

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON
METALES DE TRANSICIÓN PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE
NANOPLÁSTICOS.**

Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Estudiante:

M.C. Laura Patricia Domínguez Jaimes

Como requisito para obtener el Grado de Doctor en Ciencias con Orientación en
Procesos Sustentables

Monterrey, Nuevo León, 29 de mayo de 2023

Desarrollo de nanoestructuras de TiO₂ modificadas con metales de transición para la degradación fotocatalítica de nanoplásticos.

Revisión de Tesis:

Dr. Juan Manuel Hernández López
Director de Tesis

Dra. Erika Iveth Cedillo Gonzáles
Comité Tutorial

Dra. Andrea Quetzalli Cerdán Pasarán
Comité Tutorial

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla
Comité Tutorial

RESUMEN

M.C. Laura Patricia Domínguez Jaimes

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título: Desarrollo de Nanoestructuras de TiO₂ modificadas con metales de transición para la degradación fotocatalítica de nanoplasticos.

Número de folio del proyecto: 02-106939-PST-20/276

Línea de generación y aplicación del conocimiento: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Candidata para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en procesos sustentables.

En los últimos años, la *contaminación ambiental* causada por plásticos se ha convertido en un problema inaplazable. Recientemente, la detección de *nanoplasticos* (partículas con tamaño nanométrico $<1 \mu\text{m}$) en diversas fuentes hídricas ha desencadenado una gran preocupación por los posibles efectos adversos que su pequeño tamaño puede generar a través de la red trófica. Con el propósito de eliminar estos materiales peligrosos del agua, los *procesos avanzados de oxidación* (PAOs) se proyectan como alternativas viables después de demostrar su efectividad en la remoción de otros contaminantes recalcitrantes como fármacos, tintes y pesticidas.

Entre los diferentes PAOs, la *fotocatálisis* y la *fotoelectrocatalisis* son consideradas tecnologías fácilmente escalables y con alto potencial para mineralizar especies químicas poco biodegradables. En estos procesos, un material semiconductor de banda ancha es utilizado como *fotocatalizador*, el cual es capaz de promover la

formación de pares electrón/hueco (e^-/h^+) cuando es irradiado con una energía superior a su band gap. Consecuentemente, el par e^-/h^+ promueve la generación de especies transitorias tales como *radicales superóxidos* ($\cdot O_2^-$) e *hidroxilos* ($\cdot OH$), considerados los principales responsables de la reducción y oxidación de diferentes contaminantes y sustancias químicas. La fotoelectrocatalisis a diferencia de la fotocatalisis, está asistida por un campo eléctrico.

Las propiedades que presentan los *semiconductores de TiO_2* han hecho de estos los materiales más estudiados en la fotodegradación de contaminantes plásticos. Sin embargo, obtener una mineralización completa y lograr el aprovechamiento de energía solar como fuente de irradiación, continúan siendo las principales metas por alcanzar.

Para el desarrollo de este trabajo, fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 son sintetizados mediante la técnica de *anodizado electroquímico* y empleados en la degradación de nanoplásticos. La ruta de síntesis propuesta permite la formación de nanoestructuras definidas que pueden llegar a favorecer los *mecanismos de reacción fotocatalítica* y la aplicación de diferentes metodologías de *modificación superficial*. Estos últimos, principalmente empleados para mejorar la actividad de los materiales en presencia de luz visible y reducir la tasa de recombinación del par e^-/h^+ .

A pesar de los desafíos que plantea la contaminación por nanoplásticos, este proyecto propone un acercamiento para su remediación usando por primera vez nanoestructuras de TiO_2 anodizado. En este sentido, la presente tesina dispone de VIII capítulos para comprender su alcance, justificación y desarrollo.

El *capítulo I* contiene una revisión general de los conceptos básicos y temas relacionados con el proyecto, mientras que el *capítulo II* presenta los antecedentes más relevantes sobre el desarrollo de capas anódicas de TiO_2 y sus aplicaciones fotocatalíticas. Así mismo, se describen los recientes hallazgos sobre la degradación de contaminantes plásticos usando diferentes tipos de fotocatalizadores.

El *capítulo III* proporciona una breve explicación de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para su evaluación.

El *capítulo IV* engloba la hipótesis y los objetivos planteados en esta investigación, mientras la metodología experimental es presentada en el *capítulo V*.

Los capítulos *VI* y *VII* contiene los resultados y discusiones de los datos obtenidos durante la fotodegradación de nanopartículas de poliestireno en medio acuoso empleando las técnicas de fotocatalisis en luz UV y fotoelectrocatalisis en luz visible, respectivamente. Estos resultados evalúan el efecto morfológico de los fotocatalizadores y la modificación con metales de transición sobre el porcentaje de remoción total del contaminante.

Por último, las conclusiones son incluidas en el *capítulo VIII*.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	1
1.1. Contaminación ambiental	1
1.2. Contaminación plástica	2
1.2.1. Nanoplásticos	3
1.3. Procesos avanzados de oxidación	4
1.3.1. Fotocatálisis	5
1.3.2. Fotoelectrocatalisis.....	8
1.4. Semiconductores como fotocatalizadores.....	10
1.4.1. Semiconductores de TiO_2	11
1.5. Modificación en semiconductores.....	12
1.5.1. Modificación por síntesis.....	12
1.5.1.1. Proceso de anodizado.....	13
1.5.2. Modificación fisicoquímica.....	15
CAPÍTULO II: ANTECEDENTES	17
2.1. Síntesis de capas anódicas de TiO_2	17
2.2. Modificación de capas anódicas de TiO_2	19
CAPÍTULO III: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	24
3.1. Métodos de espectroscopia	24
3.1.1. Difracción de rayos X.....	25
3.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	26
3.1.3. Espectroscopia de UV-visible.....	28
3.1.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	30
3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	30
3.3. Cronoamperometría.....	32
3.4. Carbono orgánico total	33
3.5. Turbidez	34
CAPÍTULO IV:	35
4.1. Hipótesis.....	35
4.2. Aportación.....	35
4.3. Objetivos.....	36
4.3.1. Objetivo general	36
4.3.2. Objetivos específicos.....	36

