente, los sustratos se depositaron en un vaso precipitado para ser limpiados con alcohol isopropílico (99%, Fermont), el vaso con los sustratos fue llevado al baño de ultrasonido

durante 15 minutos. Por último, se retiró el alcohol isopropílico para proseguir con el lavado con agua destilada durante 15 minutos en el baño de ultrasonido. Una vez secados los sustratos fueron llevados a una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.3M por 10 minutos para tratar el sustrato antes del depósito del material.

2.3.2 Depósito de $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ por Dip Coating.

Para el depósito de las películas, primeramente, se preparó una mezcla de la muestra depositar. En este proceso se utilizó la muestra FA10:1. Empleando el siguiente procedimiento: Primeramente, se agregó 0.5g de fotocatalizador (FA10:1) a un mortero y se molió durante 10 minutos, se añadió 1.5mL de etanol, y se continuó la molienda durante 10 minutos más, para homogeneizar la mezcla.

En otro vaso precipitado se añadió un 10% en peso de etilcelulosa con respecto a la masa del fotocatalizador junto con 1.5mL de etanol y se colocó en un ultrasonido durante 30 minutos. Una vez pasado el tiempo en otro vaso precipitado se agregó la etilcelulosa junto con la mezcla previamente realizada en el mortero, añadiendo 15 mL de etanol, esta mezcla se dejó en ultrasonido por 15 minutos.

Una vez finalizado el proceso de la preparación de la mezcla, se prosiguió a emplear el método de depósito de películas dip coating utilizando un equipo Nadetech Innovations modelo ND-DC Dip Coater. A continuación, se sumergió verticalmente un sustrato PET (2 cm x 2,5 cm) a una velocidad de 40 mm / minuto. La película se dejó secando al aire libre (27°C +/- 2°C) durante 24 horas.

Los sustratos de PET se pesaron antes y posterior al depósito para estimar la cantidad de material depositado en el sustrato. El proceso de preparación de la mezcla del compósito y el depósito por el método de dip coating se muestra en la **Figura 2.4**.

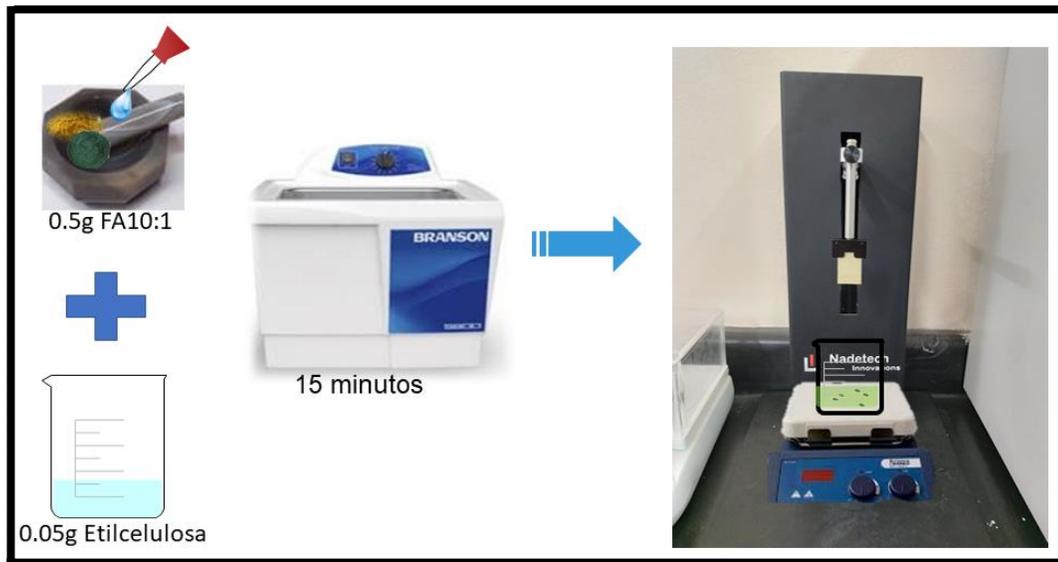


Figura 2.4. Proceso de preparación de la muestra y depósito de la película por Dip coating.

2.4 Caracterización de las muestras estudiadas.

Para determinar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de todos los materiales preparados, así como los precursores comerciales fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas.

2.4.1 Análisis estructural por medio de Difracción de Rayos X.

El análisis estructural de los compósitos formados en polvo y película, así como los precursores fueron caracterizados en un difractómetro EMPYREAN con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) el análisis se realizó en un intervalo de 10° a 70° en 2θ con un tamaño de paso 0.026° y un tiempo de paso de 96.36 s. Para

la identificación de las fases se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

2.4.2 Análisis por medio de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

Para determinar la morfología de las muestras estudiadas en polvo y películas se utilizó un Microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6490LV equipado con un microanálisis EDS (Espectroscopía por Dispersión de Energía) para la determinación química por mapeo elemental de las superficies de los materiales. Estas técnicas nos muestran indirectamente los tamaños de partículas, así como el análisis elemental de los materiales^{65,66}.

La preparación de los materiales para el análisis se realizó, primeramente, depositando los polvos en una cinta de carbón, los cuales fueron recubiertos mediante una aleación de oro-paladio por el equipo DENTON VACUUM modelo Desk IV. Una vez hecho el recubrimiento se colocaron en el microscopio y se hizo un mapeo de las zonas a diferentes magnificaciones para observar su morfología.

2.4.3 Análisis BET (Fisorción de nitrógeno).

La medición del área superficial de las muestras en polvo fue dada por el equipo Japan Belsor mini II, por medio del método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mediante la fisorción de nitrógeno. Antes de ser analizadas las muestras, primero fueron llevadas a una desgasificación a 100°C por 3 h para eliminar la humedad presente, posteriormente al proceso anterior, fueron llevadas a la estación de análisis para llevar a cabo la medición del área superficial.

2.4.4 Análisis por medio de la espectroscopia de reflectancia difusa.

Para la medición de la propiedad óptica como la banda prohibida (E_g) de las muestras se utilizó el equipo de Agilent Technologies modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con una esfera de integración que se utiliza para medir reflectancia y transmitancia de las muestras.

Las muestras fueron colocadas en un portamuestras que contaba con un sello hermético para asegurar las muestras en polvo, y por otro lado un cristal de cuarzo por el cual la luz pasa para interactuar con la muestra. El Análisis se efectuó en un intervalo de longitudes de onda de 200–800nm, a partir de los datos arrojados de absorbancia de cada muestra se trazó una pendiente desde el punto máximo hasta el eje de las x para conocer la longitud de onda que fue aplicada para el modelo de Tauc como se muestra en la siguiente ecuación:

$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$, donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de plank.

se sustituyeron los resultados obtenidos en la siguiente ecuación:

$$E_g = 1240/\lambda \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde: λ =Longitud de onda de la luz excitada.

E_g = Energía de banda prohibida.

2.4.5 Análisis por Espectroscopía de infrarrojo.

Esta técnica nos permite caracterizar compuestos, que por otras técnicas es difícil observarlos. En ese sentido fue una técnica crucial para la identificación de

materiales con estructura orgánica como los que fueron empleados en este trabajo. El equipo que se utilizó es de la marca perkinElmer (FT-IR/FIR) Spectrometer Frontier. Para este análisis las muestras en polvo fueron llevadas a una corrida de 64 barridos de 600 a 4000 cm^{-1} .

2.4.6 Análisis por fotoluminiscencia.

Con esta técnica fue analizar la estructura electrónica de los compuestos por procesos como recombinación del electrón-hueco y transferencia de cargas mediante los espectros de emisión de fotoluminiscencia. Para este análisis se utilizó el equipo Agilent Cary Eclipse. en una longitud de onda de excitación de 325nm para el FeC_2O_4 . Con un rango de emisión de 350nm a 600nm. El slit de emisión y excitación fue de 5 nm.

2.5 Evaluación Fotocatalítica.

La Evaluación fotocatalítica para las muestras se realizó en un reactor tipo batch con una cámara de enfriamiento el cual consta de un sistema de recirculación de agua para mantener la temperatura constante y agitación continua, la iluminación en el reactor fue centrada convexa con una lampara de Xenón de 35W. Como se muestra en la **Figura 2.5**.

Para evaluar la efectividad fotocatalítica de los materiales preparados en la degradación de compuestos orgánicos se utilizaron como modelos de contaminantes tres colorantes: Verde Malaquita (Marca HYCEL reactivos químicos), Indigo Carmín (Marca Sigma Aldrich, contenido colorante 85%), y Reactive Blank 5 (Marca Sigma Aldrich, Contenido colorante $\geq 50\%$).

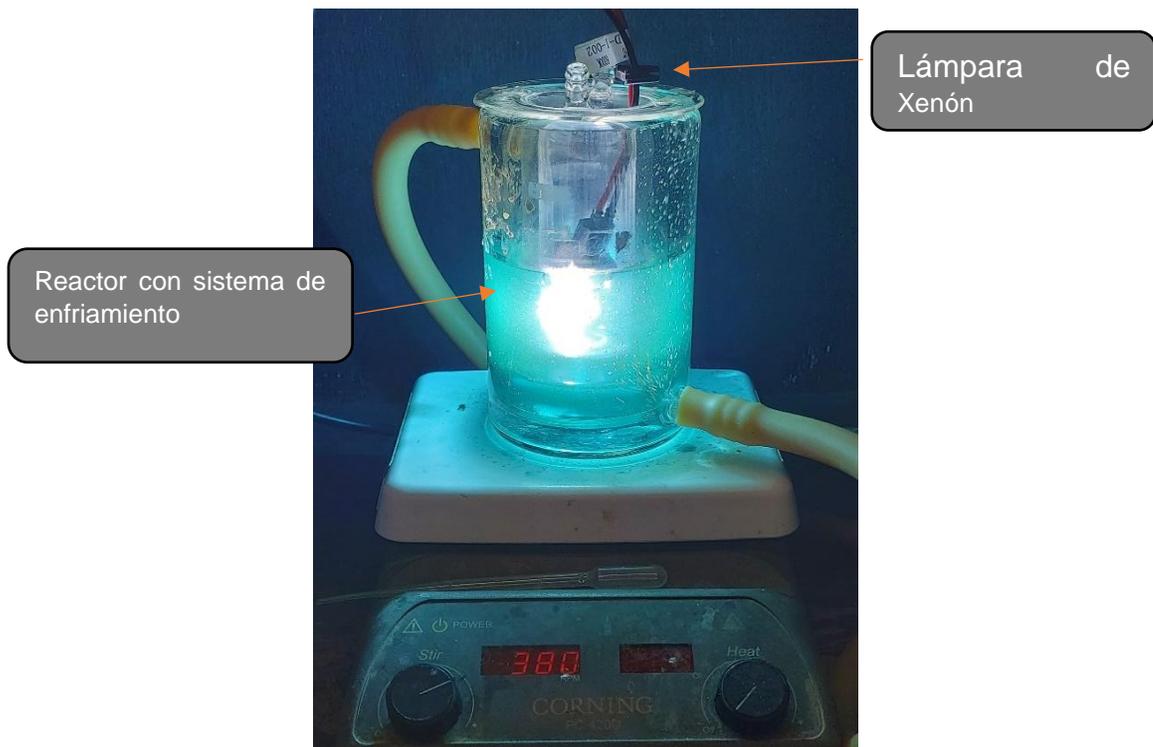


Figura 2.5. Sistema empleado para los Procesos fotocatalíticos.

2.5.1 Prueba fotocatalíticas para la degradación de colorantes por polvos.

Antes de iniciar con las pruebas fotocatalíticas se realizaron curvas de calibración de los contaminantes a partir de la preparación de soluciones con diferentes concentraciones conocidas de cada uno de los contaminantes orgánicos (colorantes). Esto con la finalidad de identificar las longitudes de banda de máxima absorción para cada contaminante el análisis fue monitoreado empleando un espectrofotómetro de UV-Vis Perkin Elmer, Lambda 35. Las longitudes correspondientes para Verde Malaquita, Indigo Carmin y Black 5 fueron 617nm, 630nm y 600nm respectivamente.

Las pruebas fotocatalíticas de los materiales objeto de estudio, se llevaron a cabo en distintas relaciones, primeramente, con el colorante Verde Malaquita como se muestra de la siguiente manera:

A) Relación Catalizador-Contaminante 1:1

- Primeramente, se preparó una disolución del contaminante Verde Malaquita a 10ppm, 180mL del colorante se colocó en el reactor.
- Posteriormente se pesó y se adiciono al reactor tipo batch 180 mg del catalizador, para obtener una relación catalizador-contaminante 1:1; El reactor con la solución y el catalizador dentro fue colocado en una plancha de agitación magnética manteniéndose en agitación constante a 380 RPM.
- Se encendió la lámpara de Xenón de 35 W para iniciar la reacción fotocatalítica y al mismo tiempo se activó el sistema de enfriamiento del reactor para mantener una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 6$.
- Se tomaron alícuotas de aproximadamente 7 mL en intervalos de tiempo de 30 minutos durante 2 horas.
- Las alícuotas tomadas fueron centrifugadas durante 10 min a 4000 RPM con la finalidad de separar el fotocatalizador de la solución contaminante.
- Por último, las muestras de las mediciones de cada concentración del contaminante fueron analizadas por espectrofotómetro Uv-Vis (Perkin Elmer Lambda 35) siendo las longitudes de onda seleccionada para los colorantes, de 200 a 700 nm.

B) Relación Catalizador-Contaminante 1:2

Posteriormente se repitió el mismo procedimiento solo con las relaciones más óptimas variando a una relación catalizador-contaminante 1:2 y el tiempo a 120 minutos, tanto para los colorantes Verde Malaquita (10 ppm), Indigo Carmin (20 ppm) y Reactive Black 5 (15 ppm).

2.5.2 Prueba fotocatalítica para películas en la degradación.

Para estas pruebas se utilizó un reactor tipo batch de 120mL con las mismas condiciones descritas en la reacción con polvo (Sección 2.5.1).

Las películas se colocaron alrededor del interior del reactor, en seguida se adiciono 100mL del colorante objeto de estudio para cumplir la relación catalizador-contaminante 1:2. Para este proceso se tuvo una agitación constante de 110 rpm. El ensamble del proceso se muestra en la **Figura 2.6**.

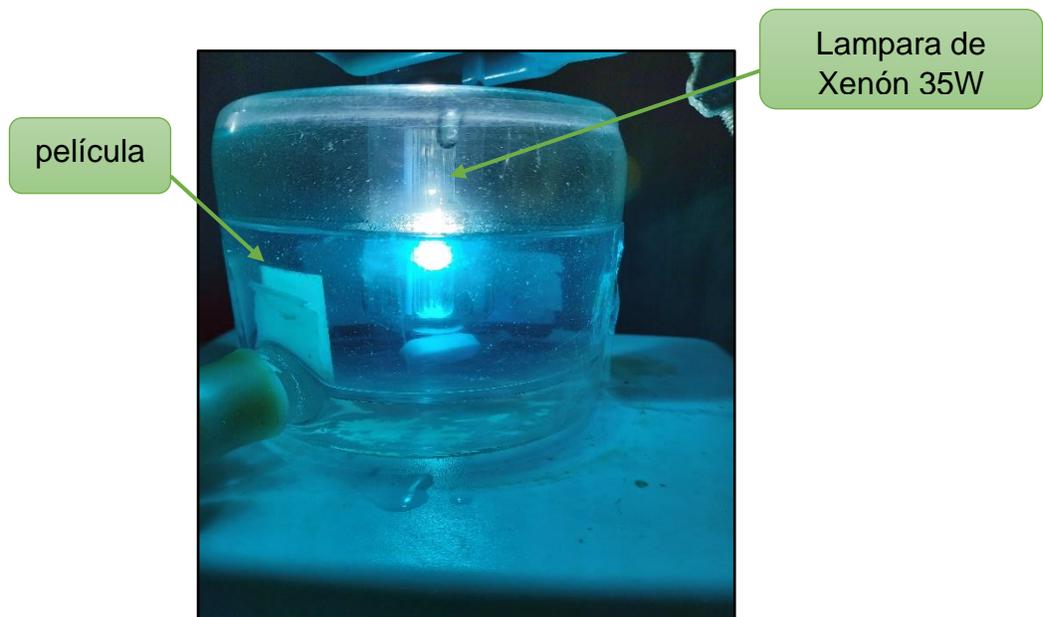


Figura 2.6. Sistema para la evaluación fotocatalítica en película.

2.6 Determinación del grado de mineralización por medio del Contenido de Carbono Total (TOC).

Esta técnica nos permite analizar el grado de mineralización de los contaminantes orgánicos en este caso de los colorantes empleados, determinando la cantidad presente de carbono en una muestra líquida. Para este estudio se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo 5000 A.

Las condiciones de operación del equipo fueron: un flujo de entrada de aire de 150 mL/min; una presión interna de 200 kPa y un volumen de muestra de aproximadamente 15 ml. Se encendió el equipo y se abrió la válvula de aire comprimido. Se observó que la presión estuviera en el valor requerido de 400 psi . Antes de analizar cualquiera de las muestras, se hizo varios lavados con agua desionizada y una solución de ácido nítrico (HNO_3) y ácido fosfórico (HPO_4), para posteriormente hace una lectura al agua y así obtener una concentración de carbono <1 ppm. Una vez realizado la lectura, se prosiguió con el análisis de las muestras de los colorantes a concentración inicial y concentración final posterior a 120 minutos.

2.7 Pruebas para la determinación de especies Oxidantes (Scavengers).

Para conocer las especies oxidantes que se involucran significativamente durante el proceso fotocatalítico como lo son h^+ , $\text{OH}\bullet$, H_2O_2 y O_2^- , se añadieron distintos compuestos y reactivos secuestradores de estas especies, tomando en cuenta el peso molecular de cada sustancia, colorante, así como la molaridad de

cada uno para conocer la cantidad necesaria de cada reactivo a utilizar. En el caso de la catalasa fue un peso contante de 0.06 g, al igual que la benzoquinona de 1 mL, sin embargo, para la benzoquinona se disolvió 0.01 g en 100 mL para posteriormente tomar 1 mL. Los reactivos y la cantidad utilizados son mostrados en la **Tabla 2.2**.

El procedimiento empleado para estas pruebas fue descrito en el apartado 2.5.1 con la diferencia de que estas pruebas fueron analizadas en la relación catalizador-contaminante 1:2, además de que se pesó la cantidad necesaria de cada reactivo y se añadió a la solución del colorante para iniciar el proceso fotocatalítico.

Tabla 2.2 Cantidad de reactivos para la determinación de especies oxidantes.

Reactivo	Especie	Concentración
		<i>Verde Malaquita</i>
Isopropanol	OH●	0.296mL
KI	h+	0.0019g
Catalasa	H ₂ O ₂	0.06g
Benzoquinona	O ₂ -	1mL

2.8 Pruebas de Reproducibilidad.

Para la determinación de la estabilidad de los materiales y descartar procesos de foto-corrosión, se realizaron pruebas de reproducibilidad al material con mejor rendimiento. Para observar estos fenómenos es necesario llevar el mismo material reacción tras reacción, sí existe una disminución de efectividad contra el

contaminante entre un ciclo a otro habrá un efecto de foto-corrosión. El material se probó en 3 ciclos sucesivos a las mismas condiciones de las reacciones descritas en la sección 2.5.1 (B), pero en cada termino de reacción el material fue recuperado y llevado al siguiente ciclo.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las distintas técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), área superficial (BET), espectroscopía de reflectancia difusa (ERD), espectroscopía infrarrojo (FT-IR) y fotoluminiscencia (PL) que se utilizaron para analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales objeto de estudio, El oxalato de hierro (II) FeC_2O_4 grado comercial y el FeC_2O_4 sintetizado por precipitación química, y *A.platensis* conocida como espirulina, así como las distintas mezclas de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ preparados a diferentes proporciones por el método de impregnación asistida por microondas. Posteriormente los precursores y las distintas muestras del composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ se evaluaron en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos modelo, bajo luz solar simulada.

3.1 Caracterización de los Materiales en polvo: Oxalato de hierro (FeC_2O_4) y *Arthrospira platensis* (*A.platensis*).

3.1.1 Caracterización del Oxalato de hierro (FeC_2O_4).

3.1.1.1 Difracción de Rayos X.

Para los fines de la investigación se utilizó el oxalato de hierro (FeC_2O_4) comercial y sintetizado empleando el método de precipitación química como se describe el

Cap II (sección 2.1) obtenido a 80°C. Para confirmar la fase de interés los materiales fueron evaluados mediante la técnica de DRX. En la figura 3.1 se muestra el Difractograma obtenido.

En la **Figura 3.1(a)** se muestra el difractograma correspondiente al oxalato de hierro sintetizado por el método de precipitación química, De acuerdo con la imagen podemos observar que, todas las reflexiones coincidieron con la tarjeta JCPDS 022-0635, el cuál es identificado como oxalato de hierro (II) en su fase β , con estructura cristalina ortorrómbica con una constante cristalográfica $a = 1.226\text{nm}$ $b = 0.557\text{nm}$ y $c = 1.548\text{nm}$, grupo espacial: Cccm (No 66).

No se observa otras reflexiones o la presencia de mezclas de fases por lo que podemos afirmar que se obtuvo la fase pura. El difractograma, presenta una reflexión de mayor intensidad situada en $2\theta = 18.53^\circ$, con un plano cristalino (111), seguido de picos de menor intensidad los cuáles se presentan a valores de $2\theta = 22.97^\circ, 29.44^\circ, 34.32^\circ, 39.95^\circ, 42.73^\circ, 46.42^\circ, 48.09^\circ$, respectivamente.

De la misma manera el FeC_2O_4 grado reactivo marca (SigmaAldrich), fue analizada por difracción de rayos X para conocer la pureza del material. El resultado obtenido se presenta en la **Figura 3.1 (b)**. Las reflexiones fueron indexadas con la tarjeta de identificación del Oxalato de Hierro JCPDS-00-023-0293; el material es altamente cristalino presentando reflexiones con gran intensidad en $2\theta = 18.46^\circ, 18.88^\circ, 22.89^\circ, 24.48^\circ, 24.75^\circ, 29.73^\circ, 33.74^\circ, 34.22^\circ, 39.88^\circ, 42.58^\circ, 44.79^\circ, 46.59^\circ, 47.07^\circ, 48.04^\circ, 50.18^\circ$ característico del patrón de difracción de Humboldtine syn correspondiente al oxalato de hierro en su fase α encontrándose en el grupo espacial monoclinico I2/a (15) con $a = 9.921$ $b = 5.556$

y $c = 9.707$ coincidiendo con la tarjeta por lo que podemos asegurar que el material es puro.

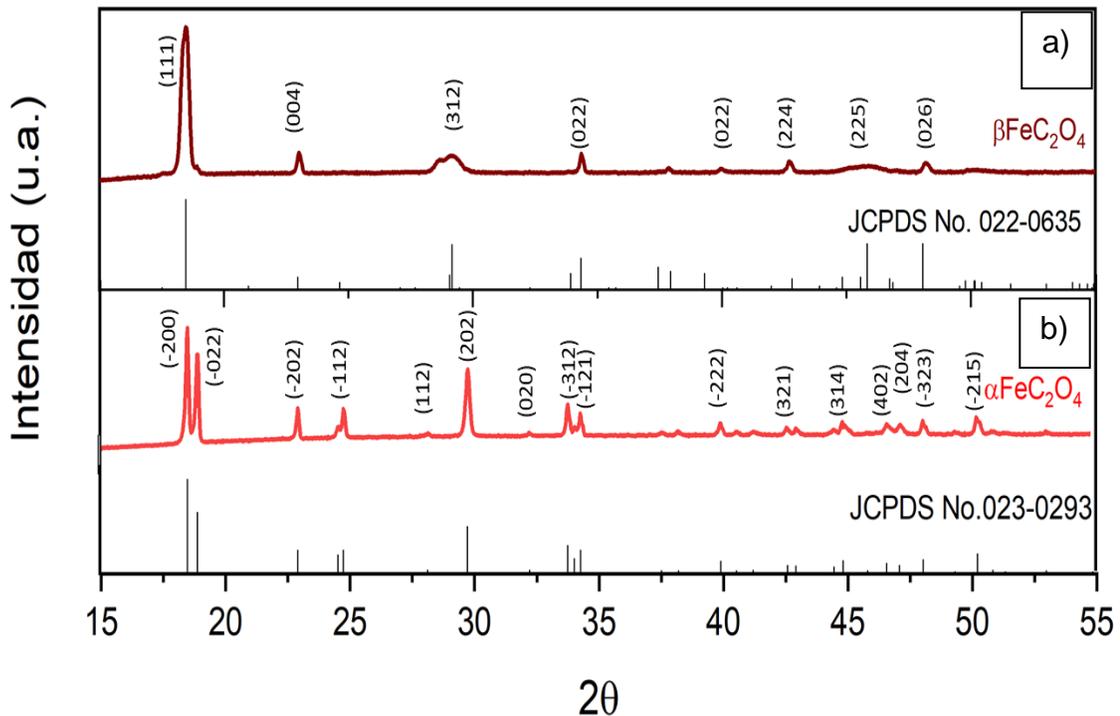


Figura 3.1 Difractograma de las fases de FeC₂O₄ obtenidas β FeC₂O₄ (a) y αFeC₂O₄ (b).

3.1.1.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del FeC₂O₄.

Los catalizadores de FeC₂O₄ en polvo sintetizado por precipitación química y grado comercial fueron analizados por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología y estimar las longitudes de las partículas, así como determinar las diferencias entre las fases α y β.

A) βFeC₂O₄.

En la **Figura 3.2** se muestran las micrografías obtenidas del βFeC₂O₄ sintetizado por el método de precipitación química, en la imagen 3.2 (a) se puede apreciar

que, las partículas presentan ligera aglomeración con tamaños de aproximadamente entre 15 y 20 μm de largo, mayormente uniformes en forma de prismas cuadrangulares, además se logra identificar sobre la superficie de las partículas mayores a 10 μm pequeñas partículas en forma de rods y sheets.

En la **Figura 3.2 (b)** con una magnificación mayor se logra visualizar más claramente la buena distribución de las partículas, además se puede observar algunas de las partículas características de la fase β (sheets⁶⁷).