CAPÍTULO V: METODOLOGÍA.....	37
5.1. Síntesis de TiO ₂ nanoestructurado.....	37
5.2. Caracterización de los fotocatalizadores de TiO ₂	38
5.3. Polimerización y caracterización de PS-NPs.....	39
5.4. Pruebas fotocatalíticas en UV.....	39
5.5. Modificación de la mejor estructura de TiO ₂	39
5.6. Pruebas foto(electro)catalíticas en visible.....	40
CAPÍTULO VI: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Fotocatálisis en presencia de luz UV	41
6.1. Obtención de capas anódicas de TiO ₂	41
6.2. Caracterización de fotocatalizadores de TiO ₂	45
6.3. Caracterización de PS-NPs.....	51
6.4. Fotocatálisis de PS-NPs en luz UV.....	52
CAPÍTULO VII: RESULTADOS Y DISCUSIÓN: Foto(electro)catálisis en presencia de luz visible	62
7.1. Electrodeposición de Ni y Cu.....	62
7.2. Caracterización de fotocatalizadores de TiO ₂	64
7.3. Fotocatálisis de PS-NPs en luz visible.....	67
CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES.....	71
BIBLIOGRAFÍA.....	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Potenciales redox de los oxidantes más comunes con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).....	4
Figura 2. Procesos avanzados de oxidación.....	5
Figura 3. Formación de las bandas por la interacción de los orbitales moleculares	6
Figura 4. Mecanismo del proceso fotocatalítico en semiconductores.. ..	7
Figura 5. Mecanismo del proceso fotoelectrocatalítico en semiconductores.....	9
Figura 6. Posiciones relativas de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en algunos semiconductores.....	11
Figura 7. Celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado.....	14
Figura 8. a) Métodos de modificación superficial empleados en semiconductores. b) Heterounión tipo p-n.	15
Figura 9. Tipos de vibraciones moleculares: a) vibración de tensión y b) vibración de flexión	27
Figura 10. Descripción general de la técnica de espectroscopia de UV-visible.....	28
Figura 11. Transición directa e indirecta en semiconductores.. ..	29
Figura 12. Diagrama de algunas señales que se generan en el microscopio electrónico de barrido.	31
Figura 13. Curva cronoamperométrica típica de un semiconductor.	32
Figura 14. Diagrama simplificado de la secuencia experimental.....	37
Figura 15. Curvas de anodizado (i vs. t) obtenidas durante la síntesis de los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).	41
Figura 16. Imágenes SEM de la vista superior (a, c, e) y sección transversal (b, d, f) de los fotocatalizadores tipo TiO ₂ /B, TiO ₂ /T y TiO ₂ /M, respectivamente.	46
Figura 17. Difractograma de las estructuras de TiO ₂ después de tratamiento térmico a 450 °C. Picos indexados a los patrones de difracción del titanio (●) y TiO ₂ -anatasa (□).	48
Figura 18. Gráfico de Tauc para los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).	48

Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).	49
Figura 20. Cronoamperometría en los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).....	50
Figura 21. a) Imagen SEM y b) espectro ATR-FTIR de las PS-NPs sintetizadas por polimerización en emulsión libre de tensioactivos antes de la irradiación UV.....	51
Figura 22. Etapa de adsorción (☒) y eliminación de PS-NPs durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).....	52
Figura 23. Curva cinética de eliminación de PS-NP ajustada al modelo de reacción de primer orden para fotólisis (PL) y tratamiento fotocatalítico de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixta).....	55
Figura 24. a) Tendencia y b) Curva cinética de la eliminación de PS-NPs durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO ₂ /M a 20°C y 30°C.....	56
Figura 25. a) Espectros globales del análisis ATR-FTIR del PS-NPs antes y después de los procesos de fotodegradación, b) zoom de la región entre 2750-1750 cm ⁻¹	57
Figura 26. Análisis de carbono orgánico total (TOC) después de irradiación UV para la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: estructura mixta).....	58
Figura 27. Espectros de GC/MS de degradación de PS-NP utilizando el fotocatalizador TiO ₂ /M bajo irradiación UV.....	59
Figura 28. Cronoamperometría del TiO ₂ /M modificado con a) Ni y b) Cu en diferentes concentraciones.	62
Figura 29. Imágenes SEM de los fotocatalizadores de Ni-TiO ₂ /M (a,b) y Cu-TiO ₂ /M (c,d).	65
Figura 30. a) Espectros de absorción UV-vis y b) fotoluminiscencia de las capas anódicas de Ni-TiO ₂ /M y Cu-TiO ₂ /M.	67
Figura 31. Cronoamperometría para las estructuras de a) Ni-TiO ₂ /M y b) Cu-TiO ₂ /M aplicando potenciales de 0, 0.2, 0.4, 0.6 V.	68
Figura 32. Etapa de adsorción (☒) y eliminación de PS-NPs durante la a) fotocátalisis, b) electrocátalisis y c) fotoelectrocátalisis de Ni-TiO ₂ /M y Cu-TiO ₂ /M.	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de las condiciones fotocatalíticas usadas en la degradación de contaminantes plásticos.	22
Tabla 2. Principales técnicas de caracterización espectroscópicas.	24
Tabla 3. <i>Condiciones de anodizado para la formación de semiconductores de TiO₂.</i> 38	
Tabla 4. Densidad de fotorespuesta promedio para de los diferentes fotocatalizadores de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).....	50
Tabla 5. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 50 h bajo radiación UV durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).....	54
Tabla 6. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 50 h bajo radiación UV durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO ₂ /M a 20°C y 30°C.....	56
Tabla 7. Índice carbonilo (CI) para la muestra de PN-NP antes de la irradiación UV y después de los tratamientos de fotólisis y los fotocatalíticos de TiO ₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).....	57
Tabla 8. Productos intermedios identificados por GC/MS en el proceso de fotocatalisis utilizando TiO ₂ /M.	59
Tabla 9. Análisis elemental de los fotocatalizadores Ni-TiO ₂ /M y Cu-TiO ₂ /M.	66
Tabla 10. Cronoamperometría para las estructuras de Ni-TiO ₂ /M y Cu-TiO ₂ /M aplicando potenciales de 0, 0.2, 0.4 y 0.6 eV.....	68
Tabla 11. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 25 h bajo radiación visible durante la PC, EC y PEC de Ni-TiO ₂ /M y Cu-TiO ₂ /M.....	70
Tabla 12. Prueba estadística de significancia (t Student).....	70