En la **Figura 3.2 c)** se muestra desde una vista frontal la base de las partículas del β FeC_2O_4 , donde se visualiza la distribución del interior del prisma con un diametro cercano a 5 μm , en forma de sheets apiladas una sobre otra estructuradamente, además en las superficie de las bases del prisma se muestran algunas partículas que se juntan ocasionalmente para formar partículas secundarias debido a la mutua atracción entre partículas⁶⁸.

Estas partículas, presentan tamaños más grandes comparado con lo reportado en la bibliografía en la síntesis de la fase β , esto posiblemente se deba al método de síntesis debido tiempo expuesto de 12 horas a temperaturas de 80°C teniendo efecto sobre el crecimiento orientado de las partículas sin transformarse en fase α debido a la ausencia de los complejos de ácido oxálico $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_x]^{2(x-1)}$ que influye en el crecimiento del cristal para la transición de la fase β a la fase α ⁶⁸⁻⁷⁰.

Por otro lado estos resultados de una morfología homogénea muestran y confirman la alta cristalinidad observada en la técnica de difracción de rayos X.

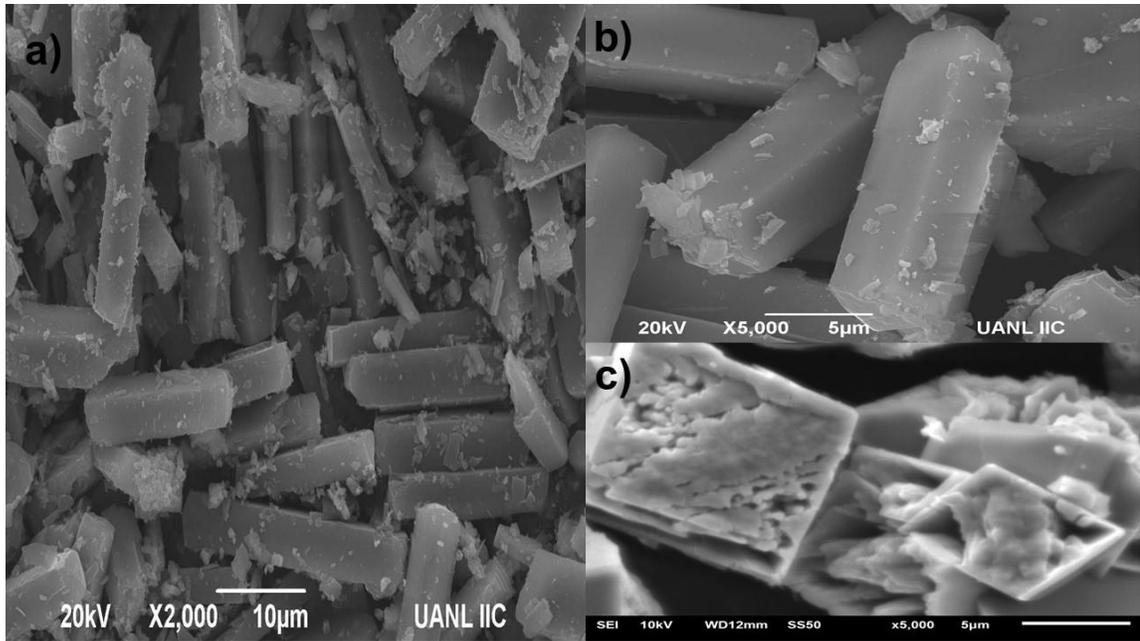
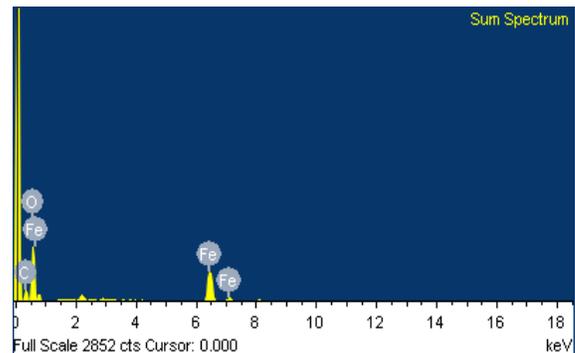


Figura 3.2 Micrografías de β FeC_2O_4 sintetizado por precipitación química a 60°C durante 1 hora y secado a 80°C por 12 horas.

Para verificar la formación del material se analizó por EDS. En la **tabla 3.1** se muestran el porcentaje atómico y el porcentaje en peso de β FeC_2O_4 , en la cual se puede observar que es muy similar al porcentaje atómico teórico calculado, la relación atómica de C a Fe es $2:1^{71}$. Por lo que podemos corroborar por esta técnica que el polvo está preparado estequiométricamente, coincidiendo con el resultado de difracción de rayos X.

Tabla 3.1 Valores del análisis EDS para β FeC_2O_4

Elemento		
Elemento	% en peso	% atómico
C	17.56	29.59
O	44.90	56.81



Fe	37.54	13.61
Total	100	100

B) $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$.

En la **Figura 3.3** podemos observar las micrografías de las partículas de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ en polvo grado comercial marca sigma Aldrich, donde se puede observar en la **Figura 3.3 (A)** que las partículas son completamente heterogéneas en su morfología, sobresaliendo partículas en forma de rods entre 15-20 μm aglomeradas en forma de prismas cuadrangulares irregulares, y sobre su superficie partículas menores de 5 μm tanto rods como en forma de cubos irregulares (**Figura 3.3 B**).

Con una magnificación mayor en la **Figura 3.3 (C)** podemos observar que incluso presentan partículas sobre las superficies de los rods. Al presentar estas formas heterogéneas disminuya su cristalinidad en comparación con las partículas homogéneas de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ como se muestra en la técnica de difracción de rayos X.

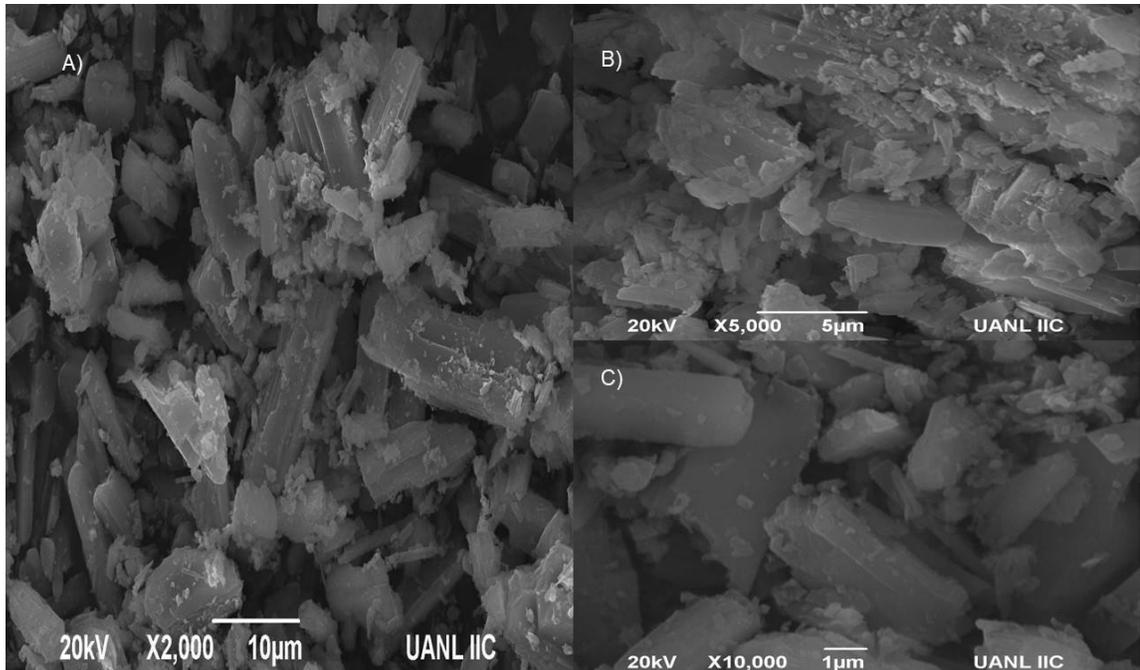


Figura 3.3. Micrografías de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ obtenido comercialmente.

De la misma manera se analizó por la técnica de EDS. Ahí se puede observar que es muy similar al porcentaje atómico teórico calculado. Por lo que podemos corroborar por esta técnica que el polvo está preparado estequiométricamente, coincidiendo con el resultado de difracción de rayos X.

Tabla 3.2 Valores del análisis EDS para $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$

Elemento	% en peso	% atómico
C	23.47	37.42
O	42.53	50.92
Fe	34.00	11.66
Total	100	100

3.1.1.3 Analisis BET de FeC_2O_4 en polvo.

Se obtuvieron los isothermas de adsorción y desorción por la técnica de fisisorción de nitrógeno para FeC_2O_4 obtenidos en fase α y β la grado comercial y sintético.

A) $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$.

El valor obtenido para el área superficial de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ es de $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ son inferiores a lo reportados por K. Zhang y col⁷⁰ que obtuvieron valores superiores a $31.6 \text{ m}^2/\text{g}$ (rod) para esta fase y, J.Dhal y col⁴⁶ $24.9 \text{ m}^2/\text{g}$ (rods) sin embargo las partículas obtenidas en este trabajo son mayores a $10 \mu\text{m}$ en comparación con lo reportados, como se muestra en los resultados de SEM.

La isoterma analizada se muestra en la **Figura 3.4**. De acuerdo con la imagen, la muestra en polvo presenta un isoterma del tipo III. El material presenta poca porosidad, siendo que las interacciones de las moléculas adsorbidas sean fuertes en comparación con la energía de adsorción baja entre la superficie del adsorbente y el adsorbato.

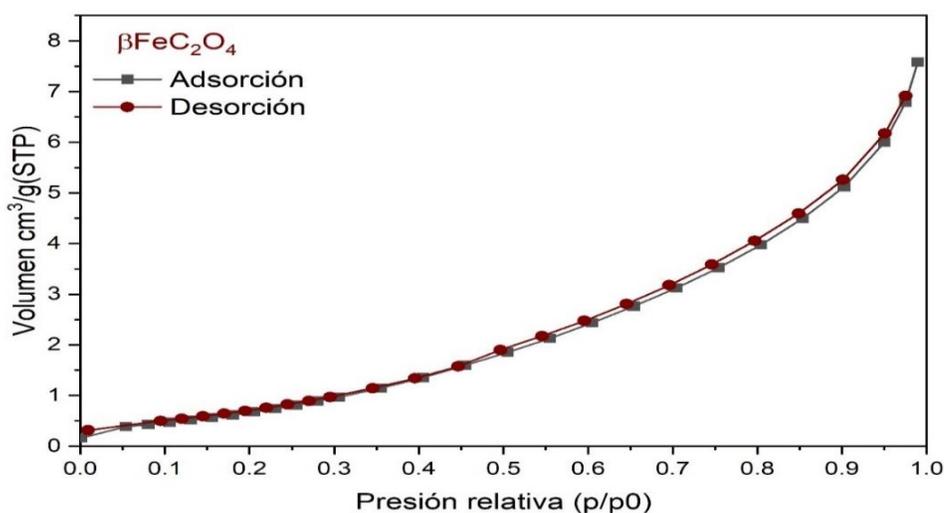


Figura 3.4. Isothermas de adsorción y desorción de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ precipitación química.

B) $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$

De la misma manera se determinó la isoterma de adsorción y desorción para la fase monoclinica $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$. Obteniendo como valores de área superficial del polvo < a 1 m²/g ligeramente inferior al reportado por Xiangqian Fan y colaboradores⁴¹ con 1.3 m²/g, sin embargo existen diferentes literaturas con áreas superficiales mayores a lo obtenido, como lo reportado por Kai Li y col.⁷² con 7.44 m²/g, Keyu. Zhang y col.⁴³ con 64.10 m²/g.

En la **Figura 3.5** se muestra el isoterma correspondiente a la fase $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$. en la imagen se puede observar la isoterma de tipo III. Lo que significa que es un material probablemente no poroso, teniendo mayor debilidad en la mono capa para las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato.

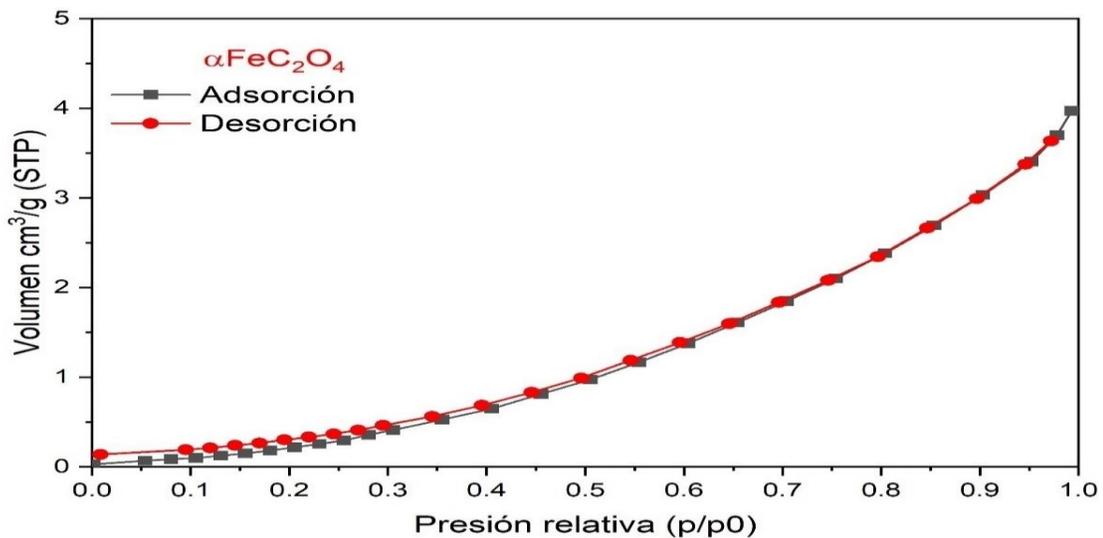


Figura 3.5. Isotermas de adsorción y desorción de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$.

3.1.1.4 Espectros de reflectancia difusa FeC_2O_4 .

Para obtener los valores de la energía de banda prohibida (E_g) se analizaron las muestras del oxalato de hierro en polvo (FeC_2O_4) por espectroscopia de reflectancia difusa.

En la **Figura 3.6** se muestran los espectros obtenidos de ambos polvos para la determinación de los valores del E_g , obteniendo valores para $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ de 2.2 eV correspondiente a 558 nm como lo reportado por Zhaou Liu y col⁶⁷ y para el $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ grado comercial resultó con un valor de 2.1 eV correspondiente a 569nm, valores que nos dan un indicio de que estos fotocatalizadores absorben en la región del visible, estos resultados concuerdan con los valores reportados ^{72,73}. Los picos en ambas muestras alrededor de 210-225nm corresponden a la absorción de transferencia de carga, mientras que los picos alrededor de 400 nm a la absorción de ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ ^{41,67}.

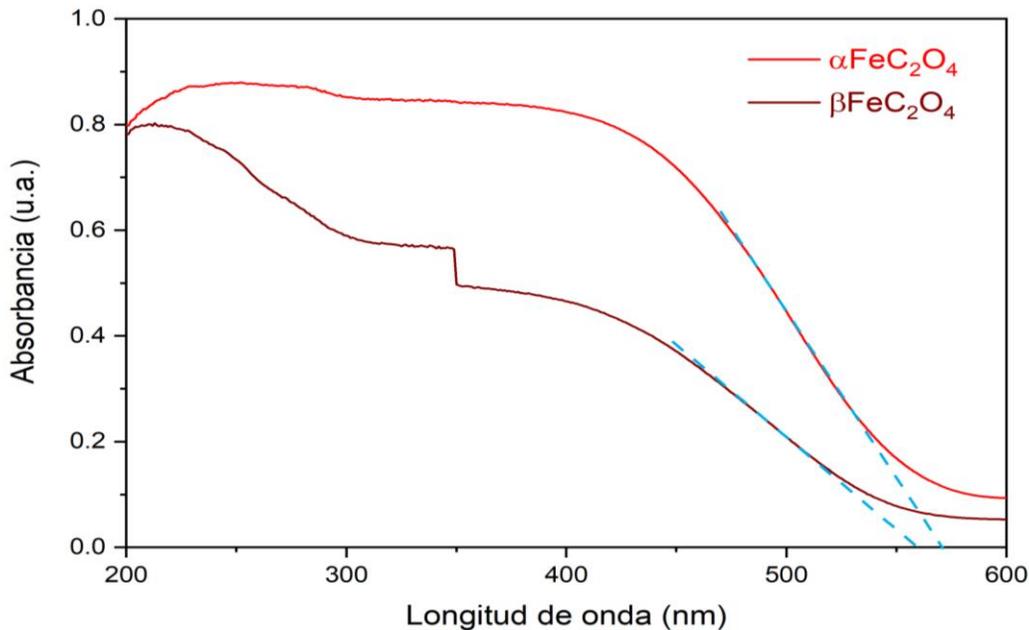


Figura 3.6 Espectro UV-Vis (ERD) de las muestras de FeC_2O_4 .

3.1.1.5 Espectros Infrarrojo de FeC₂O₄.

Mediante esta técnica, se investigó la composición química y estructural de los grupos funcionales de las muestras obtenidas de FeC₂O₄. En la figura 3.7 se muestran los espectros de las bandas del FTIR de los polimorfismos del oxalato de fierro (α FeC₂O₄ y β FeC₂O₄). En la imagen, se observa una banda ancha en 3310 cm⁻¹ correspondiendo a la vibración de los grupos O-H de las moléculas del agua coordinadas estructuralmente, siendo más marcada en α FeC₂O₄ que en el β FeC₂O₄, esto muy posiblemente de deba a que el Oxalato de Fierro comercial es Dihidratado.

En la banda 1614 cm⁻¹ se muestra una señal intensa del estiramiento antisimétrico de C=O, por otro lado un estiramiento simétrico C-O en la banda 1360 cm⁻¹, un estiramiento O-C-O en la banda 1313 cm⁻¹, la banda restante en 818 cm⁻¹ corresponde a la flexión de vibración C=C-O, coincidiendo con lo reportado^{46,73-75}. Ambas muestras comparten bandas de absorción infrarroja idénticas, sin importar lo métodos de síntesis o estructuras cristalina^{76,77}. Las bandas correspondientes al enlace Fe-O se identifican sobre 482-496 cm⁻¹ sin embargo estas no se detectaron debido al alcance del equipo.

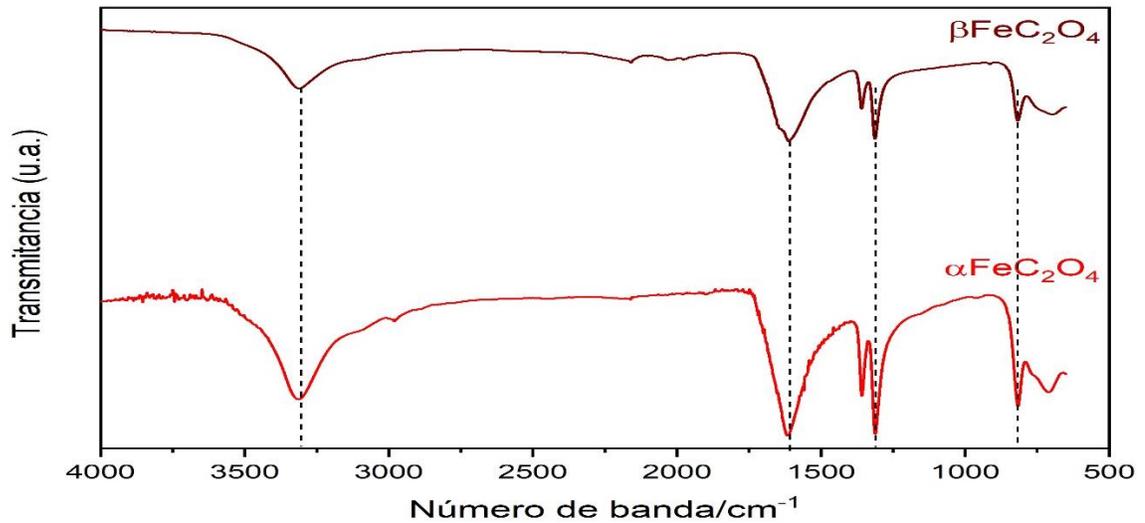


Figura 3.7 Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de FeC_2O_4 .

3.1.2 Caracterización de *Arthrospira platensis* (*A.platensis*).

3.1.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X.

Otro de los precursores fue el alga comercial espirulina (*Arthrospira platensis*), con la finalidad de tener un espectro que nos sirviera de base para las mezclas, fue caracterizado mediante la técnica de Difracción de rayos X. El patrón obtenido se presenta en la **Figura 3.8**. lo que se observa en la figura es una reflexión ancha, amorfa en $2\theta=20^\circ\text{C}$ característica naturalmente de las micropartículas de *A.platensis*, con algunas zonas cristalinas, coincidiendo con lo reportado^{78,79}.

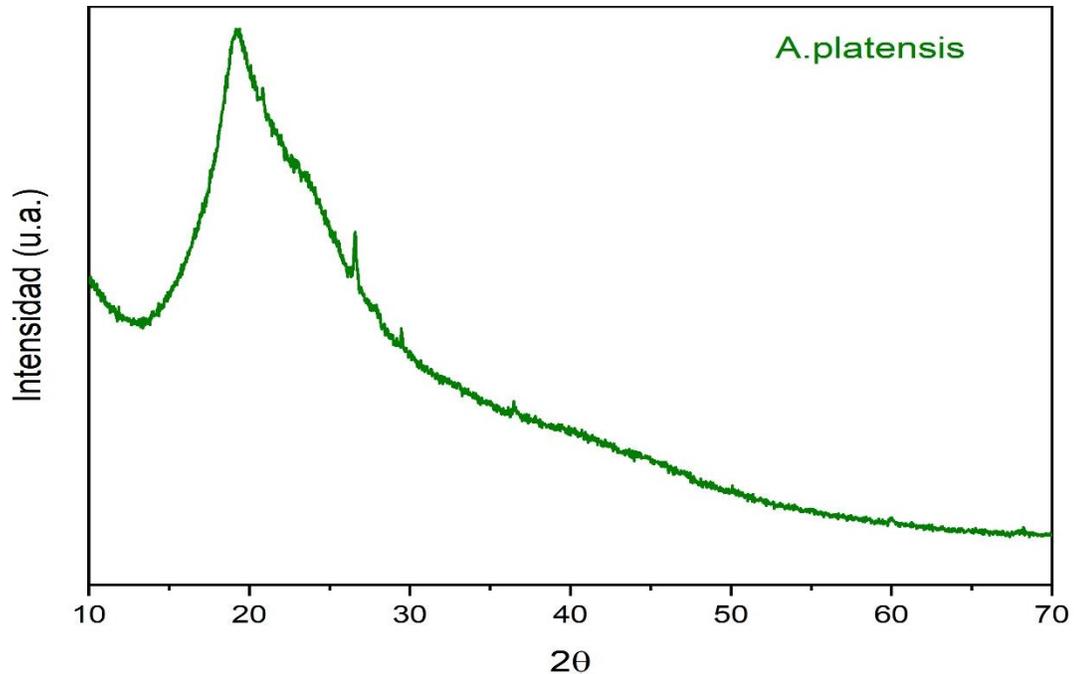


Figura 3.8 patrón de Difracción de rayos X de *A.platensis*.

3.1.2.2 Análisis de *A.platensis* por medio de Microscopía electrónica de barrido.

El polvo de *A.platensis* se preparó según lo descrito anteriormente en la sección 2.2; de la misma manera que las mezclas de los compositos, con la finalidad de conocer la influencia del proceso en el polvo del alga pura y comparar las mezclas con los precursores. En la **Figura 3.9** se muestra la micografía del polvo de *A.platensis* antes del tratamiento. En la imagen se aprecian partículas relativamente heterogéneas de distintos tamaños (a), mayoritariamente partículas mayores a 30 μm de diámetro en forma de hélice comprimida con una estructura no porosa (b). Estas descripciones son características del polvo seco de *A.platensis* como lo reportan en la bibliografía⁸⁰.

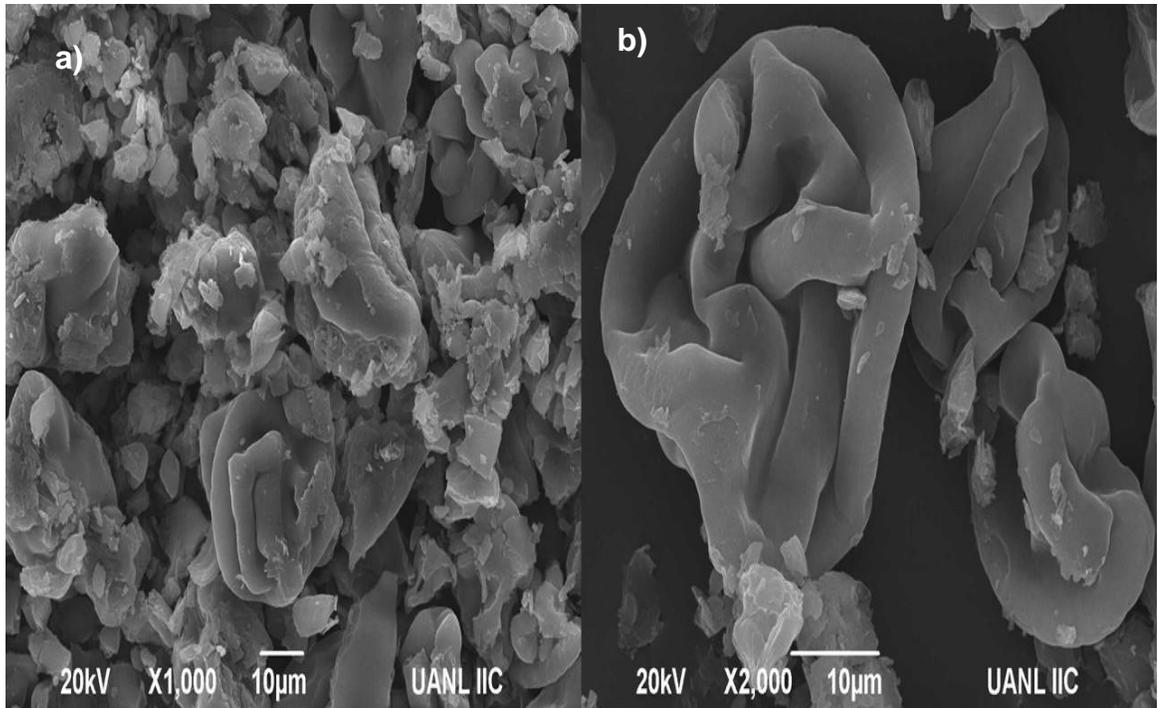


Figura 3.9 Micrografías de *A.platensis* sin procesamiento.