MARCO TEÓRICO

1.1. Contaminación ambiental

El crecimiento acelerado de la población y la escasa conciencia ambiental conducen a la sociedad actual, y por los próximos 50 años, a enfrentar dos grandes desafíos: la escasez de suministro energético y la grave emisión de contaminantes al medioambiente [1]. De manera general, la contaminación en aire, tierra y agua se ha intensificado por la introducción de sustancias nocivas, metales tóxicos y material particulado en los ecosistemas, causando efectos perjudiciales en la salud y bienestar de los seres vivos [2].

Particularmente, la disponibilidad y calidad de los recursos hídricos se ha visto afectada por la presencia de bajas concentraciones de compuestos recalcitrantes conocidos como contaminantes emergentes (CEs). Estos contaminantes, que no se encuentran actualmente regulados, abarcan productos de uso cotidiano como fármacos, pesticidas, fertilizantes, plastificantes y productos para el cuidado e higiene personal. La mayoría de ellos no sólo son tóxicos y poco biodegradables, sino también pueden ser bioacumulables [3].

Los sistemas convencionales para el tratamiento de aguas incluyen procesos físicos, químicos y biológicos que remueven sólidos en suspensión, aceites y degradan materia orgánica, aunque pueden ser insuficientes para garantizar la eliminación de contaminantes en concentraciones traza.

Por otra parte, la Organización de las Naciones Unidas estima que cerca del 80% de las aguas residuales se vierten en ríos o mares sin ningún tratamiento. Por lo tanto, el desarrollo e implementación de tecnologías alternativas que motivan la gestión sostenible de los recursos hídricos y el saneamiento integral de las aguas residuales son de gran importancia científica y ambiental [4].

1.2. Contaminación plástica

La industria del plástico ha demostrado un rápido crecimiento en la última década causado por la amplia oferta de productos que se emplean en diversos campos estratégicos [5]. Estos materiales están formados por la unión repetitiva de pequeñas moléculas llamadas monómeros que forman una estructura polimérica tridimensional de alto peso molecular con naturaleza hidrofóbica y escasa biodegradabilidad. A pesar de las ventajas que poseen como alta durabilidad, resistencia y bajo costo, son considerados compuestos altamente recalcitrantes capaces de acumularse en el medio ambiente [6].

Alrededor de 8 millones de toneladas de plásticos se vierten anualmente en los mares y océanos del planeta como resultado de la gestión inadecuada de los desechos sólidos, la descarga de aguas residuales tratadas deficientemente y la falta de una regulación consistente [7]. Se ha estimado que México contribuye con cantidades entre 0.01 y 0.25 millones de toneladas métricas por año [8].

Polímeros como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET) y policloruro de vinilo (PVC) son los más comunes en cuerpo de agua [5]. A diferencia del PET y del PVC, los otros tipos de polímeros poseen una densidad menor que el agua, lo cual favorece su flotabilidad e incrementa la posibilidad de ser transportados por ríos y corrientes. Entre ellos, el PE es reportado como el material en mayor proporción por su amplio empleo en la producción de bolsas y botellas plásticas de un solo uso; seguido del PP presente en popotes y tapas de botellas del agua, y el PS utilizado para la fabricación de vasos y platos desechables [9]. Sin embargo, el PS es el único que presenta anillos de benceno aromático en su estructura química. Desafortunadamente, la quema de este material es la práctica más empleada para su procesamiento, lo cual genera oligómeros de estireno e incluso productos volátiles tóxicos como el tolueno y el etilbenceno [10]. Es por esto que, las investigaciones sobre métodos alternativos para su degradación han atraído gran interés en las últimas dos décadas.

1.2.1. Nanoplásticos

Los plásticos cuando son liberados al medio ambiente se pueden degradar química y estructuralmente por la exposición a factores bióticos y abióticos, causando envejecimiento del polímero, reticulación de la cadena polimérica o disminución del tamaño de partícula hasta la escala nanométrica [11].

Según su tamaño, los plásticos se pueden clasificar en macroplásticos ($\Phi > 2.5$ cm), mesoplásticos ($2.5 < \Phi < 0.5$ cm), microplásticos ($0.5 \text{ cm} < \Phi < 1 \text{ }\mu\text{m}$) y nanoplásticos ($\Phi < 1 \mu\text{m}$) [12]. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, el área de superficie expuesta aumenta, facilitando no solo una mayor adsorción de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) presentes en el medio circundante, sino también su transporte a través de la red trófica [13]. Desafortunadamente, los nanoplásticos (NPs) son el tamaño de partícula menos estudiado hasta ahora, a pesar de ser potencialmente más peligrosos que los demás [14]. Estos se pueden clasificar según su fuente de origen en primarios o secundarios. Los nanoplásticos primarios hace referencia a los productos fabricados intencionalmente con tamaño nanométrico, mientras que los nanoplásticos secundarios resultan de la fragmentación y degradación de piezas de plástico más grandes [15].

Investigaciones recientes sobre varios estudios toxicológicos demostraron que la ingesta de NPs y COPs transportados causa daños en el sistema inmunológico [16], trastorna el metabolismo [17], provoca neurotoxicidad [18] y altera el crecimiento y la reproducción de organismos acuáticos [19]. Los estudios sobre los efectos y los riesgos para la salud humana se encuentran todavía en sus primeras etapas, sin embargo, existen hipótesis sobre su posible función como vectores de patógenos y virus [20].

La mayor cantidad de NPs terminan en el medio ambiente por la falta de una unidad operativa eficiente que garantice su remoción dentro de las plantas de tratamiento de agua residual (PTARs).

1.3. Procesos avanzados de oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se proponen como tratamientos complementarios que podrían mejorar la eficiencia de las PTARs en la eliminación de micro/nanoplásticos y otros contaminantes emergentes. Estos procesos involucran la generación y utilización de especies transitorias altamente reactivas como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Dado que el potencial de oxidación del radical $\bullet\text{OH}$ (2.8 V) es superior al de otras especies (Figura 1), puede ser considerado como uno de los agentes oxidantes más poderoso capaz de reaccionar con una amplia gama de contaminantes orgánicos [21]. Sin embargo, otras especies de oxígeno como el radical ion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) y su forma ácida conjugada, el radical hidroperóxido ($\bullet\text{HO}_2$), también pueden ser empleadas con la desventaja de ser menos activas que el $\bullet\text{OH}$.

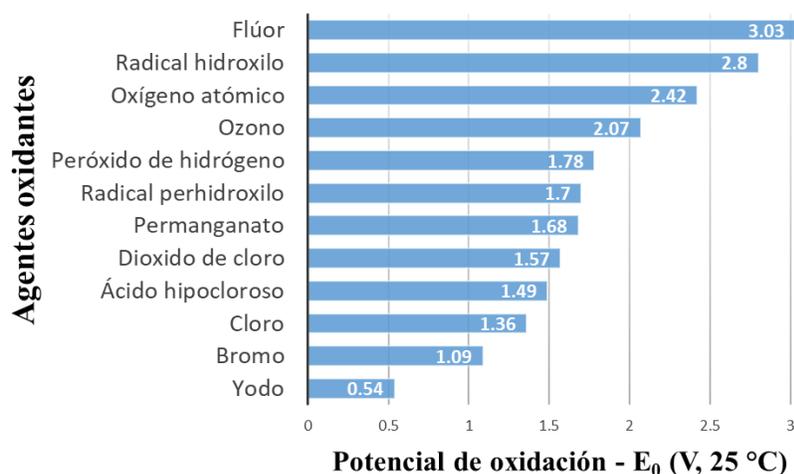


Figura 1. Potenciales redox de los oxidantes más comunes con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Adaptada de Gautam et al. (2019) [22].

Los principales PAOs se resumen en la Figura 2 y la diferencia entre ellos radica en la ruta de formación del radical $\bullet\text{OH}$. Comúnmente, el radical se forma a partir de H_2O y en presencia de factores específicos como un catalizador, una fuente de energía (solar, eléctrica o sonora, etc.) y/o reactivos químicos (H_2O_2 , O_3 , etc.) [23]. Los PAOs son diseñados como tratamientos terciarios, efectivos en la eliminación de contaminantes residuales de los procesos anteriores o que se encuentran en bajas concentraciones y se consideran ideales por evitar la generación de lodos o subproductos que deban ser tratados posteriormente. A pesar de las ventajas que

presentan, los mayores desafíos para la implementación de PAOs están relacionados con los altos costos de capital, de operación y de mantenimiento [22].

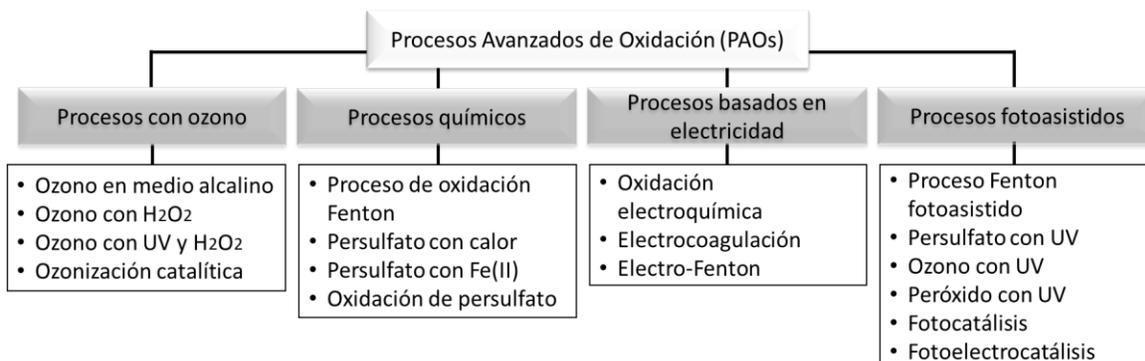


Figura 2. Procesos avanzados de oxidación. Adaptado de Gautam et al. (2019) [22].

Así mismo, la selección del PAO más adecuado no es una tarea trivial y dependerá de la calidad del efluente, el tipo de contaminante, las condiciones de operación y los impactos ambientales que pueda causar. Sin embargo, los procesos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis han recibido una atención creciente en los últimos años por su capacidad para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes y mineralizarlos a CO₂, H₂O y ácidos inorgánicos simples.

1.3.1. Fotocatálisis

La definición general de fotocatalisis (PC, del inglés “*photocatalysis*”) hace referencia a la aceleración de una reacción química o su inicio, cuando un material conocido como fotocatalizador es activado por la incidencia de radiación ultravioleta, visible o infrarroja [24].