En la **Figura 3.10** se muestran el polvo de *A.platensis* posterior al proceso de preparación (Sección 2.2), en la figura podemos observar claramente un cambio en la morfología de las partículas con un mayor grado de heterogeneidad, con formas muy irregulares entre 10-50 µm, distribuidas ligeramente uniformes (A) como lo reportado por Dotto et al⁷⁸. Aumentando las magnificaciones podemos visualizar que las superficies de las partículas son rugosas, además de la ausencia de las curvaturas de las hélices características de *A.platensis*. Todos estos cambios son debido a los procesos de secado y de molienda que se le dio a la muestra como lo reporta Elier Neri y colaboradores⁸¹. Por lo que, al ser partículas mayores, al formar los composites, podría cuasar una disminución en las intensidades de los espectros de difracción de rayos X con el aumento en porcentaje de la alga *A.platensis*.

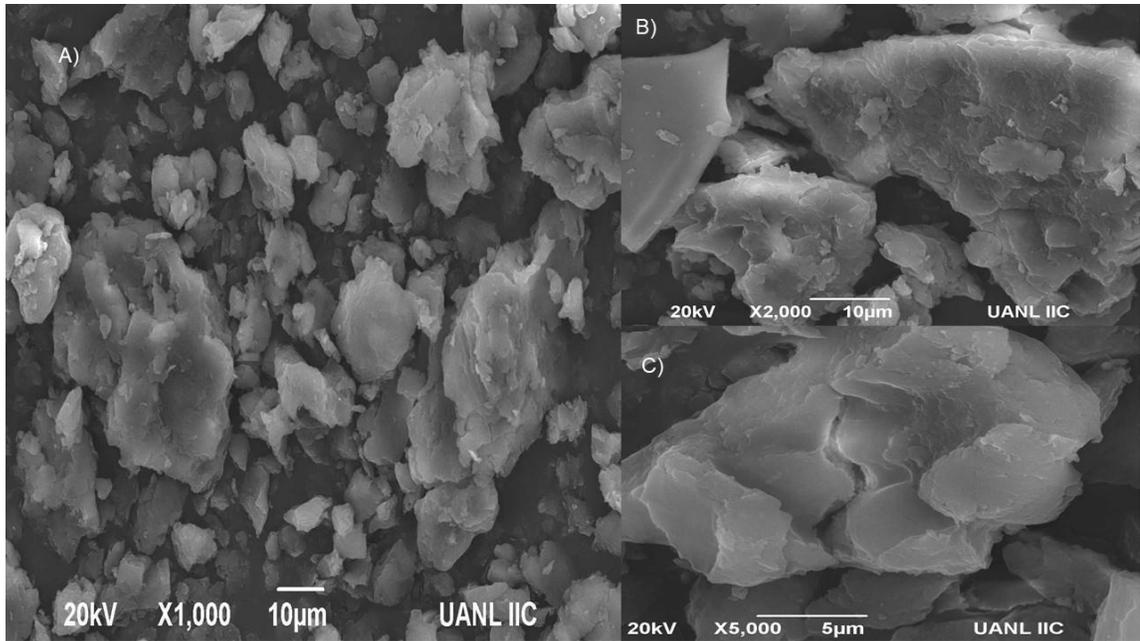
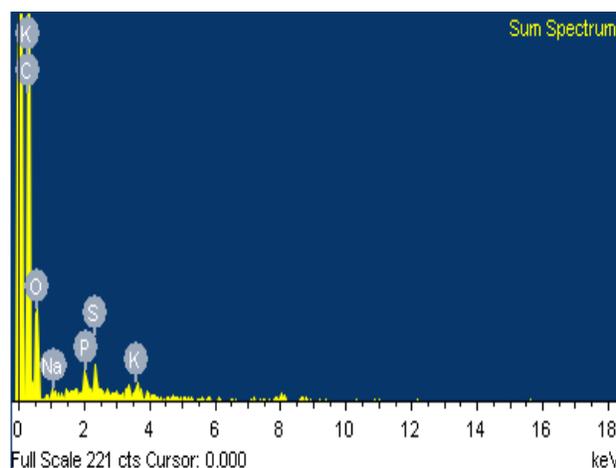


Figura 3.10 Micrografía de *A. platensis* procesada.

En la **tabla 3.3** se presentan los resultados del análisis EDS para *A. platensis*, donde podemos identificar la distribución y composición elemental de la muestra mediante el mapeo químico de los elementos presentes en las regiones analizadas. Los elementos detectados son C, O, Na, P, S y K coincidiendo con lo reportado en la literatura⁸¹⁻⁸³.

Tabla 3.3 Valores del análisis EDS para *A.platensis*.

Elemento	%peso	%atómico
C K	67.80	74.60
O K	29.30	24.21
Na K	0.31	0.18
P K	0.75	0.32
S K	0.99	0.41
K K	0.85	0.29



3.1.2.3 Análisis BET de *A.platensis*.

Se obtuvo el isoterma de adsorción y desorción del polvo de *A.platensis* procesado. Como se muestra en la **Figura 3.11** la isoterma es de tipo III característico de partículas no porosas coincidiendo con lo visto en SEM y el valor total del volumen de poro ($0.014\text{cm}^3/\text{g}$) coincidiendo con lo reportado para las partículas de espirulina⁸⁰, las partículas presentan una débil interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

Así mismo se obtuvo el valor del área superficial de $3.7\text{ m}^2/\text{g}$ siendo similar al reportado por Dotto y colaboradores⁸⁰ con $3.5\text{ m}^2/\text{g}$, y muy inferior por lo reportado por Albert Serra y col.⁸⁴ con $90.3\text{ m}^2/\text{g}$ al utilizar *A.platensis* viva.

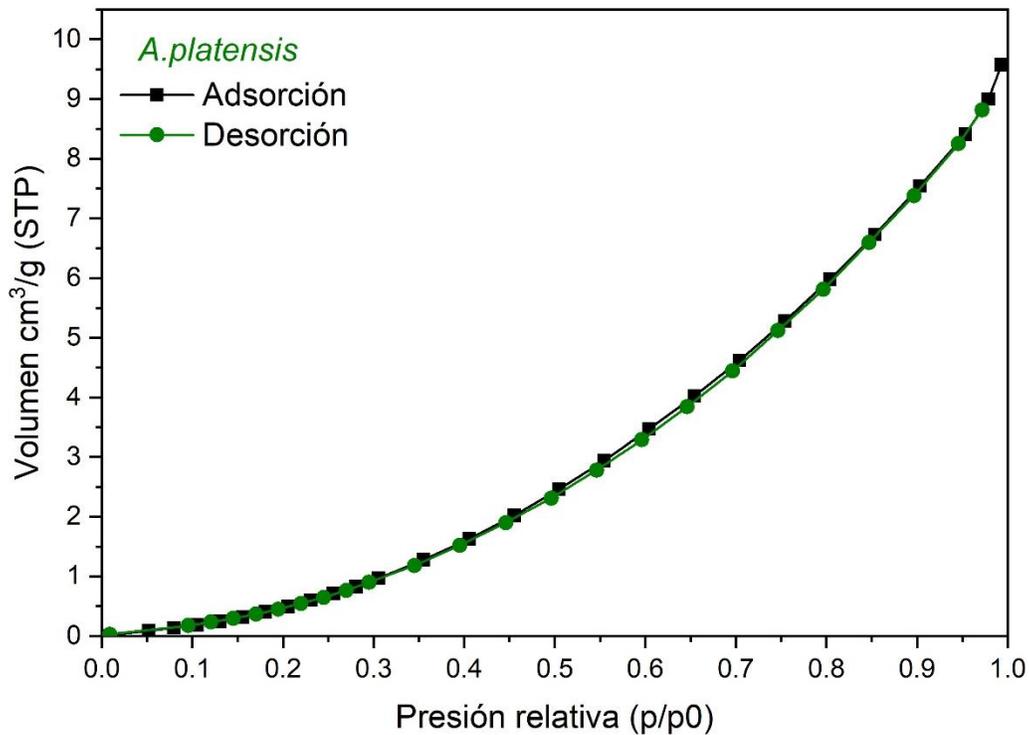


Figura 3.11 Isoterma de adsorción y desorción de *A. platensis*.

3.1.2.4 Espectros de reflectancia difusa *A. platensis*.

Se analizó por la técnica espectroscopía de reflectancia difusa para conocer el valor de la energía de banda prohibida (E_g) del polvo procesado de *A. platensis*. La muestra se analizó en un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 800 nm. El espectro de absorción se muestra en la **Figura 3.12**, dando un pico de absorción máxima alrededor de 675 nm⁸⁵ coincidiendo con la muestra correspondiente a la clorofila α ^{86,87}. Y la línea de absorción prolongada se da en 762 nm, dando un valor E_g de 1.6 eV.

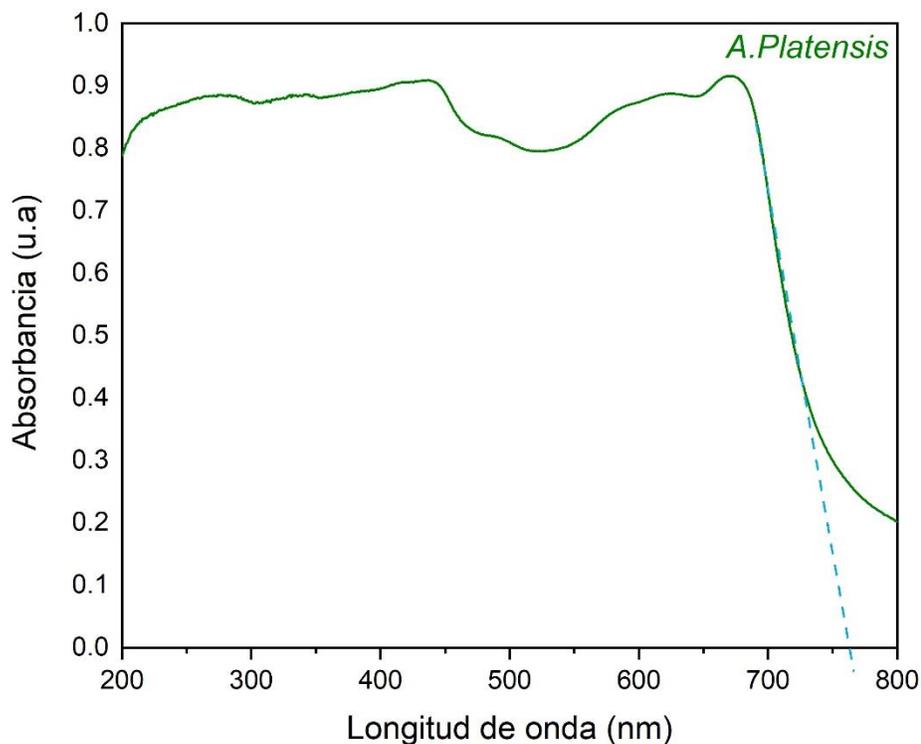


Figura 3.12 Espectro de absorción UV-Vis (ERD) de *A.platensis*.

3.1.2.5 Espectroscopía FTIR.

Como se mostró en los espectros de rayos X, la muestra de *A.platensis* es amorfa, sin embargo, para caracterizar de manera más precisa estructuralmente la muestra se analizó por espectroscopia FTIR, como se muestra en la **Figura 3.13**. Los picos en las bandas 3280 cm^{-1} que corresponde a los grupos O-H y N-H, que se le puede atribuir a polisacáridos, proteínas o moléculas de agua.

El pico 3057 cm^{-1} a las vibraciones de estiramiento asimétricas de C-H del grupo CH_3 , en el pico 2931-2850 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricas de CH_2 de lípidos o proteínas, los picos intensos de 1624- 1521 cm^{-1}

corresponden a las bandas características de las vibraciones de estiramiento de C=O relacionadas a las amidas y uniones C=C a los carboxilatos.

El pico en 1445 cm^{-1} está relacionado a las vibraciones de O-H unidos al grupo c-H, además de que se reporte también la unión de NH^{+4} . Los picos de las bandas $1396\text{-}1151\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas a las vibraciones de estiramiento relacionadas a -C-O , -C-C , -C-OH de iones carboxilato. Picos posteriores a 1030 cm^{-1} corresponden a uniones P-O relacionadas a fosfolípidos, según lo reportado^{78-80,88,89}.

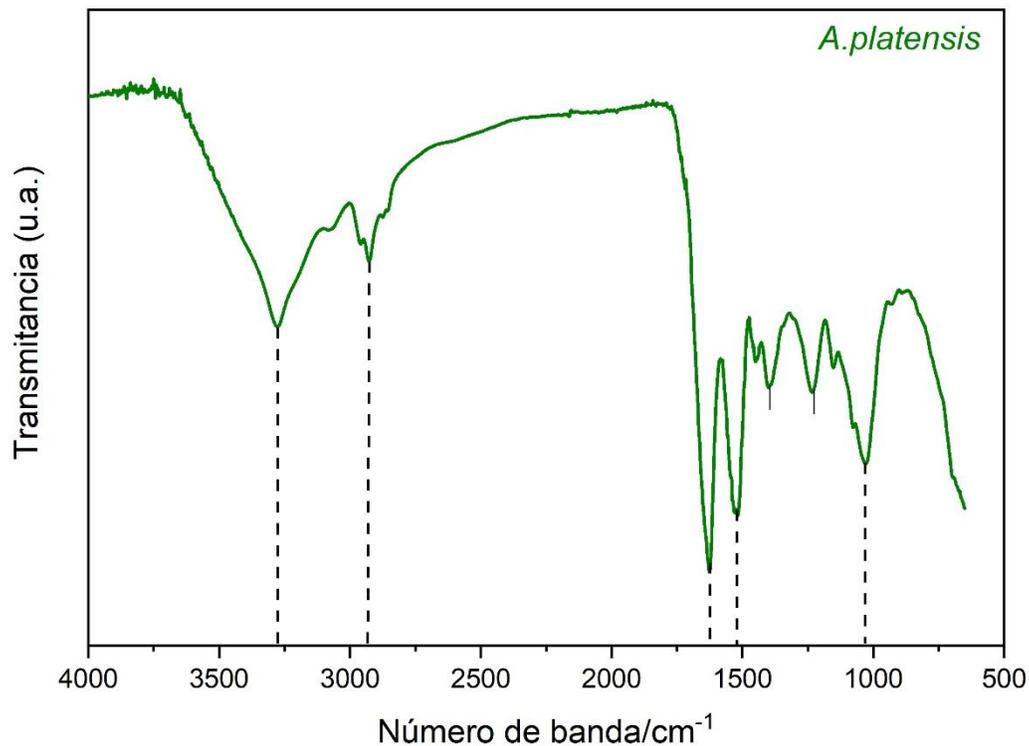


Figura 3.13. Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de *A. platensis*.

3.2 Caracterización de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ en polvo.

3.2.1 Caracterización de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ por Difracción de Rayos X.

Los compositos de $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ (FA) preparados por el método de impregnación descrito en la sección 2.2 fueron analizados por difracción de Rayos X para determinar la integración de los materiales de manera correcta sin haber cambiado en la composición del material (cambio de fases, generación de compuestos secundarios) por los procesos de preparación y observar los cambios conforme fue variando la relación de los precursores. Cabe resaltar que primeramente se analizaron 7 relaciones (10:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:10) proveniente del oxalato de hierro II ($\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$) comercial y *A.platensis*.

En la **Figura 3.14 (A)** se muestran los patrones de difracción de Rayos X obtenidos. Como se puede apreciar en la imagen se distinguen con claridad las reflexiones características del oxalato de fierro II ($\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$) en los valores de $2\theta=18.46^\circ, 18.88^\circ, 22.89^\circ, 24.48^\circ, 24.75^\circ, 29.73^\circ, 33.74^\circ, 34.22^\circ$. Por lo tanto, $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ se logró integrar en la mezcla. Sin embargo, se disminuyó la intensidad y un ligero corrimiento en los picos mencionados debido a la adición del alga *A.platensis*. **Figura 3.14 (B)**,

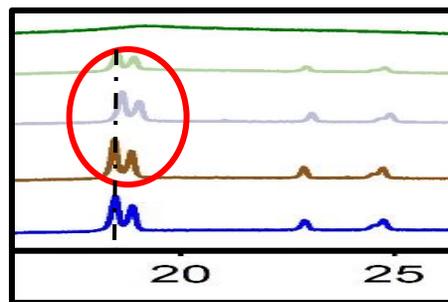
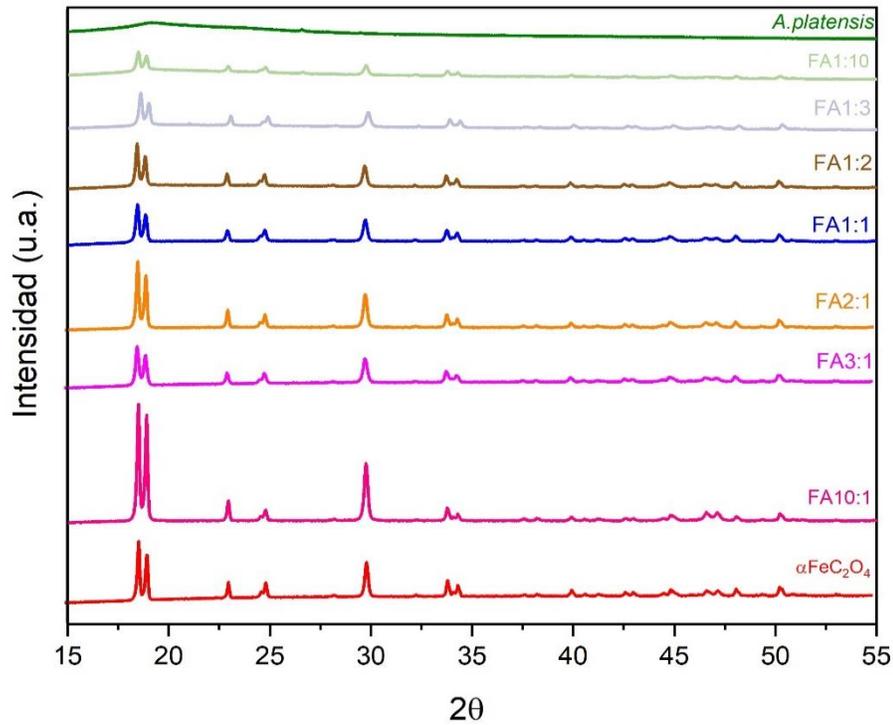


Figura 3.14. (A) Patrones de DRX de los composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$: FA10:1, FA3:1, FA2:1, FA1:1, FA1:2, FA1:3, FA1:10. (B) zoom del corrimiento.

Una vez realizado todas las mezclas para la formación de composites con $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y *A.platensis* se prosiguió a realizar la mezcla de la relación 10:1 con el oxalato de hierro II sintetizado ($\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$) y *A.platensis* (FAS10:1).

En la **Figura 3.15** se ilustra el patrón de difracción de rayos X correspondiente a FAS10:1. Se pueden apreciar los picos de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ en $2\theta = 18.53^\circ, 22.97^\circ, 29.44^\circ, 34.32^\circ, 39.95^\circ, 42.73^\circ, 46.42^\circ, 48.09^\circ$. De igual manera, se lograron impregnar los materiales correctamente, sin sufrir cambios estructurales, sin embargo, disminuyó ligeramente la intensidad en los picos mencionados debido a la adición del alga *A.platensis* y esto es natural pues es amorfa.

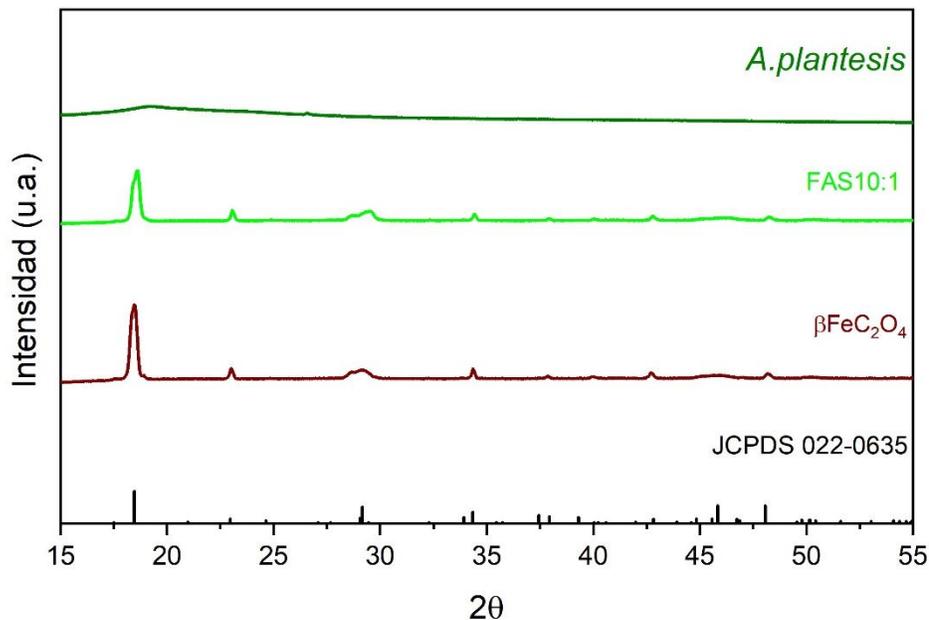


Figura 3.15 Patrón de DRX del compuesto $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$: FAS10:1.

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de los composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

Para conocer la distribución de las partículas en los composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ y su morfología posterior al proceso de impregnación, se analizaron por medio de la microscopía electrónica de barrido cada una de las diferentes relaciones preparadas. En la **Figura 3.16** se presentan las imágenes

de los compositos impregnados con $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ / *A.platensis*, en sus diferentes relaciones, la **Figura 3.16a** corresponde a la muestra FA1:10 predominan las partículas mayormente entre 10-25 μm de la alga, sin embargo, a diferencia de *A.platensis* sola, podemos ver que su morfología tiende a ser esferica-cubica irregular causado por la interacción física con las partículas de FeC_2O_4 a pesar del menor porcentaje agregado.

En la **Figura 3.16b** relación FA1:3 se aprecian las partículas de 15 μm aproximadamente del oxalato de fierro con mayor facilidad junto con aglomerados de partículas de alga, incluso podemos observar como reposan estas partículas de *A.platensis* sobre FeC_2O_4 .

Para la **Figura 3.16c** (FA1:2) se logra identificar aun algunos depósitos de partículas de la alga sobre la superficie de los rods del FeC_2O_4 mostrando ligeras aglomeraciones, además se puede apreciar que varían los tamaños de las partículas del oxalato de fierro II así como una morfología ligeramente regular como de prisma rectangular teniendo una cristalinidad similar a muestras que tienen menor porcentaje de alga con partículas más heterogéneas. Algunos autores reportan que la morfología como el tamaño de partícula puede favorecer a una mejor transferencia de cargas lo que impacta en los procesos fotocatalíticos.

En el inciso d muestran las partículas de microrods del FeC_2O_4 y partículas irregulares menores de 10 μm de *A.platensis* distribuidas aleatoriamente, de la muestra FA1:1 ocasionando una intensidad similar a la muestra FA1:2. Por lo que en estas relaciones intermedias es posible identificar que a mayor del 50% de

alga esta puede opacar al FeC_2O_4 al depositarse sobre el material ocasionó una disminución en la intensidades en DRX.

Por otro lado la muestra FA2:1 (e) muestra partículas más homogéneas que los compositos anteriores, predominando partículas de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ con una morfología uniforme de prisma rectangular de 10 μm (ocasionando el aumento en la cristalinidad), acompañado de partículas de *A.platensis* de 15-20 μm distribuidas aleatoriamente. En la muestra FA3:1 (f) se muestran partículas de distintos tamaños irregulares, amorfas y aglomeradas en comparación de FA1:1 y FA1:2, afectando en la disminución de la cristalinidad como se muestra en los resultados de difracción de rayos X.

Por último, está el inciso g) donde se muestra partículas tipo rods inferiores a 10 μm , en el caso de las partículas de la microalga se distinguen muy poco debido al bajo porcentaje de *A.platensis* lo que también se ve reflejado en la intensidad de las reflexiones de rayos X en comparación de los compositos anteriores, los tamaños y la morfología uniforme de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ en la muestra también refleja el aumento en la intensidad de las reflexiones de rayos X en comparación del $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ puro que mostraba partículas más heterogéneas y con mayor tamaño.

Estas micrografías corroboran los espectros de la técnica de difracción de rayos X al demostrar la presencia de *A.platensis* va ocasionando la disminución en las intensidades de las reflexiones así como el método de impregnación y molienda que puede favorecer partículas más homogéneas.

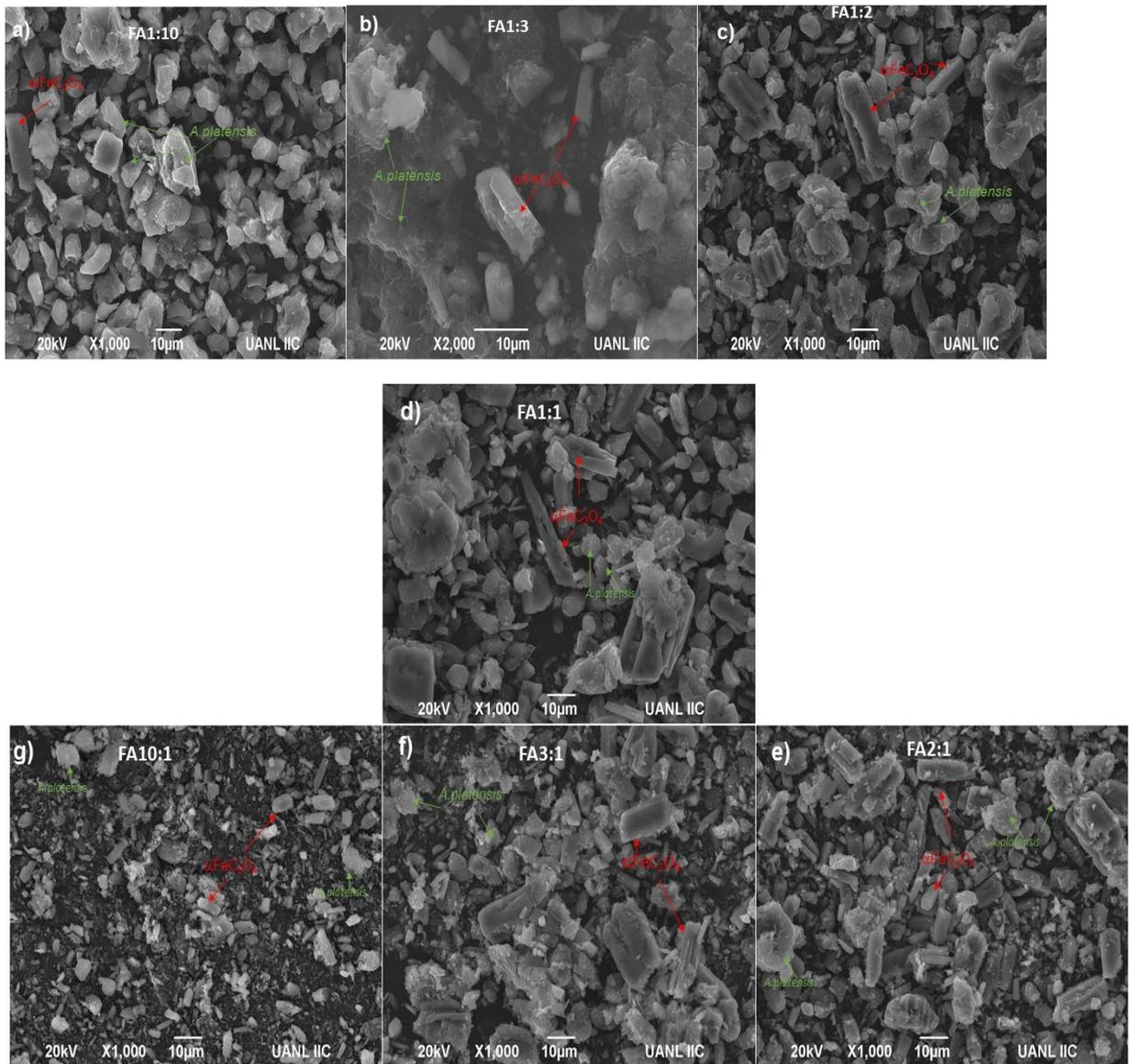


Figura 3.16 Micrografías de las relaciones de los composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$. FA1:10 (a), FA1:3(b), FA1:2(c), FA1:1 (d), FA2:1 (e), FA3:1 (f) y FA10:1 (g).

De la misma manera que los precursores, también se obtuvo el análisis elemental de los composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ formados. En la **Tabla 3.4** se presenta el análisis elemental para cada muestra, en las cuales fue posible detectar elementos pertenecientes a las algas *A.platensis* corroborando su presencia en la muestra. Se identificó un aumento en los porcentajes de carbono (C) y disminución del elemento Fe a mayor contenido de *A.platensis*, mientras que al

aumentar el porcentaje de FeC_2O_4 el porcentaje de Fe aumentaba y los valores de los elementos pertenecientes de la alga disminuían o presentaban ausencia en algunas zonas del mapeo elemental (f y g). Los porcentajes atómicos para *A.platensis* podrían variar de muestra a muestra debido a las limitaciones de componentes de cada alga⁹⁰. Sin embargo se infiere que el aumento en el porcentaje atómico de Fe es correspondiente a $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$.

Tabla 3.4 Valores del análisis EDS de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

a) FA1:10			b) FA1:3			c) FA1:2		
Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico
C K	61.22	70.35	C K	51.39	62.32	C K	51.92	62.63
O K	31.57	27.24	O K	37.67	34.29	O K	37.72	34.16
Na K	0.73	0.44	Na K	0.57	0.36	Na K	0.82	0.52
P K	0.82	0.37	P K	0.70	0.33	S K	0.78	0.35
S K	0.45	0.19	S K	0.50	0.23	K K	0.54	0.20
K K	1.26	0.45	K K	0.75	0.28	Fe K	8.23	2.13
Fe K	3.95	0.98	Fe K	8.41	2.19			
Totals	100.00		Totals	100.00		Total	100.00	

d) FA1:1		
Element	%Peso	%Atómico
C K	47.63	59.77
O K	38.10	35.89
Na K	0.83	0.54
S K	0.59	0.28
K K	0.53	0.20
Fe K	12.32	3.32
Totals	100.00	

g) FA10:1			f) FA3:1			e) FA2:1		
Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico	Elemento	%Peso	%Atómico
C K	40.08	52.38	C K	41.14	52.96	C K	44.38	56.70
O K	43.91	43.08	O K	44.39	42.91	O K	40.52	38.87
K K	0.34	0.14	S K	0.31	0.15	Na K	0.33	0.22
Fe K	15.67	4.40	Cl K	0.17	0.07	S K	0.51	0.24
			K K	0.27	0.11	K K	0.30	0.12
			Fe K	13.73	3.80	Fe K	13.95	3.83
Totals	100.00		Totals	100.00		Totals	100.00	

Por otro lado, se muestra en la **Figura 3.17** la micrografía para el composito formado por $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$, FAS10:1. Se logran identificar la morfología prisma

cuadrangular con un tamaño de partícula de 15 μm ligeramente aglomeradas, siendo similar al componente puro descrito en la **Figura 3.2**; por lo que método de impregnación no altero la morfología y el tamaño de partícula. Las partículas de *A.platensis* se encuentran distribuidas aleatoriamente con un tamaño de 10 μm con una morfología esférica irregular.

Ademas, se obtuvo el análisis EDS para conocer la composición elemental de la muestra como se ilustra en la **Tabla 3.5** (los valores del análisis EDS del compuesto $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ FAS10:1) , obteniendo elementos de *A.platensis* como K y Na. Así como un alto porcentaje del elemento Fe debido a la mayor concentración de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$.

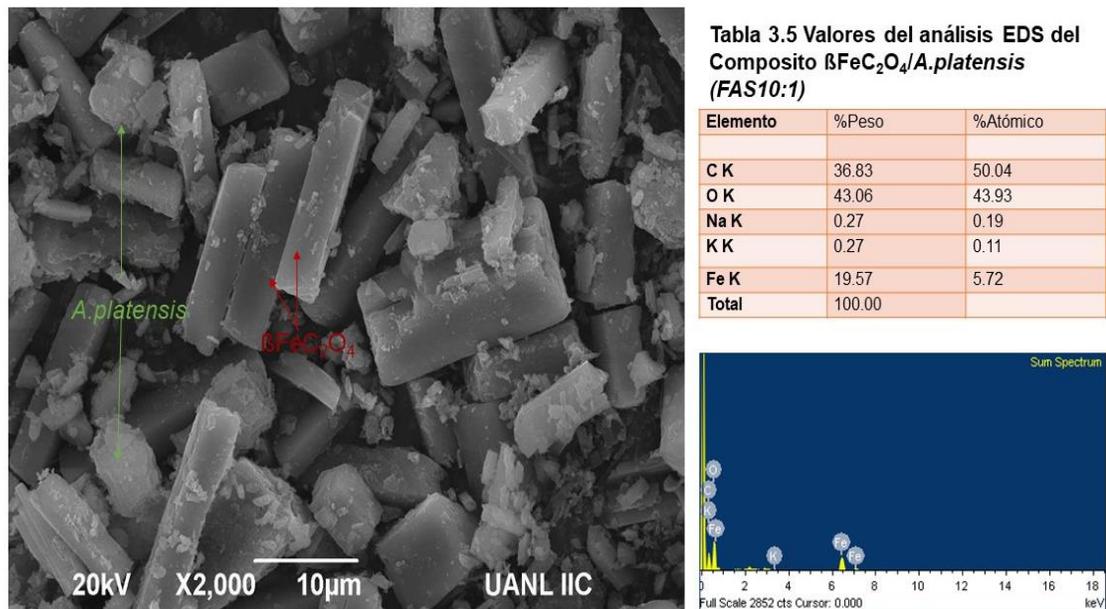


Figura 3.17 Micrografia del composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$. FAS10:1

3.2.3.BET de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

Para la determinación del área superficial de los materiales se analizaron las muestras por medio del método de fisisorción de nitrógeno. En la Figura 3.18 se ilustran los resultados de los compositos formados. Como se puede observar todos los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ presentan una isoterma tipo III la cual se caracteriza en muestras que presentan una débil adsorción y aquellas que no son porosas. Específicamente la muestra FA10:1 muestra una histéresis de tipo H3, en la cual las partículas forman poros en forma de hendidura. En la Figura 3.19 se muestra la isoterma de FAS10:1 la cual es de tipo III presentando una histéresis tipo H3.

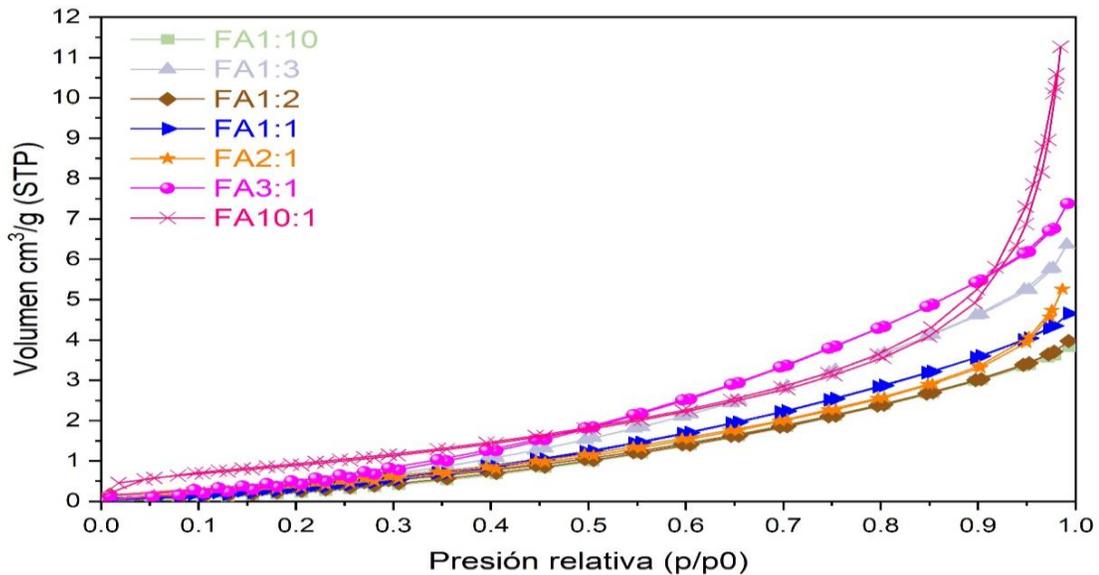


Figura 3.18. Isotherma de adsorción y desorción de los compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

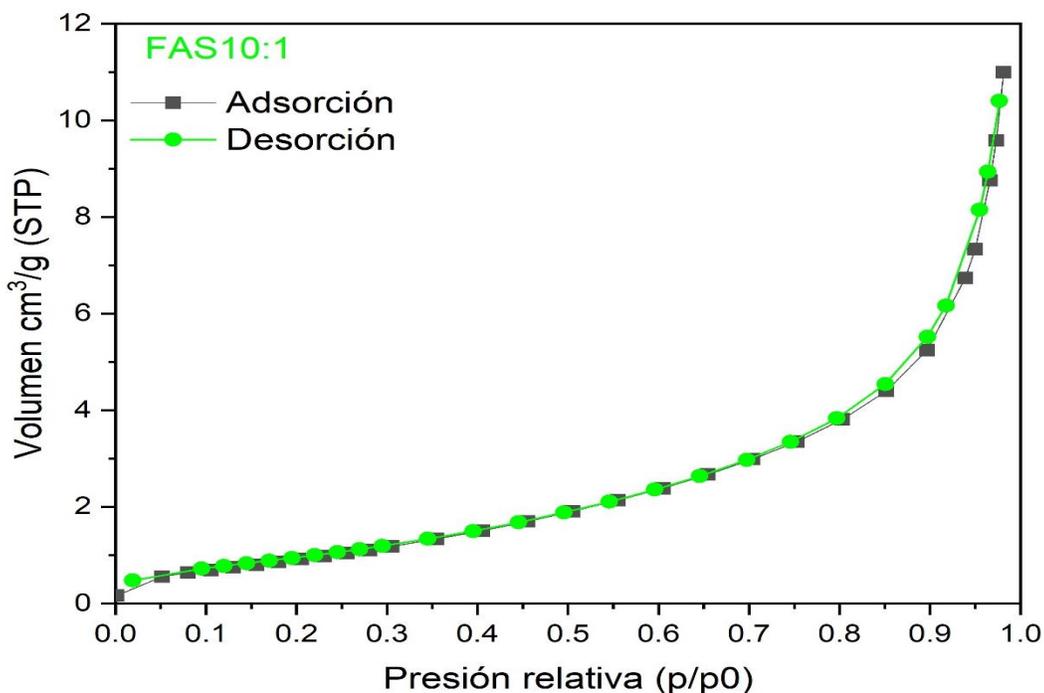


Figura 3.19. Isotherma de adsorción y desorción de FAS10:1.

Así mismo, en la **Tabla 3.6** se muestran los valores obtenidos del área superficial y el volumen de poro. Hay que mencionar que los materiales de partida presentaron áreas superficiales pequeñas, siendo $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ la más baja con <1 . Confirmado por SEM en donde presento partículas de gran tamaño con alta cristalinidad.

Las muestras con mayor porcentaje de alga presentaron valores de área superficial que van de 1.3 a 2.3 m^2/g . Para la muestra FA1:1 aumento el área superficial, este incremento se debe probablemente a las partículas pequeñas de *A.platensis* y su interacción con las partículas de FeC_2O_4 presentado en las micrografías.

Por otro lado es importante resaltar que la alta cristalinidad no necesariamente está influenciada con la disminución del área superficial⁹¹⁻⁹⁴. Tal es el caso en la

muestra FA10:1 que presento 5 veces mayor el área superficial que $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ por lo que podemos inferir que es como consecuencia de las partículas homogéneas y de menor tamaño de acuerdo con lo observado en el análisis SEM teniendo un impacto en la cristalinidad como se observó en DRX, además de presentar mayor volumen de poro, siendo de $0.0174\text{cm}^3/\text{g}$.

Muy probablemente el método de impregnación favorece mejor la interacción física para disminuir el tamaño de partícula en las muestras con mayor porcentaje de oxalato, como se refleja en las muestras FA2:1 donde se mejoró la uniformidad en la morfología de las partículas siendo factor para tener una buena área superficial⁹⁵ en comparación con la muestra de FeC_2O_4 pura. En FA3:1 el incremento en BET fue influenciado por el tamaño de las partículas relativamente más pequeñas, aunque amorfas como se puede confirmar en la imagen de SEM y la baja intensidad de DRX.

Tabla 3.6. Área superficial y volumen de poro de las diferentes relaciones de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ y FAS10:1.

Composito	Área Superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)
FA1:10	2.26	0.00584
FA1:3	2.02	0.00977
FA1:2	1.35	0.00606
FA1:1	6.18	0.00711
FA2:1	1.63	0.00814
FA3:1	2.47	0.0113
FA10:1	3.69	0.0174

FAS10:1	3.87	0.0170
---------	------	--------

3.2.4 Espectros de reflectancia difusa de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

Los valores de energía de banda prohibida fueron determinados a partir de los espectros de absorción emitidos por la espectroscopia de reflectancia difusa Uv-Vis. En la **Figura 3.20** se observa los espectros correspondientes de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

En la imagen podemos observar que la presencia de las partículas de *A.platensis* tiene gran influencia en los Compositos formados, ocasionando un desplazamiento hacia longitudes de onda, de menor energía (longitudes de onda de luz visible), por lo que al aumentar el porcentaje de microalga como se observa en las muestras FA1:1, FA1:2, FA1:3 y FA1:10, existe un aumento en los niveles de máxima absorbancia en 675nm correspondiente al aumento de los pigmentos⁹⁶ como clorofila α de *A.platensis* y las ficocianinas que represente el pico de absorbancia en 620nm⁹⁷ que fueron extraídas por el método de preparación⁹⁸ descrito en la sección 2.2. Esto contribuye a la disminución de la banda prohibida (E_g) como se ha reportado en otros tipos de compuestos con algas^{51,56,90}, como son las muestras con un alto porcentaje de *A.platensis* siendo FA1:1, FA1:2, FA1:3 y FA1:10 cuyos valores fueron de 1.60 eV en comparación con 2.10eV de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ puro.

Por otro lado las muestras que tienen mayor porcentaje de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ disminuye ligeramente su E_g como son los Compositos FA10:1, FA3:1 y FA2:1 con 2.10eV, 2.0 eV y 2.0eV respectivamente , debido a la menor influencia de partículas del alga *A.platensis* por lo que, podemos concluir que, no existe una diferencia significativa en el valor de ancho de banda y todos los materiales podrán ser activos en la región del visible lo que influiría a una mejor captación de energía para la degradación de los colorantes.

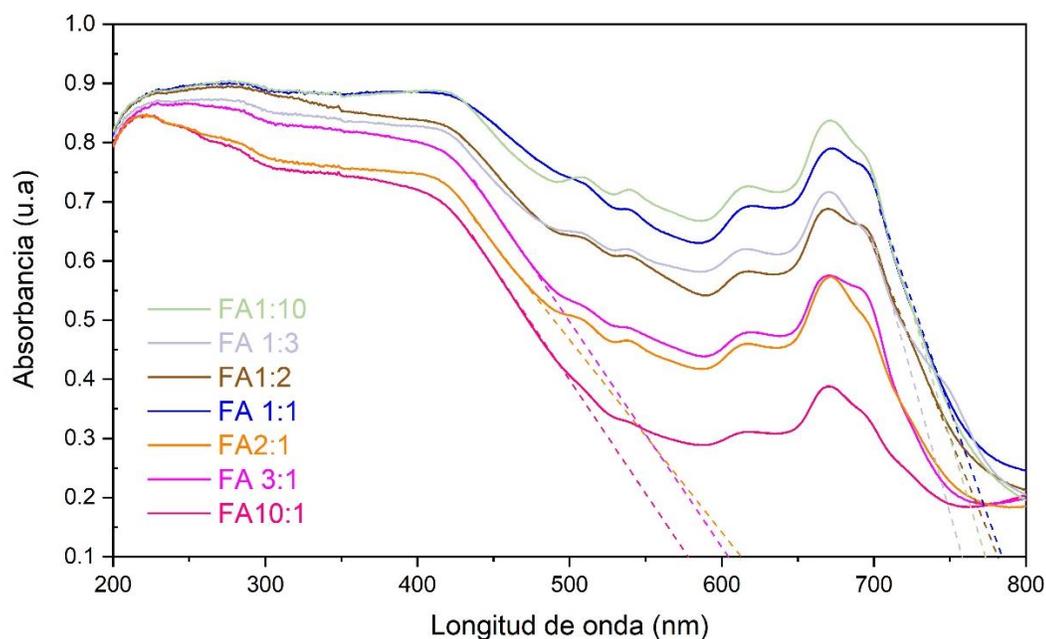


Figura 3.20. Espectros de absorción UV-Vis (ERD) de Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

En el caso del compuesto formado por $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$, FAS10:1, como se muestra en la **Figura 3.21** también se obtuvo un valor para la energía de banda prohibida de 2.0eV situándose en 624nm decreciendo en comparación al valor de 2.2 de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ puro. A pesar de tener un valor de E_g menor, la absorción de fotones se ve disminuía en comparación con $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ puro.

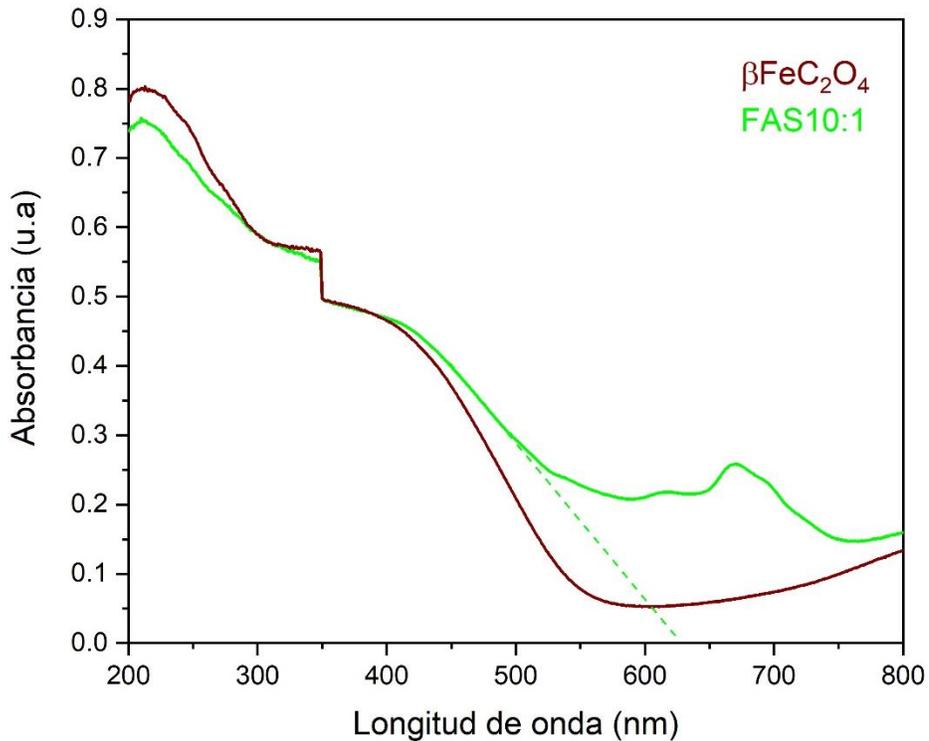


Figura 3.21 Espectros de absorción UV-Vis (ERD) del Compositos $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$ (FAS10:1).

3.2.5 Espectroscopía FTIR de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

El análisis de FT-IR se llevó a cabo para identificar los grupos funcionales de los Compositos preparados. La **Figura 3.22** muestra que en las relaciones FA10:1, FA3:1 y FA2:1 disminuyen las bandas 1030 cm^{-1} ya que la cantidad de FeC_2O_4 opacan estas vibraciones. En las muestras FA1:1, FA1:2, FA1:3 y FA1:10 es posible observar que a mayor cantidad de partículas de alga las bandas suelen recorrerse a 3280 cm^{-1} , así como la aparición de las bandas de carboxilatos de *A.platensis* en 1521 cm^{-1} en cambio las relaciones con mayor cantidad de FeC_2O_4

se recorren hacia la banda 3310 cm^{-1} correspondiente de O-H característico del Oxalato de Hierro dihidratado. Por lo que se puede corroborar que FeC_2O_4 y *A.platensis* lograron integrarse correctamente.

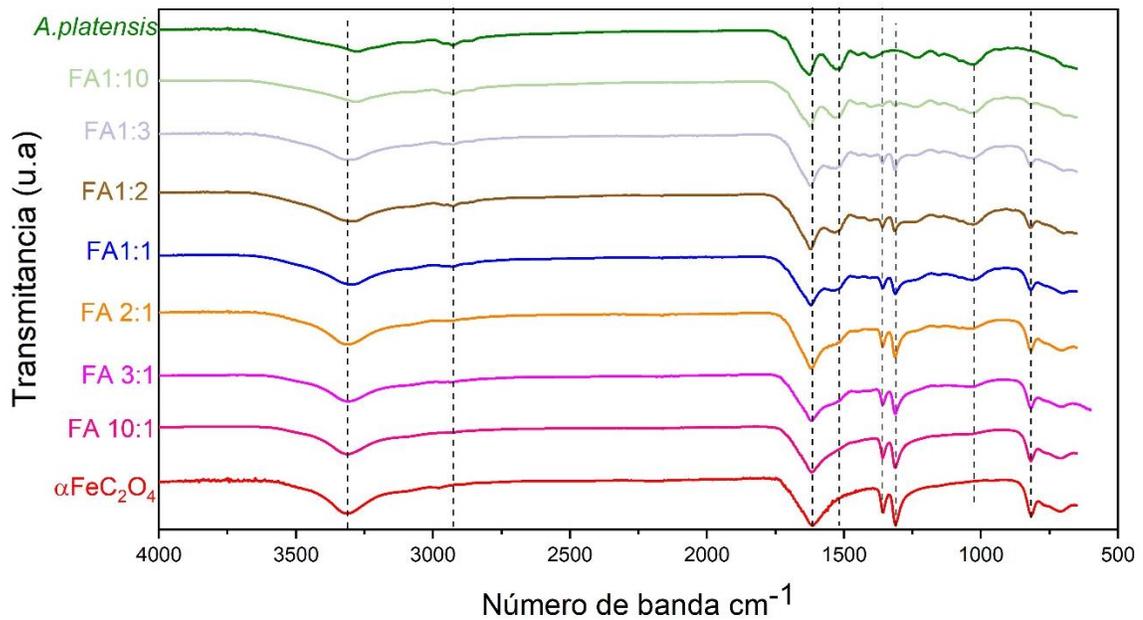


Figura 3.22. Espectro de absorción infrarroja (FTIR) de composites $\text{FeC}_2\text{O}_4/\textit{A.platensis}$.

Por otro lado, en el caso del compuesto FAS10:1 sucede el mismo comportamiento como la muestra FA10:1 que a mayor porcentaje de oxalato de hierro II va disminuyendo las bandas de *A.platensis*, exceptuando por la banda 1614 cm^{-1} que es más angosta en comparación con $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ teniendo influencia las vibraciones de estiramiento de C=O relacionadas a las amidas y uniones C=C a los carboxilatos de la microalga *A.platensis*. como se muestra en la **Figura 3.23**.