La mayoría de los fotocatalizadores empleados en PC han sido semiconductores inorgánicos debido a la correlación favorable entre su estructura electrónica y su capacidad para generar portadores de carga con la absorción de la luz [25]. Estas propiedades electrónicas se comprenden desde la teoría de bandas, considerando que los materiales semiconductores son sólidos cuyos átomos forman una red tridimensional. Cuando estos átomos se encuentran unidos, los orbitales atómicos se superponen formando dos orbitales moleculares con niveles electrónicos permitidos: i) *enlace* o de menor energía y ii) *anti-enlace* o de mayor energía (Figura 3).

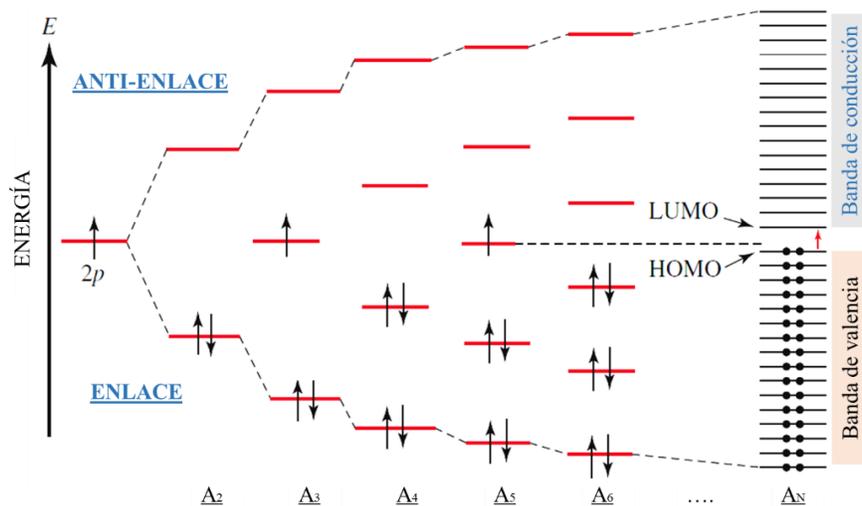


Figura 3. Formación de las bandas por la interacción de los orbitales moleculares. Adaptado de Petrucci et al. (2017) [26].

Los orbitales moleculares que poseen niveles de energía cercanos entre ellos tienen un distanciamiento tan estrecho que sus niveles se comportan cuasi-continuos, similar a una banda energética[27]. El ancho de la banda es proporcional al número de átomos que están interactuando en la red, y disminuye si la distancia entre ellos aumenta.

La posición de las bandas es propia de cada material y depende de las energías de los orbitales atómicos contribuyentes. Dado que el llenado de los niveles energéticos inicia con el de menor energía, los semiconductores se caracterizan por poseer una banda total o parcialmente ocupada por electrones llamada banda de valencia (BV) y otra de mayor energía conocida como banda de conducción (BC), la cual se encuentra desocupada. Además, el orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como HOMO (del inglés “*highest occupied molecular orbital*”), mientras que orbital de menor energía y libre de electrones, es denominado LUMO (del inglés “*lowest unoccupied molecular orbital*”).

Entre estas bandas de energía existe una región en la que no es posible la presencia de electrones por falta de estados energéticos permitidos, la cual se conoce como banda prohibida o *band gap* (E_g) [28]. Del valor de este E_g dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor [29]. Sin embargo, el E_g de los materiales

semiconductores puede ser superado por los electrones de la BV en un proceso fotocatalítico.

En la Figura 4 se muestra el mecanismo general de PC, el cual tiene lugar cuando el semiconductor absorbe fotones de energía ($h\nu$) igual o superior a la energía de su band gap, y los electrones (e^-) presentes en BV migran a BC, ocasionando vacíos o huecos (h^+) en BV. El proceso de formación de los pares e^-/h^+ se origina en todo el semiconductor y las cargas fotogeneradas deben migrar a la superficie para reaccionar con las moléculas adsorbidas en el fotocatalizador. Sin embargo, antes de que esto ocurra, el par e^-/h^+ puede recombinarse y disipar su exceso de energía en forma de calor o quedar atrapados en los defectos superficiales.

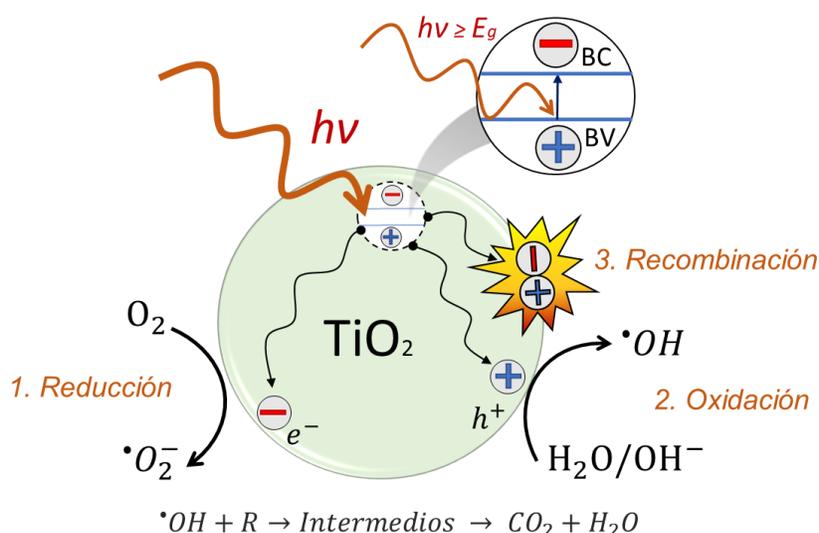
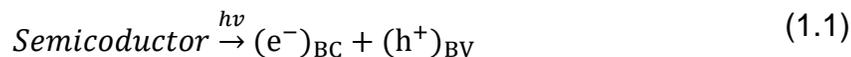


Figura 4. Mecanismo del proceso fotocatalítico en semiconductores. Adaptado de Guo et al. (2019) [30].