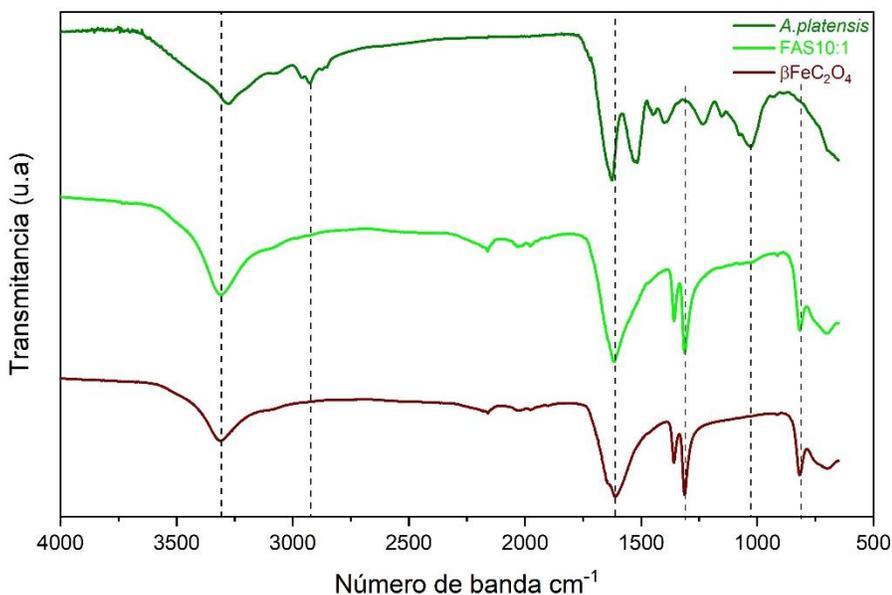


Figura 3.23. Espectro de absorción infrarroja (FTIR) del compuesto FAS10:1.

3.2.6 Análisis de Fotoluminiscencia .

Complementando con los análisis se llevaron a cabo pruebas de fotoluminiscencia para conocer el comportamiento de los fotocatalizadores respecto a la recombinación de cargas del par hueco electrón, además, es de interés el poder co-relacionar el nivel de recombinación con los comportamientos fotocatalíticos. Donde la intensidad de la emisión está relacionada con la recombinación, así a mayor intensidad, mayor grado de recombinación, al contrario, una baja intensidad de emisión refleja una probabilidad menor de recombinación de cargas. Para esta prueba se analizaron únicamente las muestras grado comercial $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y la FA10:1 que fue la que presentó mejores. Es importante recalcar que con la muestra pura de *A.platensis* se obtuvieron problemas para poner el material sobre el porta muestra impidiendo su análisis.

En la **Figura 3.24** se ilustra el espectro de fotoluminiscencia para las muestras $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 con una longitud de onda de excitación de 325nm; Donde se observa un pico a 360nm ocasionada por el sustrato de vidrio que se utilizó para analizar las muestras, así mismo, la muestra FA10:1 que contiene un bajo porcentaje de alga presento ligeramente mayor intensidad que $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$, esto se observa claramente en dos picos a 495nm y 520nm, sin embargo las muestras en general presentan muy poca intensidad como para que la diferencia en intensidades pueda ser significativa e influya negativamente en los procesos fotocatalíticos. Esto coincide con lo reportado por Kai Li y col.⁷², ellos concluyen que la baja intensidad o ausencia de los picos para $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ es debido a que presenta un bajo nivel de recombinación de pares hueco-electrón por lo que podemos concluir que mediante esta técnica no fue posible aseverar con mayor seguridad cuál de los materiales presento menor recombinación, por lo que este comportamiento confirma lo reportado por la literatura sobre buena eficiencia en la actividad fotocatalítica.

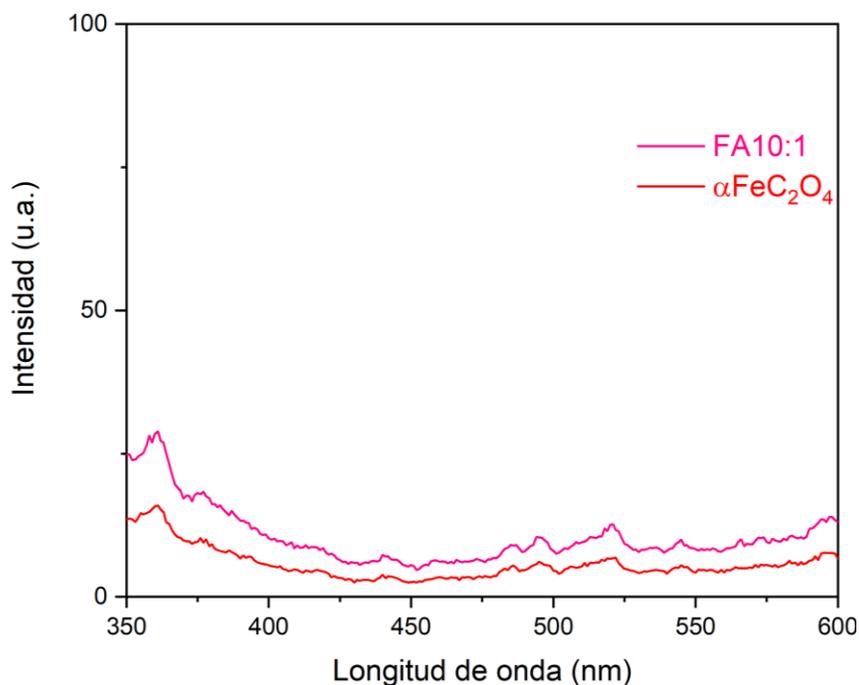


Figura 3.24. Espectro de fotoluminiscencia de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y el compuesto FA10:1 ($\lambda_{\text{ex}}=325\text{nm}$)

3.3 Evaluación Fotocatalítica.

3.3.1 Relación Catalizador-Contaminante 1:1

Las muestras obtenidas de $\text{FeC}_2\text{O}_4/A.platensis$ fueron evaluados en la degradación del colorante verde malaquita a 10ppm, bajo las condiciones descritas en la sección 2.5. Se le dio seguimiento a la reacción fotocatalítica mediante la técnica de UV, los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 3.25**. De acuerdo con la imagen podemos mencionar que la concentración del colorante verde malaquita 10ppm en ausencia del fotocatalizador, posterior al período de irradiación disminuyó alrededor del 9%. Además, $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ alcanzó 80% de degradación en 90 min. En cambio, la microalga presentó 76% de absorción.

En el caso de los Compositos con mayor porcentaje de *A.platensis* (FA1:10, FA1:3 y FA1:2) hay una alto porcentaje de absorción del contaminante, de 60%, 74% y 78% respectivamente en los primeros 30 minutos de oscuridad, causada por la superficie de las partículas de la alga con carga negativa que atrae a los iones catiónicos del colorante⁷⁸ por lo que existe el fenómeno de bioabsorción, Además de acuerdo a la imagen, se puede apreciar que, presentan mayor porcentaje de absorción que *A.platensis* pura; esto debido a la capacidad de bioabsorción que tienen las partículas menores a 20 micras como se muestra en los análisis de SEM, generadas por los métodos de preparación utilizados que fragmentan algunos componentes del *A.platensis* generando mayores sitios de absorción e intercambios ionicos^{78,99} logrando absorber el 79%, 86% y 85% respectivamente en 90 minutos.

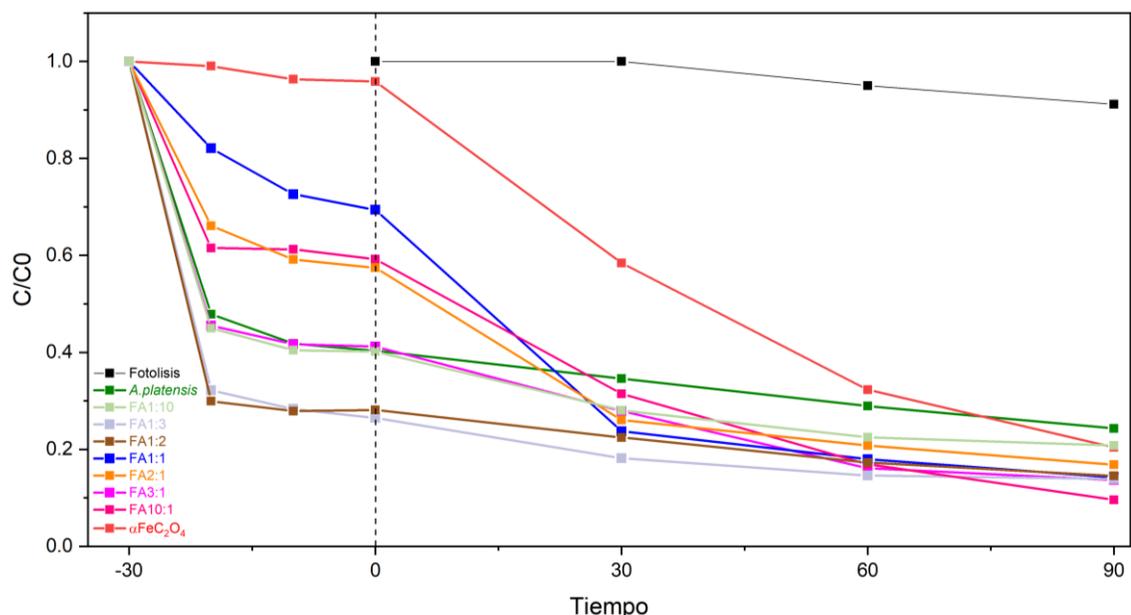


Figura 3.25. Evaluación fotocatalítica de Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$, relación catalizador-contaminante 1:1.

Aunque el alga pura obtuvo mayor área superficial que las muestras FA1:10, FA1:3 y FA1:2 como se muestra en los resultados de BET esto no se vio reflejado en un mayor porcentaje de absorción en los primeros 30 minutos de oscuridad, sin embargo, cabe resaltar que la disminución del área superficial en las muestras se debe a la integración de partículas¹⁰⁰ como es la del oxalato de hierro.

La muestra FA1:1 fue la que presentó el menor porcentaje de adsorción del 30%, esto es probablemente por la poca disponibilidad de alga en comparación a las muestras anteriores aunado a que la velocidad de absorción del alga en la muestra es más lenta debido al tamaño de partícula, logrando degradar el 86% en 90 minutos. Este resultado posiblemente se deba a que, hay una igualdad en porcentaje de oxalato de hierro.

La relación FA3:1 con un alto porcentaje de oxalato de hierro fue la que obtuvo el mayor porcentaje de adsorción de 59%, teniendo similitud con la muestra pura de alga, así como FA1:10 en los 30 minutos de oscuridad. Probablemente por los tamaños de partícula como se ha reportado⁴⁶ Así como la Influencia de las partículas de *A.platensis* como se pudo confirmar en DRX, SEM y BET. Sin embargo, a los 90 minutos obtuvo un porcentaje de 86% de degradación.

La relación FA10:1 y FA2:1 adsorbieron alrededor de 40%, la primera ocasionada por el área superficial de las muestras como se observó en la sección 3.2.3. mientras que la segunda mayormente por la sinergia de absorción del alga, ya que presenta partículas de mayor tamaño que FA3:1 y FA10:1. Como pudimos observar en las isothermas las muestras con mayor porcentaje de FeC_2O_4 se

presentan fenómenos de adsorción debido a sus tamaños de partícula y morfología que aumentan el área superficial y esto lo podemos observar al comparar FA10:1 con contra FeC_2O_4 comercial en donde existen partículas mayores y heterogéneas por lo que no presenta este fenómeno. Sin embargo, la adsorción y absorción en los primeros 30 minutos de oscuridad es necesaria para iniciar los procesos de degradación, como se muestra en la Figura 3.24. Los porcentajes de degradación para FA10:1 y FA3:1 son el 90% y 83% respectivamente (Figura 3.25). FA10:1 no adsorbió de manera significativa debido a la baja cantidad de alga a diferencia de FA3:1

A manera de resumen en la **Figura 3.26** se presentan los resultados obtenidos de la degradación del colorante verde malaquita, de acuerdo a la imagen podemos concluir que, la presencia del alga origina que se propicie un mayor porcentaje de absorción del colorante, este resultado, confirma lo reportado por Michalak y colaboradores, ellos mencionan que la generación de partículas provenientes de microalgas pueden funcionar como bioabsorbente⁸⁸ mientras que también contiene grupos radicales y componentes fotosensible, por otro lado el oxalato de hierro es capaz de generar radicales $\text{OH}^{41,99}$ logrando el rompimiento de la molécula contaminante.

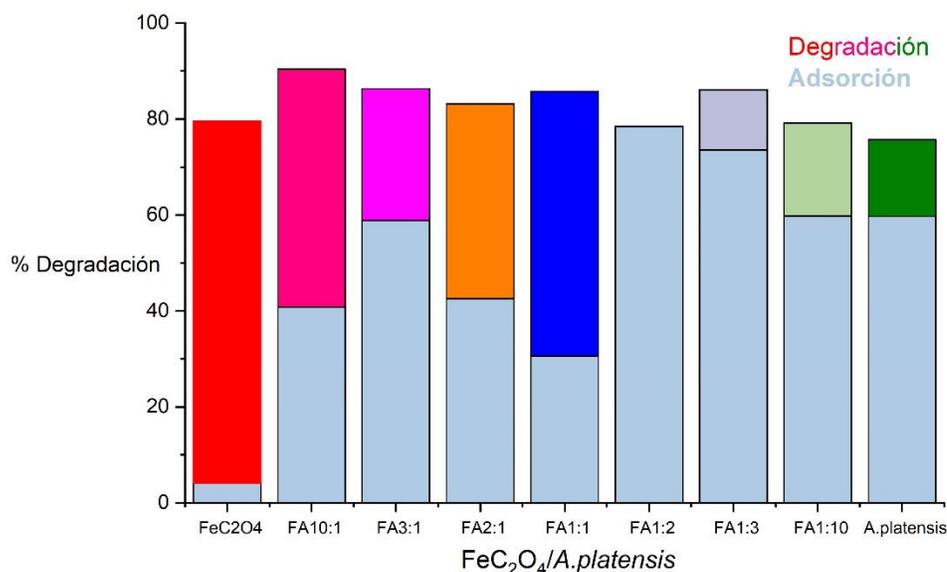


Figura 3.26. Porcentaje de degradación en la evaluación fotocatalítica de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

Para determinar y confirmar la interacción entre las muestras y el colorante verde malaquita, se realizó un seguimiento a los espectros Uv-Vis de las reacciones. Como podemos observar en la **Figura 3.27** se muestran los espectros de absorción de los precursores $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y *A.platensis*, mientras que en la **Figura 3.28** se presentan los espectros de absorción de los Compositos $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$.

En la **Figura 3.27** $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ muestra un ligero declive en las intensidades de las bandas 617nm, 425nm y 316nm a los 30 minutos de oscuridad, una vez encendida la lampara se presenciaron cambios hipsocrómicos a los 90 minutos de iluminación en las bandas mencionadas a 605nm atribuido al ataque no selectivo de especies reactivas de oxígeno en los enlaces C-N de las series intermediarias de N-desmetilados^{101,102}, 416nm y 313nm indicando el rompimiento de la estructura conjugada del cromóforo del verde malaquita¹⁰³,

además se presenció un pico nuevo a 362nm relacionado a la formación de 4-(dimethylamino) benzophenone (DLBP)¹⁰¹. Así como un incremento en 250nm respectivo a grupos aromáticos de los cromóforos¹⁰⁴, indicando un aumento en los anillos de benceno y la estructura conjugada con dobles enlaces¹⁰⁵.

Por otro lado la muestra de *A.platensis* no presento ningún tipo de cambio en las longitudes de ondas, sin embargo mostro una disminución drástica en el pico de absorción característico del verde malaquita a 617 nm, 425nm y 316nm que disminuye gradualmente como va incrementando el tiempo de exposición (efectos hipocrómicos) sin la presencia de cambios hipsocrómicos o batocrómicos, indicando las absorción del colorante¹⁰⁶.

Sin embargo, no fue así en los picos 262nm y 353nm, donde en la primera mostro mayor intensidad influenciada por proteínas celulares y aminoácidos solubles de la microalga mientras que la segunda de menor intensidad por compuestos como la clorofila^{82,107,108}; a pesar de esta intensidades en el espectro no se mostró un cambio en la estructura del colorante.

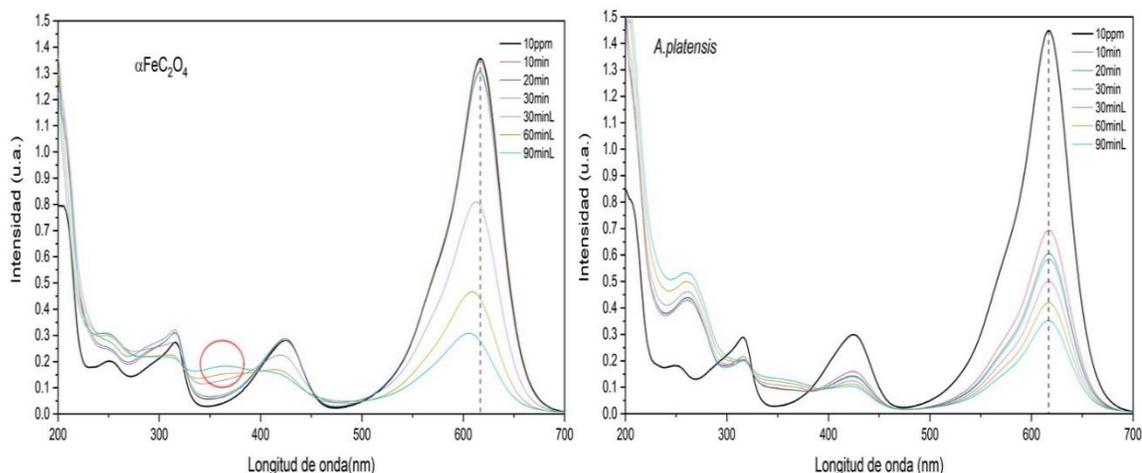


Figura 3.27 Espectros de absorción Uv-Vis de $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y *A.platensis*.

En la **Figura 3.28** se presentan las muestras FA1:1 (A), FA2:1 (B), FA10:1(C) que obtuvieron los cambios más relevantes en los espectros de absorción siendo así que a los 60 y 90 minutos de iluminación del A) y B) mostro un cambio hipsocrómico de 617nm a 613nm, sin embargo donde se presentó mayor desplazamiento fue en la muestra FA10:1 (604nm), esta combinación mostro en comparación con $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ la disminución en las longitudes de onda 425 y 315 demostrando la destrucción de la molécula^{106,109}, por lo que el pequeño porcentaje de alga ayuda a atraer más rápido el contaminante debido su absorción favoreciendo la degradación¹¹⁰ la cual sigue el mecanismo de degradación de N-demetilado¹¹¹.

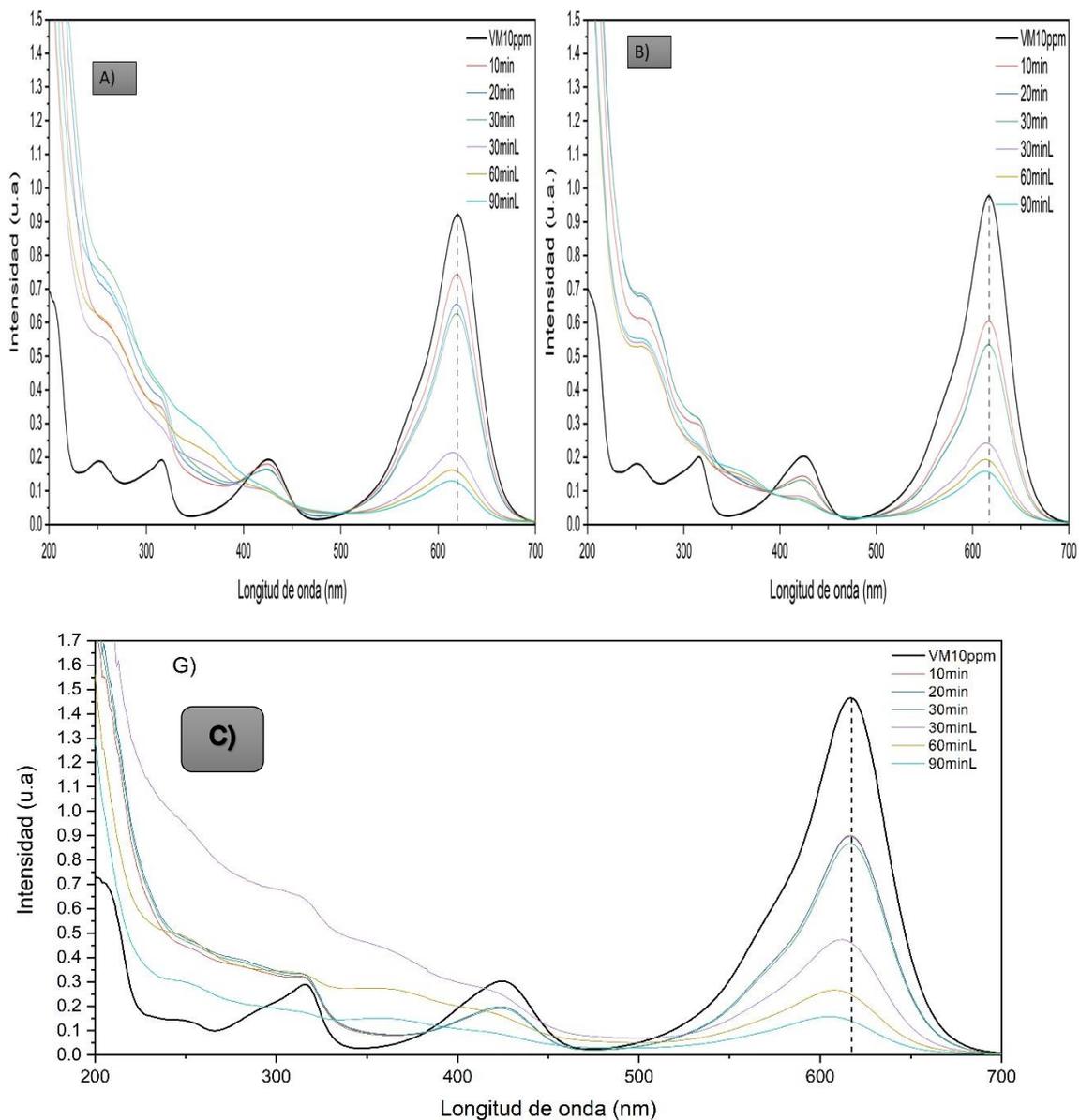


Figura 3.28 Espectros de absorción Uv-Vis los Compositos $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{A.platensis}$

3.3.2 Relación catalizador contaminante 1:2.

3.3.2.1 Degradación Verde Malaquita 10ppm.

Una vez analizado las caracterizaciones y el comportamiento en la evaluación fotocatalítica para verde malaquita a 10ppm se eligió a la muestra FA10:1 como la mejor relación oxalato-alga considerando el porcentaje de adsorción y el

porcentaje de degradación. Por lo que fue evaluada para establecer la relación óptima contaminante-catalizador como se describió en la sección 2.5.1 B).

Como se muestra en la **Figura 3.29** la muestra FA10:1 presentó una absorción de un 15% menor que en la relación 1:1 de catalizador: contaminante, además se logró degradar el 90% del colorante verde malaquita a 10ppm en 120 minutos. Este resultado es interesante pues no solo se obtiene mayor degradación, sino que, se optimiza la cantidad de catalizador. También, podemos añadir que esta relación puede disminuir los costos sin afectar el resultado.

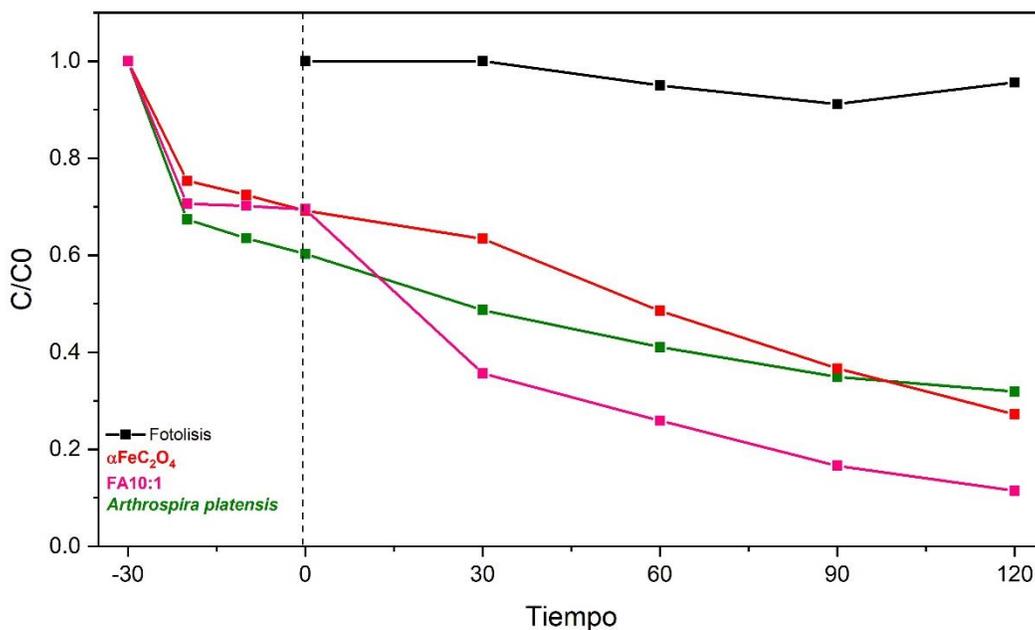


Figura 2.29 Evaluación fotocatalítica relación catalizador contaminante 1:2

De la misma manera como se observó en la relación catalizador-contaminante 1:1, la muestra FA10:1 mostro mayor desplazamiento en el espectro del verde malaquita que $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ como se puede mostrar en la **Figura 3.30**. FA10:1 presentó cambios hipsocrómicos de 617nm a 602nm. Otra diferencia entre ambos espectros se refleja en la longitud de onda a 425nm, donde se puede

observar que con $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ muestra durante los primeros 90 minutos cambios hipsocrómicos y una baja intensidad en 362nm a comparación de FA10:1, que muestra una disminución en la banda 425nm durante el mismo tiempo y un aumento de intensidad en la banda 362nm debido al aumento en la formación de DLBP en los primeros 30 minutos de iluminación.

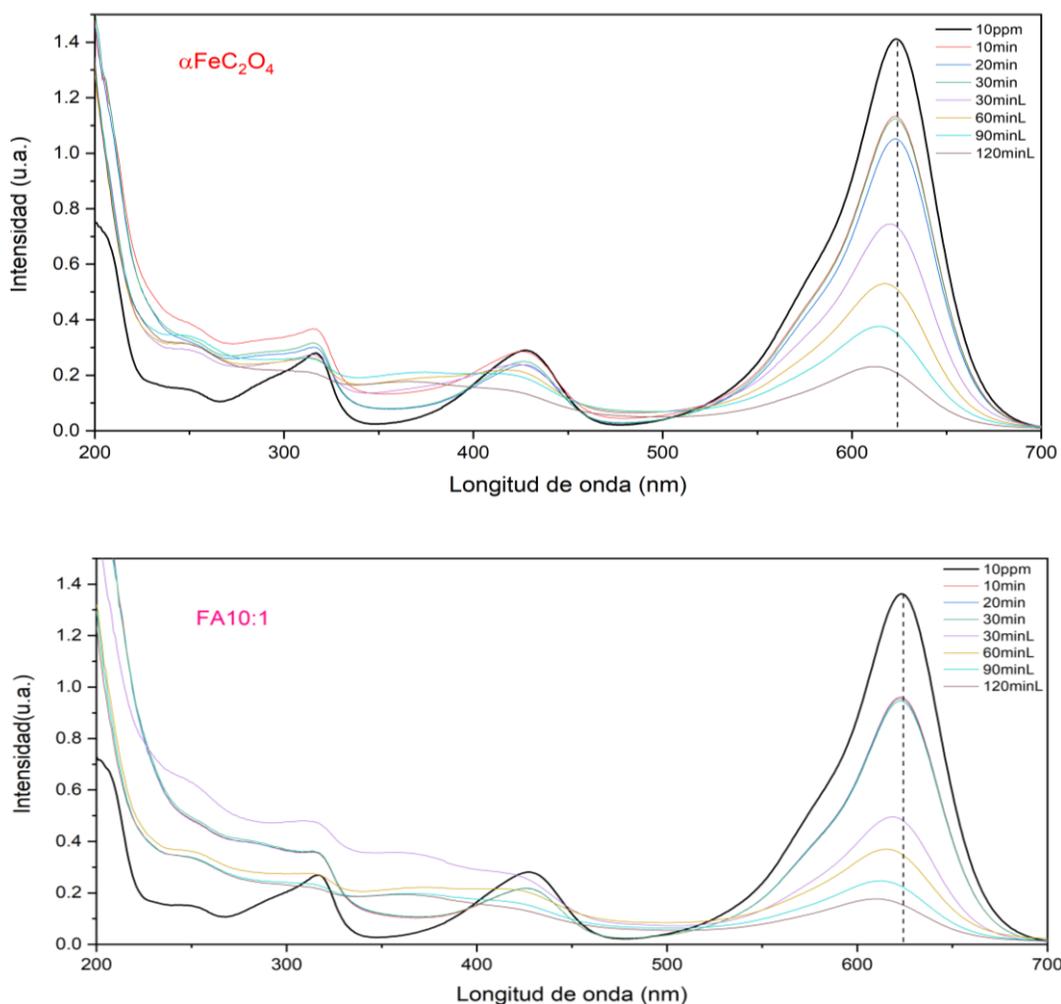


Figura 3.30 Espectros de Uv-Vis del $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 en la degradación del Verde malaquita 10ppm relación 1:2.

Como se muestra en la **Figura 3.31** por medio del TOC $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 tienen porcentajes muy similares de mineralización con un 32% y 31% respectivamente,

este resultado es de esperarse debido a que, se tiene un alto porcentaje de oxalato que es el que propicia la degradación del contaminante y el alga favorece la absorción.

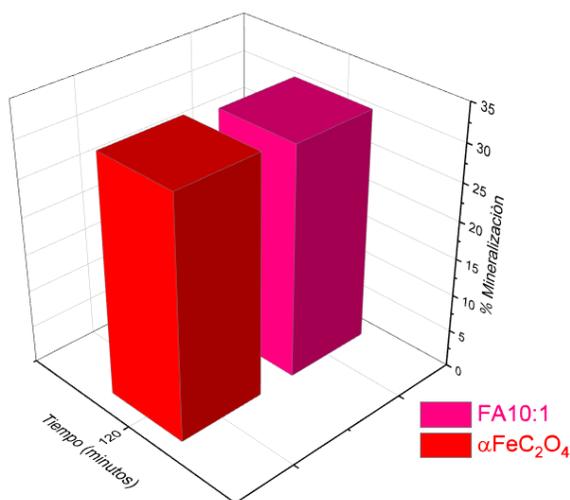


Figura 3.31. % de Mineralización del Verde malaquita a 10ppm por $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FA10:1 a 120 minutos.

Una vez encontrado el mejor composito como lo fue FA10:1 y a su vez la relación catalizador-contaminante con mejor rendimiento costo-beneficio para el proceso fotocatalítico, se prosiguió a duplicar la relación Oxalato de fierro-alga supliendo $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ comercial por el Oxalato de fierro $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ sintetizado, descrito en la sección 2.2 y evaluar la degradación del verde malaquita como se muestra en la **Figura 3.32** la cinética de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1. Se puede apreciar que al generar esta combinación $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ -*A.platensis* el valor decrece un 20% a los 120 minutos de iluminación.

En el caso de $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ una alta cristalinidad como en DRX ayuda a potenciar la transferencia de cargas desde el centro a la superficie obteniendo una buena

respuesta fotocatalítica; por otro lado una baja cristalinidad también puede aumentar la actividad fotocatalítica siempre y cuando proporcionen centros activos otorgados por defectos como impurezas (dopaje), microvoids, poros, o estructuras jerárquicas ¹¹² sin embargo tanto $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1 no presentaron estos defectos según lo mostrado en DRX,SEM y BET por lo que podemos concluir que muy posiblemente la disminución de la actividad fotocatalítica de FAS10:1 si es afectada por la baja cristalinidad que presenta.

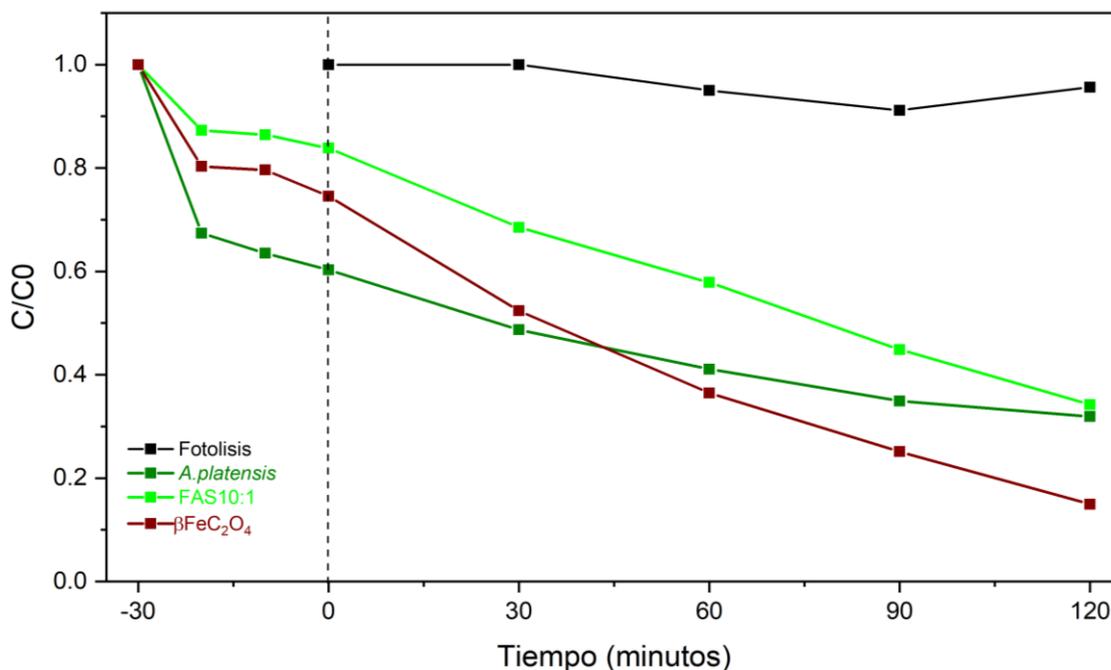
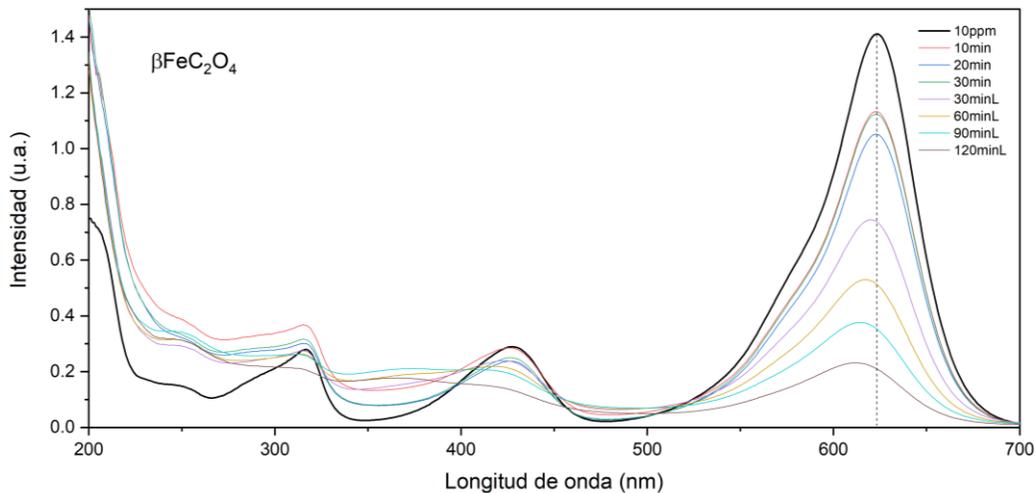


Figura 3.32. Cinética de degradación del Verde malaquita $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1

En la **Figura 3.33** se muestran los espectros de las muestras sintetizadas, se puede observar en ambas los picos característicos del verde malaquita 617nm y 425nm disminuyen conforme paso el tiempo, además una vez que se iluminaron las muestras presentaron cambios hipsocrómicos en ambas longitudes, sin embargo, es claro que $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ muestra mayor desplazamiento de 617nm a

605nm a los 120 minutos, en comparación a 609nm de FAS10:1 por lo que es evidente que $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ mostro mejor ataque no selectivo de especies reactivas de oxígeno en los enlaces C-N de las series intermediarias de N-desmetilados^{101,102} a su vez en las longitudes de onda 425nm y 315nm presentó una menor disminución ausentando la destrucción del contaminante en comparación con la muestra pura, por lo que se vio reflejado en la disminución del porcentaje de degradación, posiblemente afectada por la cristalinidad de la muestra mencionado anteriormente como se puede observar en la difracción de rayos X.



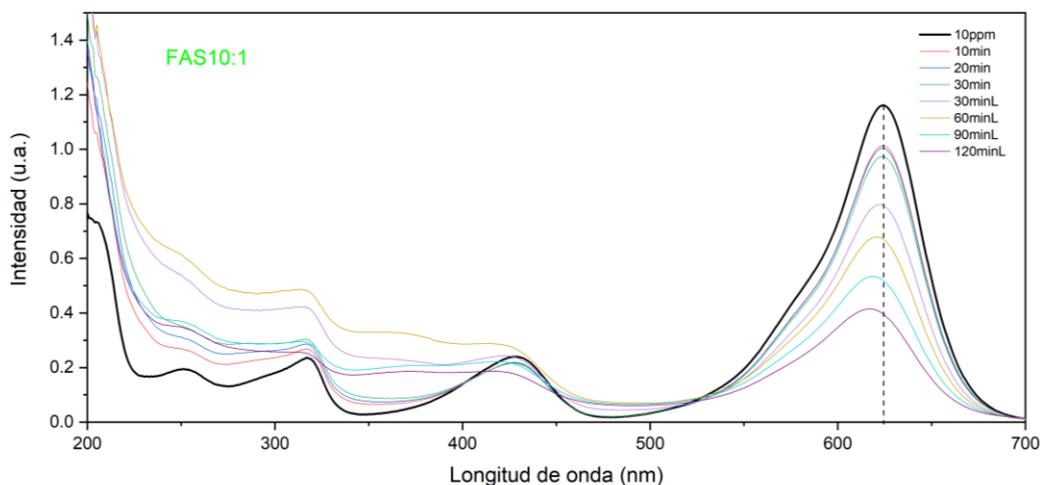


Figura 3.33 Espectros de absorción UV-Vis de la degradación del Verde malaquita 10ppm $\beta\text{FeC}_2\text{O}_4$ y FAS10:1.

Por lo tanto, el compuesto FA10:1 (preparado con el Oxalato de hierro obtenido comercialmente) mostro mayor eficiencia en la degradación del colorante. A partir de estos resultados se prosigió con utilizar únicamente la muestra FA10:1 para los siguientes colorantes.

3.3.2.2 Degradación del colorante Reactive Black 5 15ppm.

Continuando con las pruebas de degradación, En la **Figura 3.34** se muestra la evaluación de la degradación del colorante reactive black 5 donde se observa un 20% adsorción, siendo menor porcentaje para este colorante debido posiblemente a la poca interacción de algunas partículas de alga y el colorante ya que ambas están cargadas negativamente⁷⁹ y no se favorece a intercambios iónicos o absorción del colorante por atracción de polos opuestos. Sin embargo, una vez encendida la lampara se presentó una disminución significativa a los primeros 30 minutos hasta lograr un 81% de degradación a los 120 minutos, con una tendencia de estabilización.

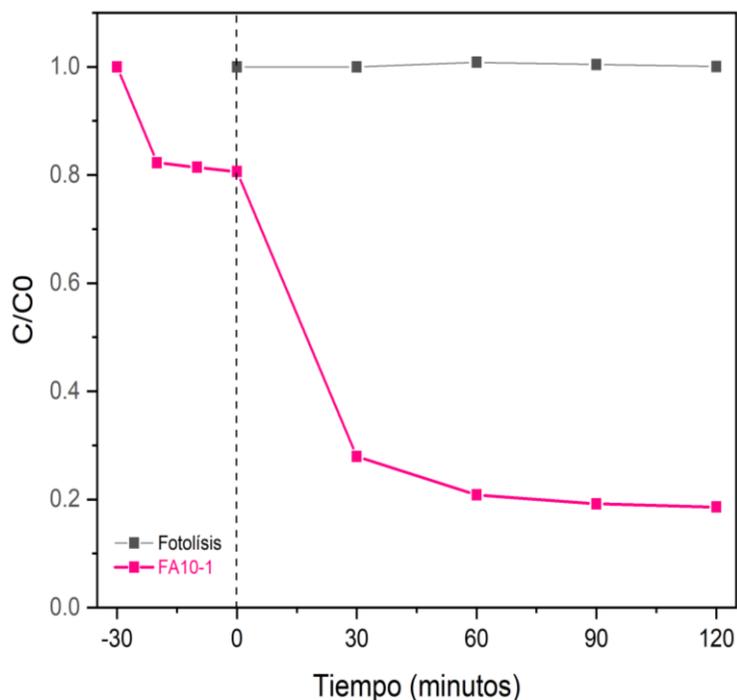


Figura 3.34 Cinética de degradación del Reactive Black 5 por FA10:1 a 120 minutos.

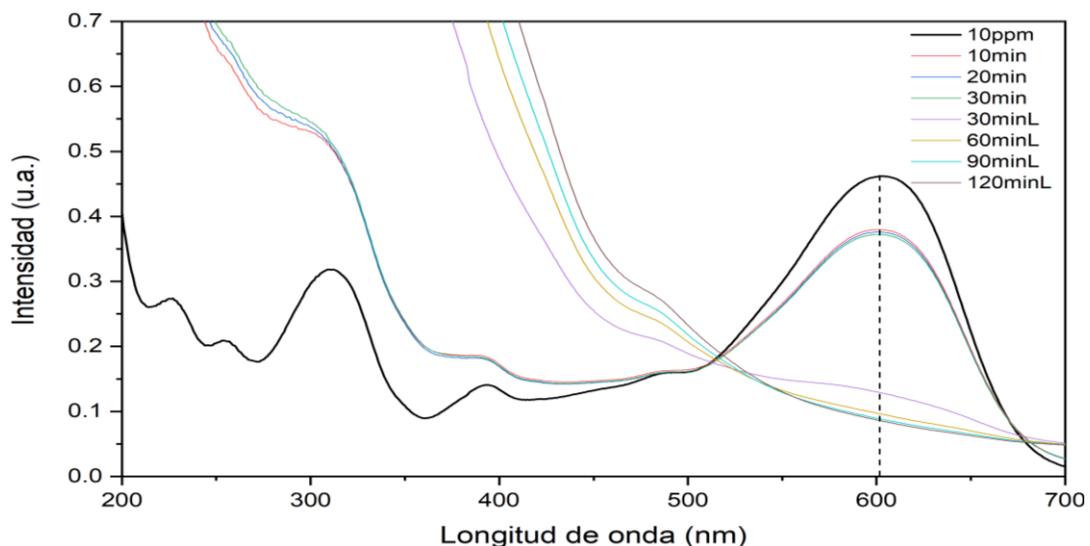
Para esto se analizó el espectro del colorante RB5 como se ilustra e la **Figura 3.35** (A) donde podemos observar los picos característicos del RB5 que se encuentran a 600nm relacionado al grupo azo ($-N=N-$), 310nm y 254nm relacionado a los anillos de naftaleno y benceno¹¹³.

A los primeros 30 minutos en oscuridad se muestra como decrece ligeramente el pico de 600nm sin presentar algún tipo de cambio representando la adsorción del colorante, sin embargo se presentó un aumento en los picos 310nm y 254nm, Khalik y colaboradores¹¹⁴ mencionan que este incremento en la absorción se deriva de la apertura del enlace azo por lo que un aumento de absorción de estas longitudes en tiempo de oscuridad posibilitaría una ligera interacción catalítica ya que incluso mencionan que este grupo cromóforo es muy fácil de romper en

cualquier ambiente oxidativo, es importante mencionar que hay presencia de radicales del alga.

Posteriormente durante los primeros 30 minutos de radiación luz visible se muestra un decrecimiento acelerado en el pico del grupo azo el cual al aumentar el tiempo de exposición disminuye considerablemente hasta desaparecer a 600nm indicando la degradación de los enlaces del grupo azo^{115,116} Por otro lado al incrementar el tiempo de exposición a la radiación se generan incrementos a longitudes de onda de la región UV <300nm con una gran intensidad debido a la generación de componentes secundarios¹¹⁷ En este sentido, Shadu y colaboradores¹¹⁸ mencionan que la intensa absorción(>2) entre 200 y 300nm es debida a los componentes de RB5 + iones de Fe solubles. Por lo que podemos inferir en la **Figura 3.35** (B) que además de la generación de componentes secundarios hubo presencia del material fotocatalizador que no se precipito adecuadamente.

A)



B)

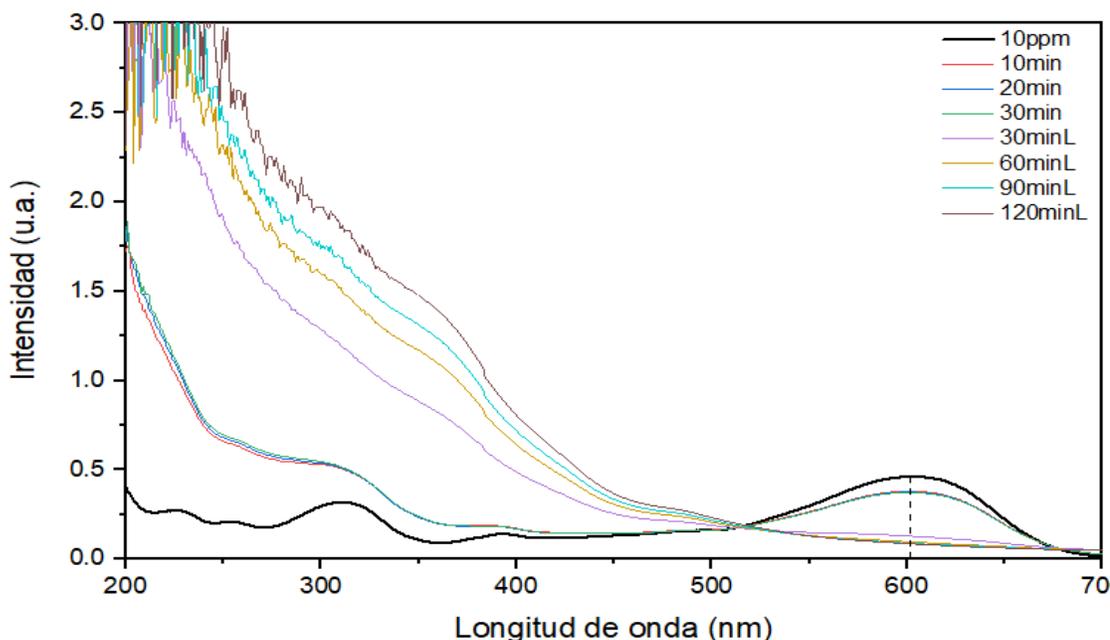


Figura 3.35 Espectro de absorción Uv-Vis Reactive Black 5 15ppm a 120 minutos de radiación Visible.

3.3.2.3 Degradación del Índigo Carmín 20ppm.

Continuando con el siguiente colorante. En la **Figura 3.36** se muestra la cinética de degradación para el colorante índigo carmín, el cual no presentó fotólisis durante los 120 minutos. Además, se muestra la capacidad de FA10:1 de adsorber el 21% en los 30 minutos de oscuridad; este porcentaje es posiblemente influenciado por la adsorción de las partículas del oxalato coincidiendo con los resultados de las isothermas (BET) similar al caso con RB5, ya que la carga negativa del grupo sulfonato (SO_3^-) del índigo carmín¹¹⁹, se repele con la mayoría de las partículas de *A.platensis*. Mientras, que al exponerse a la fuente de radiación visible descendió drásticamente en los primeros 30 minutos por lo que fue capaz de degradar el 88% del índigo carmín en los 120 minutos.

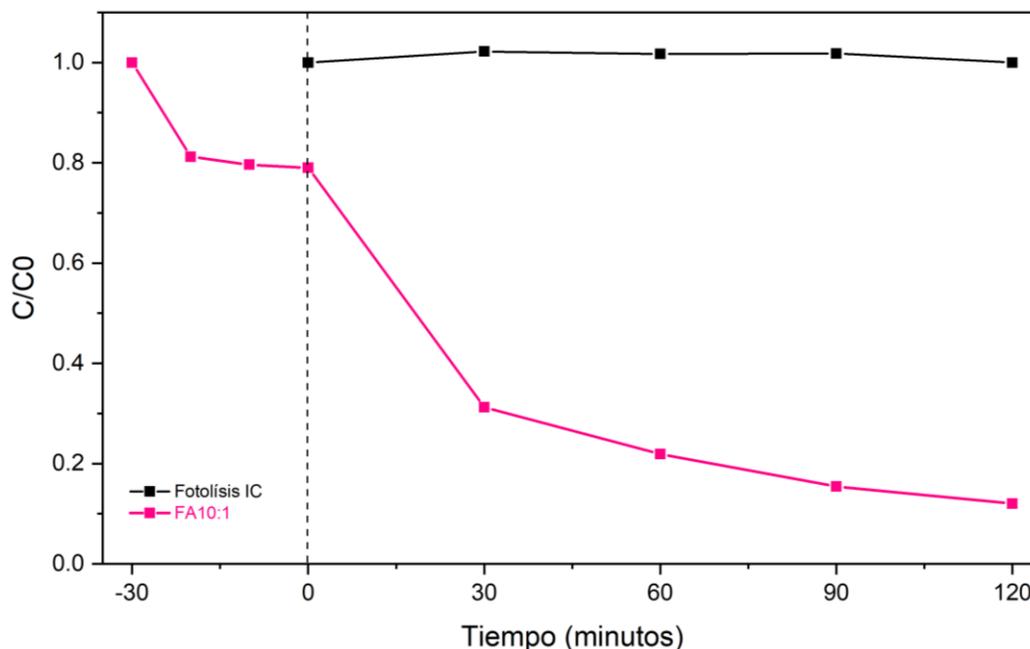


Figura 3.36. Cinética de degradación del Índigo Carmín por FA10:1 a 120 minutos.

En la **Figura 3.37** podemos observar el espectro Uv-Vis de la reacción, donde se puede observar los picos característicos del índigo carmín siendo estos a 610nm que explica el color azul de la solución y se puede atribuir al orbital del grupo $n \rightarrow \pi$ (transición de los electrones no enlazantes al anti-enlace π) del sistema de doble enlace¹²⁰, 290nm relacionada al grupo amino y 254nm atribuido al grupo carboxilo¹²¹ y 206nm atribuido al benceno de los anillos aromáticos^{32,122}.