En presencia de O_2 adsorbido, los e^- reaccionan con esta molécula para dar lugar a la formación de radicales $\cdot\text{O}_2^-$. Estos radicales pueden reducir compuestos orgánicos volátiles o metales pesados y participar en la generación de H_2 . Así mismo, moléculas de H_2O adsorbidas reaccionan con los h^+ para producir radicales $\cdot\text{OH}$, que son especies altamente reactivas y responsables de la oxidación de contaminantes orgánicos [31]. A pesar de ser los radicales $\cdot\text{OH}$ y $\cdot\text{O}_2^-$ las especies reactivas de oxígenos (ROS, del inglés “reactive oxygen species”) que intervienen principalmente en la PC, otras ROS secundarias pueden ser generadas, por

ejemplo, $\bullet\text{HO}_2$ y H_2O_2 . De esta manera, los eventos que ocurren durante la PC se resumen en las reacciones 1.1-1.12.

Absorción de fotones: $h\nu \geq E_g$



Recombinación:



Equilibrio del agua:



Formación de radicales:



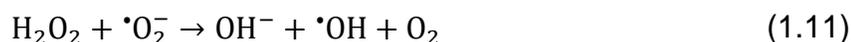
Neutralización $\bullet\text{O}_2^-$ por protones



Formación de H_2O_2 transitorio



Descomposición del H_2O_2



Oxidación del compuesto orgánico (R)



De las anteriores ecuaciones se puede concluir que la viabilidad de la PC está condicionada con la capacidad del semiconductor para generar los pares e^-/h^+ , y del sistema para favorecer una mayor eficiencia fotónica. En este sentido, se ha estudiado acoplar otros PAOs para mejorar la cinética de degradación en aplicaciones fotocatalíticas[32–34].

1.3.2. Fotoelectrocatalisis

Desde el siglo XXI, la fotoelectrocatalisis (PEC) ha surgido como un PAO prometedor al integrar procesos fotocatalíticos y electrolíticos que permite un uso más eficiente de los fotones absorbidos en comparación con la PC clásica [35].

Al igual que en PC, el proceso de PEC consiste en exponer un semiconductor a una irradiación de energía mayor que E_g para dar lugar a la migración del e^- desde la BV a la BC y generar el h^+ o vacío en BV (reacción 1.1). Dado que el e^- promovido es una especie inestable de un estado excitado, tiende a regresar a su estado fundamental, principalmente por la recombinación con el h^+ (reacción 1.2) [36]. Por lo tanto, la PEC propone aplicar simultáneamente un potencial de polarización constante para direccionar los e^- fotogenerados hasta el cátodo de una celda electrolítica. Lo anterior implica que el semiconductor debe actuar como fotoánodo dentro de la celda electrolítica y para esto, debe estar inmovilizado sobre algún sustrato conductor. Por estas razones, la selección del sistema fotoelectrocatalítico debe contemplar una evaluación rigurosa sobre: i) las propiedades del fotoánodo para la absorción de luz, ii) las tasas de reducción y oxidación debido a los e^-/h^+ fotogenerados, y iii) la tasa de recombinación de dichas cargas.

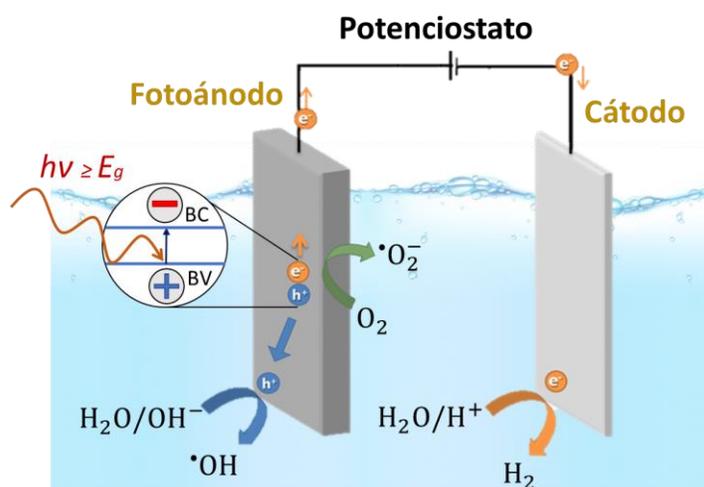


Figura 5. Mecanismo del proceso fotoelectrocatalítico en semiconductores. Adaptado de Guo et al. (2014) [37].

Como se muestra en la Figura 5, bajo la polarización aplicada los e^- generados en el fotoánodo que se encuentra iluminado, migran a través del circuito externo, evitando reaccionar con el O_2 (reacción 1.4). Como consecuencia, el fotoánodo amplía la disponibilidad de h^+ en su superficie para reaccionando con el H_2O adsorbida y el H^+ superficial y generar mayores cantidades de $\bullet OH$, favoreciendo consecuentemente, las reacciones de oxidación (reacciones 1.5, 1.6, y 1.12). Además, los e^- que llegan al cátodo participan de la reacción típica que involucra la reducción del H_2O adsorbida a H_2 y OH^- (reacción 1.13).



Por lo tanto, la polarización aplicada es un factor clave en la mejora de la eficiencia PEC al limitar la recombinación del par e^-/h^+ , extender la vida útil de los h^+ fotogenerados en la interfaz y acelerar las reacciones fotocatalíticas [38]. Como consecuencia, el proceso de PEC se ha utilizado para eliminar una gran variedad de contaminantes orgánicos, la mayoría de ellos colorantes, fármacos y pesticidas [39,40][41].