Se puede observar que a los primeros 30 minutos de oscuridad decrece el 21% como se observó en la cinética, sin embargo se presentó un ligero incremento en longitudes de onda Uv, 290nm, 250nm y 206nm esto posiblemente ocasionado por la presencia de los grupos hidroxilo entre otros grupos funcionales presentes en el alga⁸⁰ que facilitan el inicio del rompimiento de los compuestos aromáticos^{120,123}

Una vez iluminado la reacción se puede observar que disminuye fuertemente en 610nm con el incremento en el tiempo de exposición (0 a 120 minutos) por lo que se sigue la degradación del índigo carmín¹²⁴ ocasionado por la destrucción del grupo indigoide (NHC=CNH); La cual se ve reflejada en un incremento en longitudes de onda <400nm con gran intensidad ocasionada por la generación de componentes secundarios como ácido isatin sulfónico, ácido 2-amina-5-sulfo-benzoico¹²⁰⁻¹²²

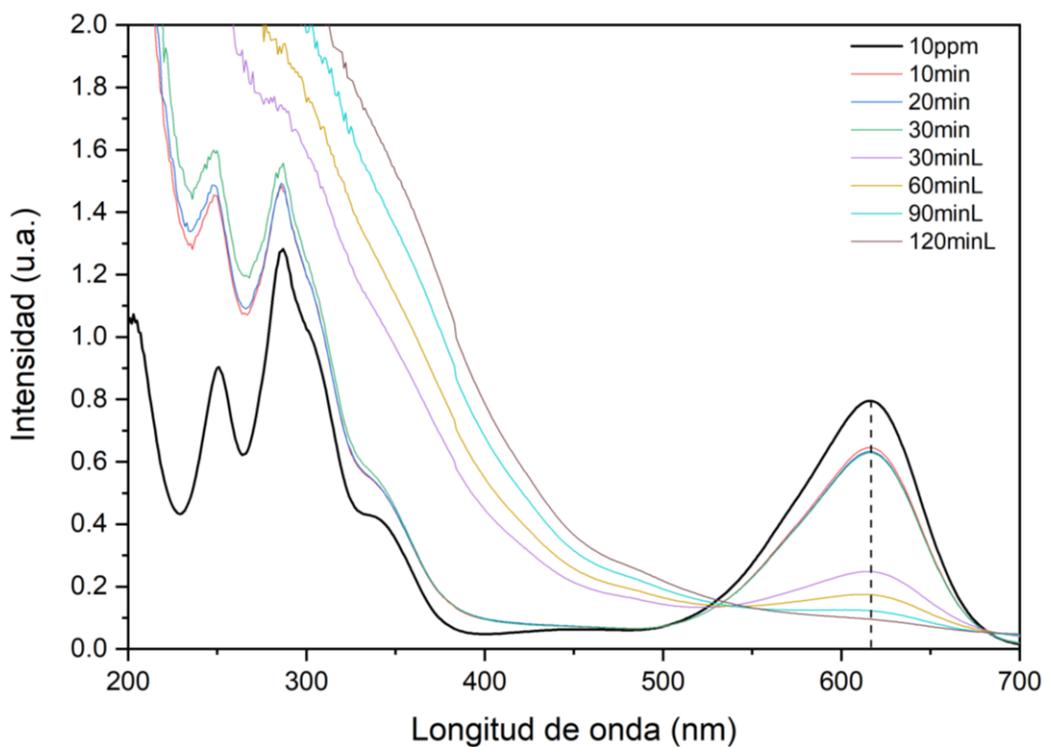


Figura 3.37 Espectro de absorción Uv-Vis Índigo carmín 20ppm a 120minutos de radiación Visible.

3.5 Pruebas de reproducibilidad.

Con la finalidad de evaluar la reproducibilidad y la presencia o ausencia del fenómeno de fotocorrosión así como la reusabilidad y aplicabilidad del material, se realizaron ciclos sucesivos siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.8. para esto se utilizó el material con mejor rendimiento FA10:1 en los 3 colorantes (Verde malaquita, RB5 e Indigo Carmin). En la **Figura 3.38** se puede apreciar que durante 3 ciclos sucesivos el porcentaje de degradación no se vio afectado disminuyendo un 2% en el tercer ciclo (88%), por lo que podemos inferir que el material no presenta fotocorrosión por lo que en el colorante verde malaquita tiene buena reproducibilidad.

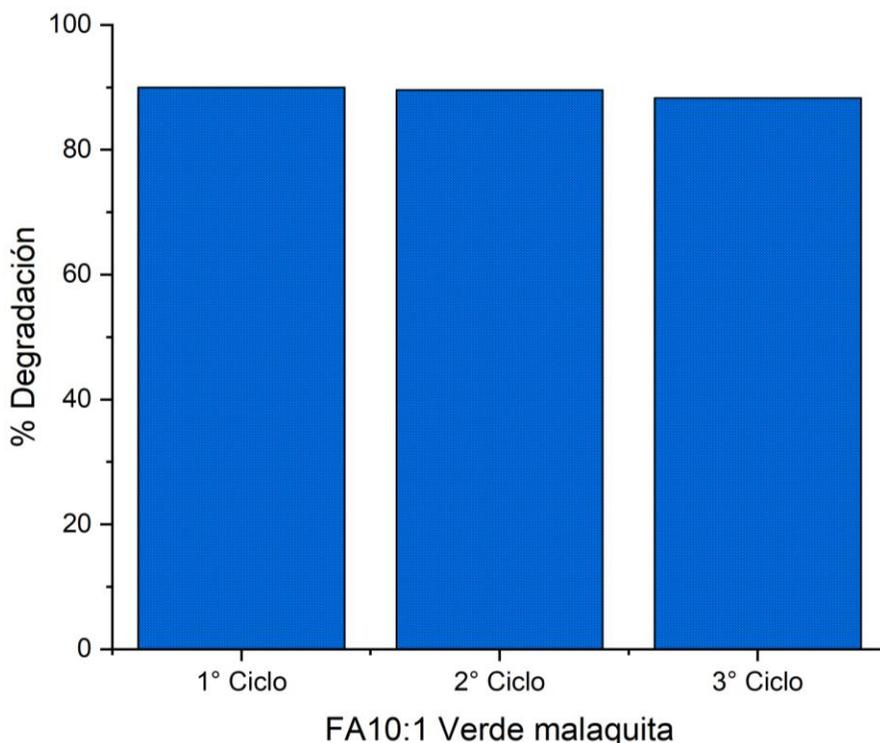


Figura 3.38 Pruebas de Reproducibilidad en Verde Malaquita.

De igual manera este comportamiento persiste en los dos siguientes colorantes (RB5 e IC) como podemos observar en la **Figura 3.39 (A)** en el colorante RB5 no presenta una disminución significativa durante los 3 ciclos. Mientras que en el índigo carmín (B) mostro un ligero incremento del 8% en el segundo ciclo, mostrando en el tercer ciclo un comportamiento similar a al primer ciclo. Siendo esto positivo para la utilidad en el tratamiento de contaminantes organicos.

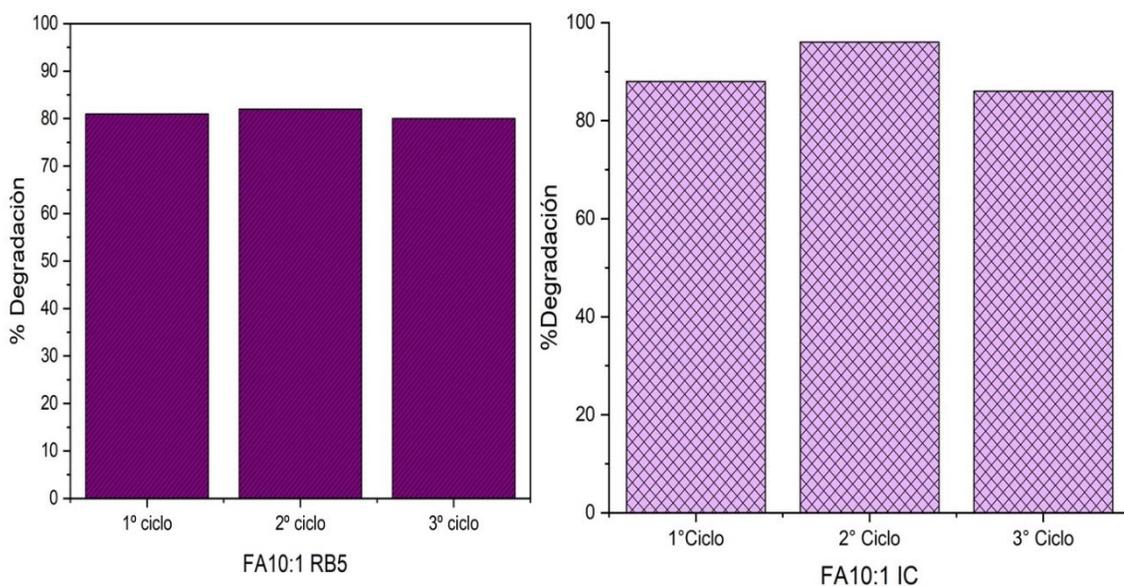


Figura 3.39 Reproducibilidad de FA10:1 en (A) RB5 e (B) índigo carmín

3.6 Determinación de especies oxidantes (scavenger).

Para la determinar las especies oxidantes que intervienen en la oxidación del colorante en los procesos fotocatalíticos se realizaron evaluaciones agregando diferentes reactivos como se muestra en la sección 2.7.

En la **Figura 3.40** se muestra la cinética de degradación del colorante verde malaquita empleando los distintos secuestradores de carga o inhibidores de las principales especies oxidantes que están involucradas en la reacción. Una vez

añadiendo las sustancias secuestradoras estas fueron reaccionando de manera específica con las especies. Al agregar isopropanol este secuestra al radical hidroxilo (OH), yoduro de potasio secuestra a los huecos (h^+), benzoquinona al radical superóxido (O_2^-) y la catalasa al radical peróxido (H_2O_2) todas estas interacciones van ocasionando una disminución en la actividad fotocatalítica. Por lo que se puede representar en la **Figura 3.40** que al incorporar el isopropanol la eficiencia en el proceso fotocatalítico se redujo considerablemente, por lo que se puede deducir que la principal especie oxidante que interviene en la degradación del verde malaquita es el radical hidroxilo, así mismo, también se presenta una segunda disminución significativa al añadir el yoduro de potasio (KI) provocando un secuestro de los huecos (h^+) por lo que también influyen en esta reacción fuertemente. Siendo caso contrario en influencia para las sustancias Benzoquinona y Catalasa.

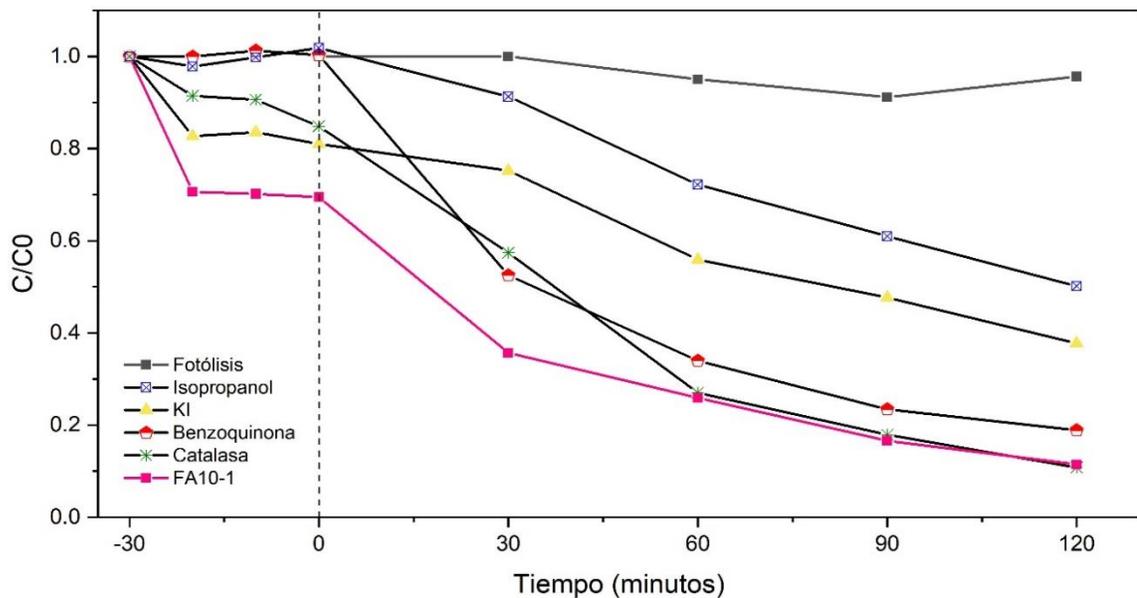


Figura 3.40 Determinación de especies oxidantes.

3.7 Caracterización de las Películas

En este apartado se muestran las caracterizaciones para las películas de PET de FA10:1 (PPFA10:1) depositadas por dip coating, descrito en la sección 2.3.2. con la finalidad de evaluar los posibles cambios que pudieran afectar la funcionalidad del fotocatalizador al añadirle etilcelulosa con el fin de mejorar la adherencia en la película. Por lo que las películas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

3.7.1 Difracción de Rayos X de PFA10:1.

En la **Figura 3.41** se encuentra el patrón de rayos X de la película PFA10:1 comparado con las reflexiones de la muestra en polvo FA10:1. Podemos observar que los picos en $2\theta = 18.46^\circ, 18.88^\circ, 22.89^\circ, 24.48^\circ, 24.75^\circ, 29.73^\circ, 33.74^\circ, 34.22^\circ$ característicos del Oxalato de Hierro presente en la muestra en polvo como se describió anteriormente, coincidiendo con la película PF10:1, por lo que podemos inferir que el FeC_2O_4 no mostro ningún cambio en el depósito por dip coating, mientras que la alga por este medio no fue posible observar algún cambio. sin embargo, se observó que la intensidad disminuyo considerablemente y esto es ocasionado posiblemente a la incorporación de la etilcelulosa que se utilizó como agente reológico, con la finalidad de usarlo como espesante hidrofóbico y así darle a la película una mejor estructura más rígida para la adhesión al sustrato.

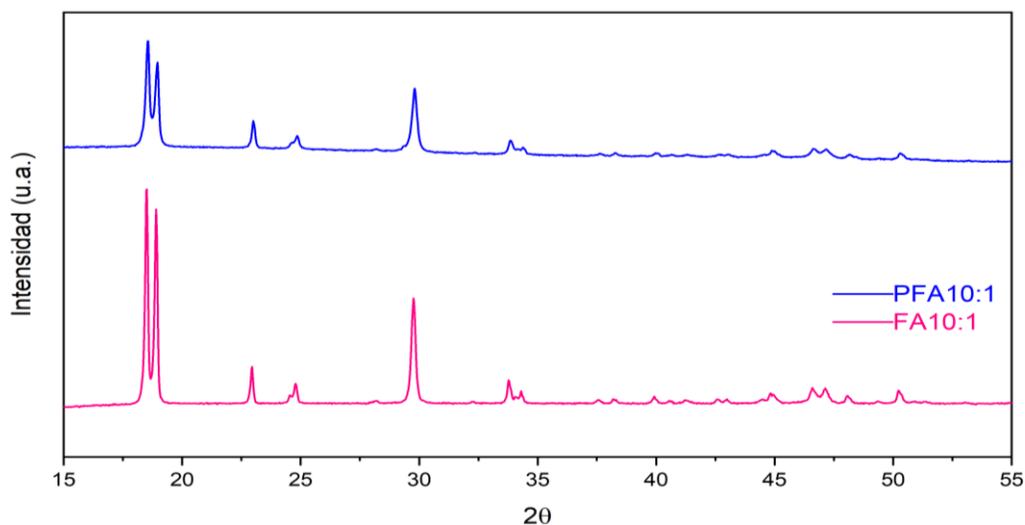


Figura 3.41 Patrón de Difracción de Rayos X de PFA10:1.

3.7.2 Microscopia electrónica de barrido de PFA10:1.

Se muestra en la **Figura 3.42**, las micrografías de los precursores de la muestra FA10:1, fueron opacados por las partículas de etilcelulosa por lo que fue muy difícil observarlos. En la **Figura 3.42 (A)** con una magnificación de 500X se apreciaron ligeramente mejor las partículas de Oxalato y Alga, sin embargo, al aumentar las magnificaciones a 1000X (**Figura 3.42 B**) podemos observar las partículas de la etilcelulosa recubriendo toda la muestra formando una red, esto confirma la disminución en la intensidad en Rayos X.

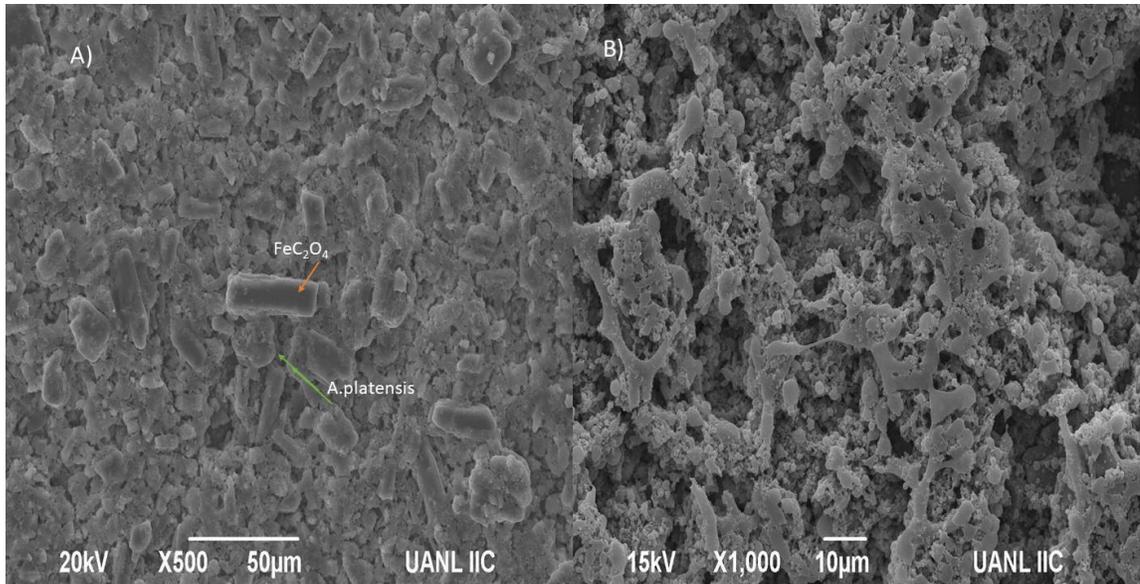


Figura 3.42 SEM Película PFA10:1 (A) 500X y (B) 1000X.

3.8 Evaluación Fotocatalítica de Películas.

Posteriormente estudiado la interacción de los contaminantes con los fotocatalizadores en forma de polvos se prosiguió a utilizar la muestra FA10:1, la cual resulto ser la muestra con mejor respuesta y poder continuar con los experimentos para su aplicación en procesos de descontaminación de agua. Por lo que se inició con el proceso descrito en la sección 2.5.2. Además, se realizaron 3 ciclos sucesivos para evaluar la reproducibilidad de las películas.

En la **Figura 3.43** podemos observar la cinética de la película PFA10:1 a través de los 3 ciclos sucesivos. El primer ciclo mostro a los 30 minutos de oscuridad 8% de adsorción debido a que la película estaba recubierta con etilcelulosa que es hidrofóbica limitando la adsorción-absorción hacia la película^{125,126}. Continuando con el tiempo de radiación visible, en 120 minutos presento una

disminución del 75% de degradación sin presentar desprendimiento de material de la película, por lo que durante el primer ciclo se obtuvo buena respuesta, no obstante, durante los siguientes ciclos el desprendimiento de material estuvo presente por lo que se vio reflejado en el porcentaje de degradación teniendo una disminución del 17% en el último ciclo.

Por otro lado, podemos observar que existe un aumento en los primeros 30 minutos de radiación. La diferencia en el aumento en los primeros 30 minutos de iluminación del ciclo 2 y 3 a comparación del ciclo 1 se deben al desprendimiento del material ya que al desprenderse el material esta tenía mayor área de contacto logrando degradar con mayor rapidez.

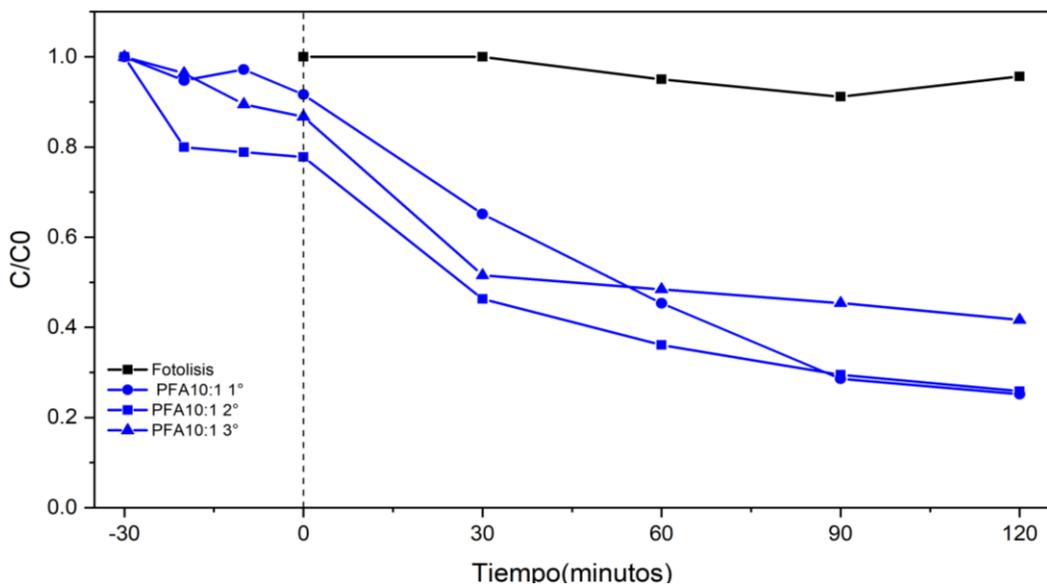


Figura 3.43. Cinética de los ciclos de degradación de Verde Malaquita por la Película PFA10:1.

Por lo tanto, la disminución en la degradación a los 120 minutos se debe a que en cada ciclo se perdía un porcentaje de fotocatalizador como se puede observar

en la **Figura 3.44**. siendo un punto negativo la adhesión del material al sustrato a pesar del tratamiento al pet y la adición de etilcelulosa como se mencionó en la sección 2.5.2, sin embargo, fue posible disminuir el porcentaje de pérdida de material un 50% menos por ciclo sucesivo en comparación a los polvos (perdidas hasta 60% por ciclo).

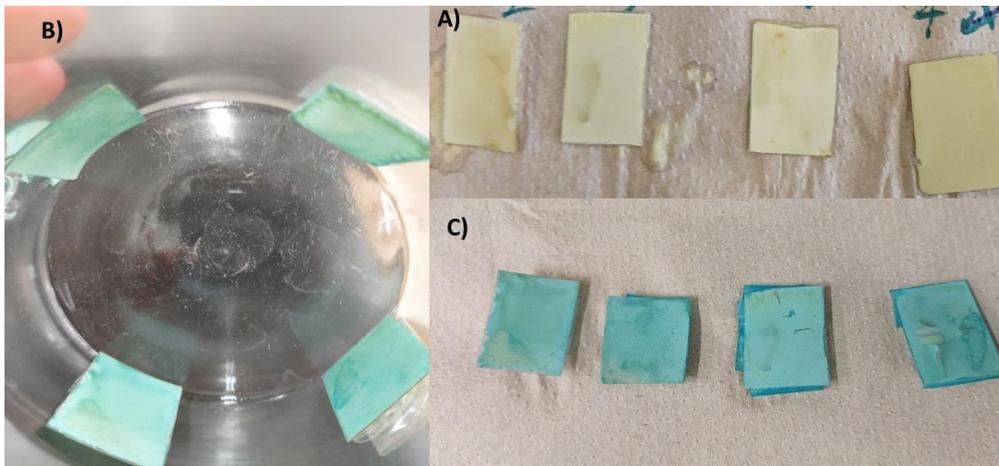


Figura 3.44 Películas PFA10:1 Antes y después de los ciclos. A) películas antes del primer ciclo, B) posterior al segundo ciclo y C) posterior al tercer ciclo.

Estos resultados son muy interesantes, debido a las ventajas que representa el uso de películas, sin embargo, es necesario optimizar la deposición del material al sustrato para que esto se pueda llevar a cabo de manera eficaz. Es decir, teniendo una buena adhesión es posible utilizar la misma película disminuyendo considerablemente pérdidas del material y a su vez reflejado en costos del proceso, así como una facilidad de recuperar el material fácilmente e incrementar la reproducibilidad en el proceso al obtener menor pérdida del material y disminuir la generación de lodos, sin embargo, En la **Figura 3.45** se muestran el resumen de las evaluaciones fotocatalíticas polvo vs película.

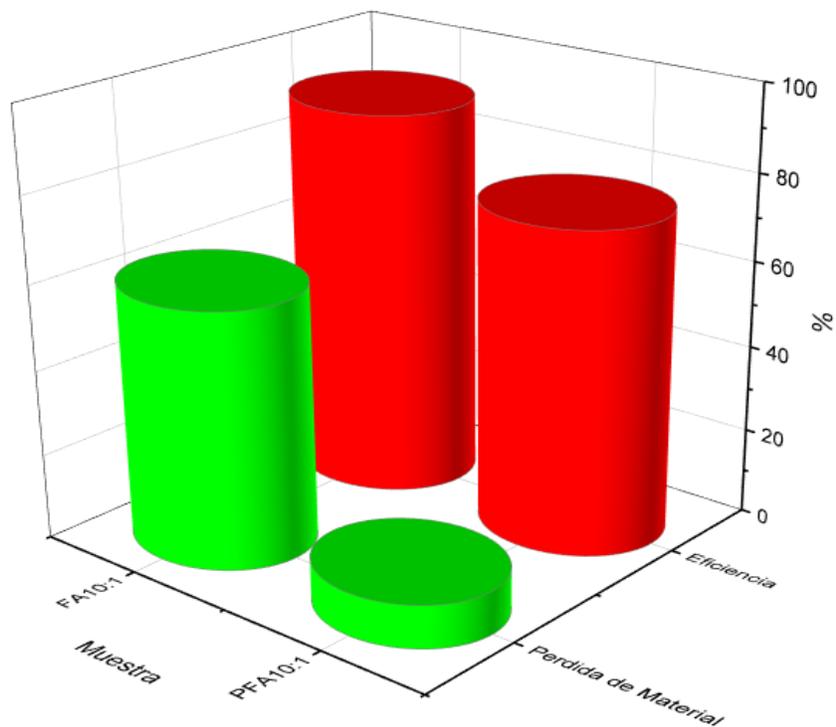


Figura 3.45 Resumen polvo vs película en la evaluación fotocatalítica del verde malaquita.

De acuerdo con la **Figura 3.45** podemos mencionar que para el colorante verde malaquita, la muestra depositada en película (PFA 10:1) degrada el 75% y se pierde el 10% de material, en cambio para la muestra en polvo (FA 10:1) el porcentaje de degradación se ve incrementado en un 90% sin embargo se pierde el 60%, por lo que podemos concluir que, los materiales depositados en forma de película representan una muy buena opción en las aplicaciones para la degradación de colorantes.