1.4. Semiconductores como fotocatalizadores

Cada semiconductor tiene características únicas y en general son los materiales más empleados como fotocatalizadores. Sin embargo, ciertos requisitos son necesarios para ser considerado un fotocatalizador eficiente, tales como alta resistencia a la corrosión, baja toxicidad, bajo costo y un adecuado potencial redox de sus bandas.

Particularmente, el potencial redox de la BV y BC determina las ROS que se pueden generar en cada tipo de semiconductor. De tal manera que, el potencial del borde superior de BV debe ser más positivo que el potencial de la ROS y el bode inferior de BC más negativo [42]. La Figura 6 muestra la estructura de bandas para los semiconductores más comunes. Entre ellos, el TiO_2 y el ZnO presentan posiciones de bandas favorables para la generación de los radicales $\bullet\text{OH}$ y $\bullet\text{O}_2^-$, mientras que los semiconductores Ce_2S_3 y Cu_2O solo forman un tipo de radical. Así mismo, los fotocatalizadores más evaluados son los óxidos metálicos y los sulfuros, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.

Por otra parte, los semiconductores pueden clasificarse en dos categorías generales: *intrínsecos* y *extrínsecos*. Un semiconductor intrínseco o puro es un material ideal formado por un solo tipo de átomo, mientras que uno extrínseco es aquel que tiene impurezas o está dopado con otros átomos que introducen portadores de carga. Si la impureza presenta e^- de valencia extras actúa como donante y recibe el nombre de semiconductor tipo-*n* (por la carga negativa del electrón). Por el contrario, si la impureza necesita captar e^- de un nivel cercano se

llama receptor y se conoce como semiconductor tipo-*p* (por la carga positiva de la vacancia) [43].

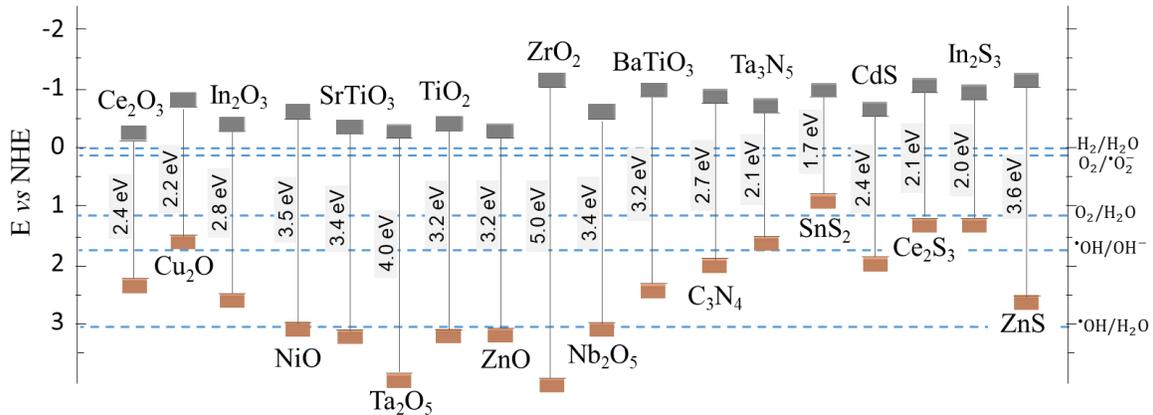


Figura 6. Posiciones relativas de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en algunos semiconductores. Adaptado de Lu et al. (2016) [44].

Se sabe que las propiedades y características del fotocatalizador como la morfología, las fases cristalinas, la presencia de elementos dopantes y los defectos superficiales están relacionadas con su actividad fotocatalítica [45]. En este contexto, estudiar los anteriores parámetros y las condiciones de proceso (como la intensidad de la luz, la temperatura, la dosis del contaminante y del fotocatalizador, etc.) son importantes para conocer la cinética y los mecanismos del proceso.

1.4.1. Semiconductores de TiO₂

El TiO₂ es, por mucho, el semiconductor más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas. Se caracteriza por poseer baja toxicidad, alta resistencia a la corrosión, aceptable biocompatibilidad y buenas propiedades ópticas y semiconductoras [46]. Además, el potencial de la BV en el TiO₂ se encuentra por debajo del potencial de oxidación para muchos compuestos que, sumado con su gran disposición para la generación de ROS, hacen de este un material idóneo para depurar efluentes contaminados.

El TiO₂ es un semiconductor tipo-*n* que cristaliza en tres formas alotrópicas diferentes: brookita, rutilo y anatasa. La forma cristalina brookita es estable solo a temperaturas bajas y es la estructura menos común y utilizada. Por otra parte, el rutilo y la anatasa forman estructuras cristalinas tetragonales compuestas por

octaedros de TiO_6 que están distorsionados de diferente manera para cada fase [47]. El octaedro en el rutilo no es regular, ya que presenta una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que el octaedro en la anatasa muestra una menor simetría al tener una mayor distorsión. Estas diferencias modifican las posiciones de las bandas electrónicas y consecuentemente, los valores de band gap. El rutilo presenta un E_g de 3.0 eV mientras que, este valor aumenta a 3.2 eV en la anatasa [25]. La desventaja de estos E_g radica en que la estimulación energética del semiconductor para desencadenar los procesos fotocatalíticos solo estará dada por fotones provenientes de irradiación UV. Lo anterior limita las aplicaciones solares, ya que solo una pequeña fracción de radiación UV se encuentra presente en el espectro electromagnético solar (~4%). Además, una alta tasa de recombinación del par e^-/h^+ también se reporta como una desventaja importante del TiO_2 [48]. Abordar estos problemas es uno de los principales requisitos para hacer rentable el empleo y comercialización de los procesos de PC y PEC como tecnologías avanzadas de oxidación.