CAPÍTULO IV.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

- Se logro obtener de forma pura el $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en la fase β mediante el método precipitación química.
- Por el método de impregnación asistida por microondas tipo casero, se consiguió incorporar FeC_2O_4 y *A.platensis* para la formación de compositos a diferentes relaciones en forma de polvo.
- La muestra FA10:1 (FeC_2O_4 y *A.platensis*), resulto ser el polvo más eficiente en la evaluación fotocatalítica y no selectivo al lograr degradar lo tres colorantes objeto de estudio. Degradando el 90% del colorante Verde malaquita, 81% en RB5 y 88% en índigo carmín en 120 minutos. Se puede inferir que, estos resultados son ocasionados por una buena sinergia entre la absorción y radicales de *A.platensis* y la buena cristalinidad y transferencia de cargas de FeC_2O_4 en la muestra.
- Se logró determinar que, la relación 1:2 catalizador-contaminante, en la evaluación fotocatalítica es la óptima relación comparada con la relación 1:1 obteniendo una reducción en el material y a su vez una disminución en los costos del proceso sin afectar la efectividad en la degradación de colorantes.

- Se consiguió depositar en película el composito $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{A. platensis}$ (FA10:1) por el método dip coating. Empleando como base Pet mostrando una menor pérdida del material en los lavados por ciclo comparado con los polvos.
- Las pruebas de reproducibilidad mostraron que la muestra FA10:1 en polvo no presenta fenómenos de fotocorrosión logrando una estabilidad de degradación durante 3 ciclos consecutivos en los colorantes Verde Malaquita, Índigo Carmín y Reactive Black 5.
- Se logro determinar que, las especies oxidantes involucradas en las reacciones fotocatalíticas de FA10:1 en el colorante verde malaquita, son los radicales hidroxilos (HO^*) los principales influyentes en la reacción, seguido de los huecos (h^+). Lo radicales hidroxilos (HO^*) se generaron por $\alpha\text{FeC}_2\text{O}_4$ bajo luz visible, así como los proporcionados por las partículas de *A. platensis*. Siendo los necesarios para una respuesta más eficaz en la degradación de colorantes.

5.BIBLIOGRAFÍA.

1. Tortajada, C. Contributions of recycled wastewater to clean water and sanitation Sustainable Development Goals. *npj Clean Water* **3**, (2020).
2. WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de la UNESCO). *Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2019: No dejar a nadie atrás*. (2019).
3. Richard Damania, Sébastien Desbureaux, Aude-Sophie Rodella, J. R. y E. Z. *CALIDAD DESCONOCIDA LA CRISIS INVISIBLE DEL AGUA*. (2019).
4. Maguey, H. Más de 80% del agua se va en uso agrícola y de la industria. 1–2 (2018).
5. Martínez-austria, P., Eleonora, G. & Chavez, M. Seguridad Hídrica en México. (2018).
6. Comisión Nacional del Agua. *Estadísticas del agua en México 2018*. (2018).
7. Kumar, M., Borah, P. & Devi, P. Priority and emerging pollutants in water. *Inorg. Pollut. Water* 33–49 (2020). doi:10.1016/b978-0-12-818965-8.00003-2

8. Tang, Y. *et al.* Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. *Water Environ. Res.* **91**, 984–991 (2019).
9. Ainhoa Rubio Clemente; Edwin Lenin Chica Arrieta; Gustavo Antonio Peñuela Mesa. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Rev. Ambient. e Agua* **8**, 445–458 (2013).
10. Deblonde, T., Cossu-leguille, C. & Hartemann, P. International Journal of Hygiene and Emerging pollutants in wastewater : A review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **214**, 442–448 (2015).
11. Mandujano, E. V. M. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL UTILIZANDO PEROXIDASAS DEL FRIJOL DE SOYA. (2018).
12. Zhang, C., Li, Y., Shen, H. & Shuai, D. Simultaneous coupling of photocatalytic and biological processes: A promising synergistic alternative for enhancing decontamination of recalcitrant compounds in water. *Chem. Eng. J.* **403**, (2021).
13. Sun, Z. *et al.* Corn-cob-derived Activated Carbon for Efficiently Adsorption Dye in Sewage. *ES Food Agrofor.* 61–73 (2021). doi:10.30919/esfaf473
14. Natarajan, S., Bajaj, H. C. & Tayade, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *J. Environ. Sci. (China)* **65**, 201–222 (2018).

15. Cortina Dominguez, C. F. & Márquez Ortiz, R. “Alternativa de tratamiento de aguas residuales de la industria textil”. (2008).
16. UNECE. *Fashion and the SDGs: what role for the UN?* (2018). doi:10.1007/s11576-007-0062-1
17. Gita, S., Hussan, A. & Choudhury, T. G. Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment. *Environ. Ecol.* **35**, 2349–2353 (2017).
18. Hassaan, M. A. & Nemr, A. El. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. *Am. J. Environ. Sci. Eng.* **1**, 64–67 (2017).
19. M. Ravikumar & Ermiasgirmaaklilu. A Comparative Study on Removal of Malachite Green Dye from Waste Water Using Different Low Cost Adsorbents. *Int. J. Eng. Res.* **V6**, 262–266 (2017).
20. Mohanty, A. & Chand, P. K. Design of binary SnO₂-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye Design of binary SnO₂-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of. (2015). doi:10.1063/1.4945147
21. Raval, N. P., Shah, P. U. & Shah, N. K. Malachite green “a cationic dye” and its removal from aqueous solution by adsorption. *Appl. Water Sci.* **7**, 3407–3445 (2017).
22. Tewari, K., Singhal, G. & Arya, R. K. Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution. *Rev. Chem. Eng.* **34**, 427–453 (2018).

23. ALDERMAN, D. J. Malachite green: a review. *J. Fish Dis.* **8**, 289–298 (1985).
24. Magdy, A. *et al.* Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce – ZnO nano-flowers under visible light. *J. Environ. Manage.* **258**, 110043 (2020).
25. Swan, N. B. & Zaini, M. A. A. Adsorption of Malachite Green and Congo Red Dyes from Water: Recent Progress and Future Outlook. *Ecol. Chem. Eng. S* **26**, 119–132 (2019).
26. Ashraf, W. M., Abulibdeh, N. & Salam, A. Selective removal of malachite green dye from aqueous solutions by supported liquid membrane technology. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **16**, (2019).
27. Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M. & Hsu, Y. J. Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts* **9**, (2019).
28. Kaneva, N., Bojinova, A. & Papazova, K. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 and Malachite Green with ZnO and lanthanum doped nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series* (2016). doi:10.1088/1742-6596/682/1/012022
29. Qing, Z., Dai, Y. & Xiangyun, H. Decolorization of azo dye C.I. Reactive Black 5 by ozonation in aqueous solution: influencing factors, degradation products, reaction pathway and toxicity assessment. *Water Sci. Technol.* 1500–1510 (2016). doi:10.2166/wst.2015.550

30. Wielewski, L. P. *et al.* Degradation of the Textile Dye Reactive Black 5 by Basidiomycetes. *Ambient. Água* **15**, (2019).
31. Saggiaro, E. M., Oliveira, A. S. & Moreira, J. C. Heterogeneous Photocatalysis Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes. *Text. Wastewater Treat.* (2016). doi:10.5772/63790
32. Ortiz, E. *et al.* Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. *J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif)*. **07**, 1693–1706 (2016).
33. Avalos, E. APLICACIÓN DE HONGOS FILAMENTOSOS PARA LA REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE METALES Y COLORANTES. *Tesis* **1**, (2018).
34. Garzón Jiménez, R. C. Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana Webber var azul. *Univ. Pontif. Javeriana* 1–137 (2009).
35. Córdoba, J. A. M., Narváez, G. S. E. & Arango, W. M. Removal of Cr (VI) by heterogenic photocatalysis and bioadsorption in liquid waste from laboratories of analytical services. *Prod. y Limpia* **13**, 30–42 (2018).
36. Jerold, M. & Sivasubramanian, V. Biosorption of malachite green from aqueous solution using brown marine macro algae *Sargassum swartzii*. *Desalin. Water Treat.* **57**, 25288–25300 (2016).
37. Vasanth Kumar, K., Ramamurthi, V. & Sivanesan, S. Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a fresh water algae.

- Dye. Pigment.* **69**, 102–107 (2006).
38. Cao, J., Xu, B., Lin, H., Luo, B. & Chen, S. Chemical etching preparation of BiOI / BiOBr heterostructures with enhanced photocatalytic properties for organic dye removal. *Chem. Eng. J.* **185–186**, 91–99 (2012).
 39. Viswanathan, B. Photocatalytic Degradation of Dyes : An Overview. (2018). doi:10.2174/2211544707666171219161846
 40. Sathishkumar, P., Sweena, R., Wu, J. J. & Anandan, S. Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **171**, 136–140 (2011).
 41. Fan, X. *et al.* α -Ferrous oxalate dihydrate: a simple coordination polymer featuring photocatalytic and photo-initiated Fenton oxidations. *Sci. China Mater.* **59**, 574–580 (2016).
 42. Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D. & Vedrenne, M. Ferrioxalate-Mediated Processes. in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* 89–113 (2018). doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8
 43. Zhang, K. *et al.* Enhanced electrochemical properties of iron oxalate with more stable Li⁺ ions diffusion channels by controlling polymorphic structure. *Chem. Eng. J.* **384**, 123281 (2020).
 44. Aragón, M. J., León, B., Vicente, C. P. & Tirado, J. L. Synthesis and electrochemical reaction with lithium of mesoporous iron oxalate nanoribbons. *Inorg. Chem.* **47**, 10366–10371 (2008).

45. Pang, H. *et al.* Controlled fabrication of iron oxalate hydrate microstructures and study of their electrochemical properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 4174–4182 (2013).
46. Dhal, J. P., Mishra, B. G. & Hota, G. Ferrous oxalate, maghemite and hematite nanorods as efficient adsorbents for decontamination of Congo red dye from aqueous system. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 1845–1856 (2015).
47. Haruki, R. *et al.* Structural Evaluation of an Iron Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-smooth Sapphire (0001) Surface by a Wet Method. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 629–631 (2008).
48. Yamada, T., Sadakiyo, M. & Kitagawa, H. High proton conductivity of one-dimensional ferrous oxalate dihydrate. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3144–3145 (2009).
49. Li, C., Ning, Y., Yan, T. & Zheng, W. Studies on nucleation and crystal growth kinetics of ferrous oxalate. *Heliyon* **5**, e02758 (2019).
50. Wan, D., Zuo, J., Chen, Y., Chen, Q. & Zuo, Y. Photodegradation of amitriptyline in Fe(III)-citrate-oxalate binary system: Synergistic effect and mechanism. *Chemosphere* **210**, 224–231 (2018).
51. Wang, L., Zhang, C., Gao, F., Mailhot, G. & Pan, G. Algae decorated TiO₂/Ag hybrid nanofiber membrane with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) removal under visible light. *Chem. Eng. J.* **314**, 622–630 (2017).
52. Baldev, E. *et al.* Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to

- environmentally non-toxic products using microalgae. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **105**, 207–214 (2013).
53. Dellamatrice, P. M., Silva-Stenico, M. E., Moraes, L. A. B. de, Fiore, M. F. & Monteiro, R. T. R. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. *Brazilian J. Microbiol.* **48**, 25–31 (2017).
 54. Jinqi, L. & Houtian, L. Degradation of azo dyes by algae. *Environ. Pollut.* **75**, 273–278 (1992).
 55. El-Sheekh, M. M., Gharieb, M. M. & Abou-El-Souod, G. W. Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **63**, 699–704 (2009).
 56. Rabie, A. M. *et al.* Instantaneous photocatalytic degradation of malachite green dye under visible light using novel green Co–ZnO/algae composites. *Res. Chem. Intermed.* (2020). doi:10.1007/s11164-019-04074-x
 57. Salehi, M., Biria, D., Shariati, M. & Farhadian, M. Treatment of normal hydrocarbons contaminated water by combined microalgae – Photocatalytic nanoparticles system. *J. Environ. Manage.* **243**, 116–126 (2019).
 58. Sharma, G. *et al.* Algal biochar reinforced trimetallic nanocomposite as adsorptional/photocatalyst for remediation of malachite green from aqueous medium. *J. Mol. Liq.* **275**, 499–509 (2019).
 59. Helmiyati, H. & Wahyuningrum, K. D. Synthesis and photocatalytic activity of nanocomposite based on sodium alginate from brown algae with ZnO

- impregnation. in *AIP Conference Proceedings* **2023**, (2018).
60. Nalajala, N., Patra, K. K., Bharad, P. A. & Gopinath, C. S. Why the thin film form of a photocatalyst is better than the particulate form for direct solar-to-hydrogen conversion: A poor man's approach. *RSC Adv.* **9**, 6094–6100 (2019).
 61. Kiyotaka, W. & Adachi, H. *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*. (2004).
 62. Thin, P. & Materials, F. Photocatalytic Thin Film Materials and Applications.
 63. Rambu, A. P., Nadejde, C., Schneider, R. J. & Neamtu, M. Thin films containing oxalate-capped iron oxide nanomaterials deposited on glass substrate for fast Fenton degradation of some micropollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25**, 6802–6813 (2018).
 64. Sekar, R., Venugopalan, V. P., Satpathy, K. K., Nair, K. V. K. & Rao, V. N. R. Laboratory studies on adhesion of microalgae to hard substrates. *Hydrobiologia* 109–116 (2004).
 65. Vázquez, R. Degradación de contaminantes emergentes empleando materiales semiconductores del tipo MFeO₃ evaluación de la actividad fotocatalítica de secuestradores de especies. **3**, 183 (2014).
 66. Márquez, J. C. V. DESARROLLO DE COMPOSITOS g-C₃N₄/WO₃/Fe₃O₄ PARA SU EVALUACIÓN EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICAS DE CONTAMINANTES EMERGENTES Y EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO. 1–136 (2020).

67. Liu, Z. J., Liu, W., Wang, Y. & Guo, M. L. Preparation of β -ferrous oxalate dihydrate layered nanosheets by mechanochemical method and its visible-light-driven photocatalytic performance. *Mater. Lett.* **178**, 83–86 (2016).
68. Dong, P. *et al.* Crystalline-selected synthesis of ferrous oxalate dihydrate from spent pickle liquor. *Metall. Res. Technol.* **114**, (2017).
69. Zhang, K. *et al.* Tunable polymorph and morphology synthesis of iron oxalate nanoparticles as anode materials for lithium ion batteries. *Mater. Chem. Phys.* **243**, 122676 (2020).
70. Zhang, K., Yang, X., Wu, J., Huang, X. & Yao, Y. Optimization of the Process Parameters for the Synthesis Process of Battery-Grade Ferrous Oxalate by Response Surface Method. *Nano* **11**, 1–15 (2016).
71. Wang, G., Zhou, A. & Xu, Q. α -Ferrous oxalate with different micro scale: Synthesis and catalytic degradation effect to rhodamine B. *Solid State Sci.* **91**, 54–60 (2019).
72. Li, K. *et al.* α -Ferrous oxalate dihydrate: An Fe-based one-dimensional metal organic framework with extraordinary photocatalytic and Fenton activities. *Catal. Sci. Technol.* **8**, 6057–6061 (2018).
73. Li, K. *et al.* Glucose-induced fabrication of Bi/ α -FeC₂O₄·2H₂O heterojunctions: A bifunctional catalyst with enhanced photocatalytic and Fenton oxidation efficiency. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 2543–2552 (2019).
74. Liu, S., Wang, X. & Zhang, J. Fenton-like reaction and photocatalysis using ferrous oxalate and G-C₃ N₄ enhancing reactive oxygen species for dye

- wastewater degradation under visible-light irradiation. *Desalin. Water Treat.* **193**, 359–368 (2020).
75. Müller, H., Bourcet, L. & Hanfland, M. Iron(II)oxalate Dihydrate—Humboldtine: Synthesis, Spectroscopic and Structural Properties of a Versatile Precursor for High Pressure Research. *Minerals* **11**, 113 (2021).
 76. Ogasawara, H. & Koga, N. Kinetic modeling for thermal dehydration of ferrous oxalate dihydrate polymorphs: A combined model for induction period-surface reaction-phase boundary reaction. *J. Phys. Chem. A* **118**, 2401–2412 (2014).
 77. Wladimirsky, A., Palacios, D., Coggiola, L., Baran, E. J. & Mercader, R. C. Spectroscopic Investigations of Iron(II) and Iron(III) Oxalates. **20**, 445–450 (2009).
 78. Dotto, G. L., Cadaval, T. R. S. & Pinto, L. A. A. Use of *Spirulina platensis* micro and nanoparticles for the removal synthetic dyes from aqueous solutions by biosorption. *Process Biochem.* **47**, 1335–1343 (2012).
 79. Silva, J. M. *et al.* Development of chitosan/*Spirulina* bio-blend films and its biosorption potential for dyes. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 1–8 (2017).
 80. Dotto, G. L., Vieira, M. L. G., Esquerdo, V. M. & Pinto, L. A. A. Equilibrium and thermodynamics of azo dyes biosorption onto *Spirulina platensis*. *Brazilian J. Chem. Eng.* **30**, 13–21 (2013).
 81. Neri-Torres, E. E. *et al.* Structural and physicochemical characterization of spirulina (*Arthrospira maxima*) nanoparticles by high-resolution electron

- microscopic techniques. *Microsc. Microanal.* **22**, 887–901 (2016).
82. J, S., P, S., S, S. & M, C. A novel and an eco-friendly approach for organic dyes degradation using *Spirulina platensis* cultivated water. *Catal. Today* **340**, 245–252 (2018).
83. Dotto, G. L., Cadaval, T. R. S. & Pinto, L. A. A. Preparation of bionanoparticles derived from *Spirulina platensis* and its application for Cr (VI) removal from aqueous solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* **18**, 1925–1930 (2012).
84. Serrà, A., Gómez, E., Michler, J. & Philippe, L. Facile cost-effective fabrication of Cu@Cu₂O@CuO–microalgae photocatalyst with enhanced visible light degradation of tetracycline. *Chem. Eng. J.* **413**, (2021).
85. Chen, S. *et al.* Catalytic degradation mechanism of sulfamethazine via photosynergy of monoclinic BiVO₄ and microalgae under visible-light irradiation. *Water Res.* **185**, (2020).
86. Paramonov, L. E. Absorption Coefficient Spectrum and Intracellular Pigment Concentration by an Example of *Spirulina platensis*. **31**, 263–268 (2018).
87. Wen, X., Gong, H. & Lu, C. Heat stress induces an inhibition of excitation energy transfer from phycobilisomes to photosystem II but not to photosystem I in a cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Plant Physiology and Biochemistry* **43**, 389–395 (2005).
88. Michalak, I., Mironiuk, M., Godlewska, K., Trynda, J. & Marycz, K.

- Arthrospira (Spirulina) platensis: An effective biosorbent for nutrients. *Process Biochem.* **88**, 129–137 (2020).
89. Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. & Bozkurt, H. An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on Spirulina platensis. *J. Hazard. Mater.* **173**, 123–129 (2010).
90. Cai, A., Guo, A. & Ma, Z. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on chlorella pyrenoidosa cells for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Materials (Basel)*. **10**, (2017).
91. Lukic, S. *et al.* Decoupling the Effects of High Crystallinity and Surface Area on the Photocatalytic Overall Water Splitting over B-Ga₂O₃ Nanoparticles by Chemical Vapor Synthesis. *ChemSusChem* **10**, 4190–4197 (2017).
92. Chung, H. Y., Wu, X., Amal, R. & Ng, Y. H. Balancing the crystallinity and specific surface area of bismuth tungstate for photocatalytic water oxidation. *Mol. Catal.* **487**, 110887 (2020).
93. Zhang, Q. P. *et al.* A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals. *Sci. Rep.* **7**, 1–12 (2017).
94. Amano, F., Nogami, K. & Ohtani, B. Visible Light-Responsive Bismuth Tungstate Photocatalysts: Effects of Hierarchical Architecture on Photocatalytic Activity. *J. phys. Chem* **113**, 1536–1542 (2009).
95. Trunschke, A. *Surface area and pore size determination. Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research* (2013). doi:10.1016/0040-6031(74)85091-4

96. Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M. & Irwan, Y. M. Chlorophyll Pigments as Nature Based Dye for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). in *Energy Procedia* **79**, 896–902 (Elsevier B.V., 2015).
97. Simona, M., Bonet, A. & Ferrandiz, M. INVESTIGACIÓN DEL PROCESO DE TINTURA SOBRE TEJIDOS DE ALGODÓN CON COLORANTES NATURALES EXTRAIDOS DE MICRO Y MACRO ALGAS: *Arthrospira platensis*, *Synechococcus* sp., *Ulva* sp. Alumna: (Universidad Politécnica de Valencia, 2016).
98. De Sousa E Silva, A. *et al.* Extraction of biomolecules from *Spirulina platensis* using non-conventional processes and harmless solvents. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 2101–2106 (2017).
99. Mitrogiannis, D., Markou, G., Çelekli, A. & Bozkurt, H. Biosorption of methylene blue onto *Arthrospira platensis* biomass: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 670–680 (2015).
100. Mohan, S., Govindankutty, G., Sathish, A. & Kamaraj, N. *Spirulina platensis*-capped mesoporous magnetic nanoparticles for the adsorptive removal of chromium. *Can. J. Chem. Eng.* **99**, 294–305 (2020).
101. Navarro, P., Zapata, J. P., Gotor, G., Gonzalez-Olmos, R. & Gómez-López, V. M. Degradation of malachite green by a pulsed light/H₂O₂ process. *Water Sci. Technol.* **79**, 260–269 (2019).
102. Chen, C. C., Lu, C. S., Chung, Y. C. & Jan, J. L. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles. *J. Hazard.*

- Mater.* **141**, 520–528 (2007).
103. Moumeni, O., Hamdaoui, O. & Pétrier, C. Sonochemical degradation of malachite green in water. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **62**, 47–53 (2012).
104. Ju, Y. *et al.* Photodegradation of malachite green using UV – vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL -2): Further investigation on products , dominant routes and mechanism. *Chem. Eng. J.* **221**, 353–362 (2013).
105. Yong, L. *et al.* Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation : Kinetics , products , and pathways. *J. Hazard. Mater.* **285**, 127–136 (2015).
106. Liu, Y., Ohko, Y., Zhang, R., Yang, Y. & Zhang, Z. Degradation of malachite green on Pd/WO₃ photocatalysts under simulated solar light. *J. Hazard. Mater.* **184**, 386–391 (2010).
107. Benelhadj, S., Gharsallaoui, A., Degraeve, P., Attia, H. & Ghorbel, D. Effect of pH on the functional properties of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* protein isolate. *FOOD Chem.* (2015). doi:10.1016/j.foodchem.2015.08.133
108. Manrich, A., Oliveira, J. E. De, Martins, M. A., Henrique, L. & Mattoso, C. Physicochemical and Thermal Characterization of the *Spirulina platensis*. *J. Agric. Sci. Technol. B* **10**, 298–307 (2020).
109. Ma, Y., Ni, M. & Li, S. Optimization of malachite green removal from water by TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. *Nanomaterials* **8**, 1–11 (2018).

110. Kumar, S., Kumar, M., Ramanathan, V., Kumar, P. & Tiwary, D. Enhanced photocatalytic efficiency of hydrothermally synthesized g-C₃N₄ / NiO heterostructure for mineralization of malachite green dye. *J. Mater. Res. Technol.* **11**, 970–981 (2021).
111. Yulizar, Y., Apriandanu, D. O. B. & Ashna, R. I. La₂CuO₄-decorated ZnO nanoparticles with improved photocatalytic activity for malachite green degradation. *Chem. Phys. Lett.* **755**, (2020).
112. Cen, W., Xiong, T., Tang, C., Yuan, S. & Dong, F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of (BiO)₂CO₃ Nano/microstructures. *Ind. Eng. Chem. Res. Treat.* **53**, 15002–15011 (2014).
113. Drog, T., Gómez, J. M. & Ortega, E. Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using two- different reactor configuration. 1–11 (2020). doi:10.1038/s41598-020-61501-5
114. Khalik, W. F. *et al.* Optimization of degradation of Reactive Black 5 (RB5) and electricity generation in solar photocatalytic fuel cell system. *Chemosphere* **184**, 112–119 (2017).
115. Khan, S. R. *et al.* Photocatalytic degradation of reactive black 5 on the surface of tin oxide microrods. *J. Water Health* **16**, 773–781 (2018).
116. Lucas, M. S. *et al.* Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. *Catal. Today* **209**, 116–121 (2013).
117. Tohamy, R. Al, Sun, J., Fareed, M. F., Kenawy, E. R. & Ali, S. S. Ecofriendly

- biodegradation of Reactive Black 5 by newly isolated *Sterigmatomyces halophilus* SSA1575 , valued for textile azo dye wastewater processing and detoxification. *Sci. Rep.* 1–16 (2020). doi:10.1038/s41598-020-69304-4
118. Sadhu, S. P., Ruparelia, J. P. & Patel, U. D. Homogeneous photocatalytic degradation of azo dye Reactive Black 5 using Fe(III) ions under visible light. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **0**, 1–18 (2020).
119. Lubis, S., Sheilatina & Wardani Sitompul, D. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using α -Fe₂O₃/bentonite nanocomposite prepared by mechanochemical synthesis. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **509**, (2019).
120. Zaied, M. *et al.* Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **107**, 42–51 (2011).
121. Ray, S. K., Dhakal, D. & Lee, S. W. Visible light driven Ni–BaMo₃O₁₀ photocatalyst for Indigo Carmine degradation: Mechanism and pathways. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **105**, 104697 (2020).
122. Gadhi, T. A. *et al.* Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceram. Int.* **42**, 13065–13073 (2016).
123. Neto, J. S. G., Satyro, S., Saggiaro, E. M. & Dezotti, M. Investigation of mechanism and kinetics in the TiO₂ photocatalytic degradation of Indigo Carmine dye using radical scavengers. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **18**, 163–172 (2021).

124. Oppong, S. O. B., Anku, W. W., Shukla, S. K., Agorku, E. S. & Govender, P. P. Photocatalytic degradation of indigo carmine using Nd-doped TiO₂-decorated graphene oxide nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **80**, 38–49 (2016).
125. Oh, E. & Luner, P. E. Surface free energy of ethylcellulose films and the influence of plasticizers. *Int. J. Pharm.* **188**, 203–219 (1999).
126. Haas, H. C., Farney, L. & Valle, C. Some properties of ethyl cellulose films. *J. Colloid Sci.* **7**, 584–599 (1952).