1.5. Modificación en semiconductores

En los últimos años las investigaciones se han enfocado en desarrollar estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Estas estrategias incluyen: i) modificaciones en la síntesis para aumentar el área superficial, aumentar los sitios de reacción y promover el transporte de reactivos; y ii) modificaciones fisicoquímicas mediante la incorporación de átomos o compuestos que mejoren la respuesta a la irradiación de luz solar, en lugar de luz UV [47,49]. Las propiedades y características resultantes en el TiO_2 dependen de los métodos y reactivos empleados para su modificación.

1.5.1. Modificación por síntesis

La tendencia en la síntesis de materiales nanoestructurados está incrementando por la necesidad de desarrollar propiedades superficiales mejoradas. En este sentido, es importante elegir métodos que permitan la obtención de fotocatalizadores con alta cristalinidad y grandes áreas superficiales.

Las nanopartículas, o también llamadas estructuras 0D, son los materiales más aplicados en fotocatalisis. Su forma esférica permite desarrollar una alta área superficial que facilita la captación de luz y mejora la disponibilidad de sitios activos de reacción. Los métodos sol-gel, solvotermal, y de microemulsión son los más comunes para la obtención de estructuras 0D por su sencillez y buena distribución en los tamaños de partículas obtenidos [50]. Sin embargo, un procedimiento para la recuperación de las nanopartículas es requerido y esta desventaja revaloriza el tratamiento. En la mayoría de los casos se usa la separación por sedimentación o filtrado, pero depende de la estabilidad coloidal, la movilidad y el tamaño de las partículas la técnica a elegir.

Una manera de solventar el anterior inconveniente es inmovilizar el fotocatalizador en un soporte como cuarzo, vidrio, polímeros, cerámicos, etc. Métodos como la deposición química de vapor y dip-coating son los más empleados [51,52]. Sin embargo, se sabe que la eficiencia del proceso disminuye con el semiconductor inmovilizado por la reducción del área efectiva expuesta y las limitaciones relacionadas con el transporte de masa [53].

En este caso, la morfología de los fotocatalizadores inmovilizados ha evolucionado a la obtención de estructuras 1D más complejas como nanotubos, nanocables, y nanofibras, las cuales revelan una mayor relación superficie-volumen y reducen la recombinación del par e^-/h^+ . Así mismo, estructuras laminares como nanoflakes han demostrado que superficies lisas mejoran la adhesión de sustratos y generan vías de difusión eficientes para las especies adsorbidas [54].

De las diferentes rutas de síntesis para el TiO_2 , la técnica de anodizado electroquímico ha despertado gran interés por su versatilidad para la generación de estructuras inmovilizadas con diferentes morfologías.

1.5.1.1. Proceso de anodizado

La técnica de anodizado consiste en el crecimiento de una capa de óxido con espesor controlado sobre una superficie metálica a través de un proceso electroquímico. Para el caso del titanio (Ti), una lámina de este metal es usada como ánodo, mientras que un electrodo de platino, grafito o acero inoxidable es utilizado

como cátodo. Ambos electrodos son ubicados en una celda electrolítica y conectados a un circuito eléctrico externo, donde una diferencia de potencial o corriente es aplicada para favorecer las reacciones redox entre los electrodos y el electrolito. En el ánodo, el metal es oxidado, dando lugar a la formación de las capas de óxido, mientras que en el cátodo se produce la reacción de evolución de H₂ [55]. El diagrama esquemático de la celda electroquímica empleada durante el proceso de anodizado se presenta en la Figura 7.

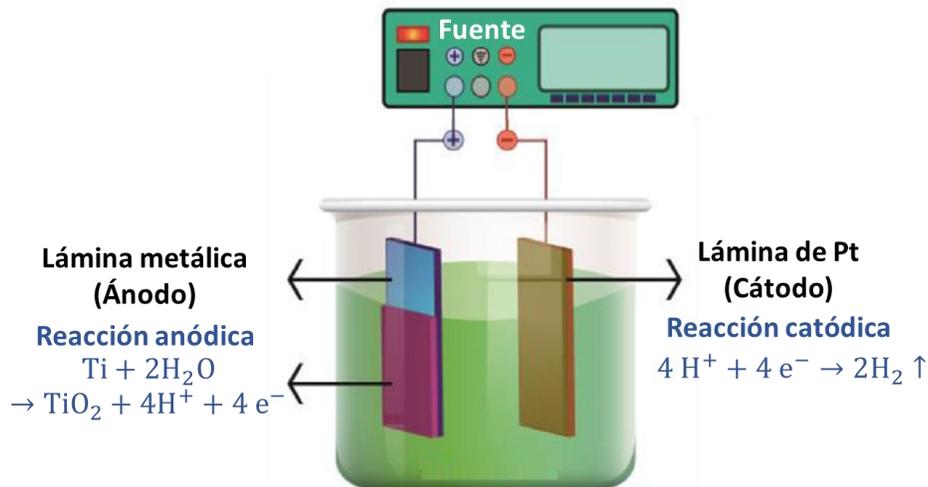


Figura 7. Celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado. Adaptada de David et al. (2021) [56].

Estudios anteriores han demostrado que la presencia del ion cloruro (Cl⁻) o ion fluoruro (F⁻), especialmente fluoruro de amonio (NH₄F), es fundamental para grabar la capa de óxido primaria y permitir la evolución a estructuras tubulares más complejas [57,58]. Sin embargo, la morfología y composición de las capas anódicas también puede ser modificada por la variación de parámetros del proceso incluido la naturaleza y composición del electrolito, la temperatura de anodizado, el tiempo de tratamiento o el estímulo aplicado (voltaje/corriente) [59]. Por lo tanto, el proceso de formación de las capas de óxido en el anodizado es consecuencia de un fenómeno tanto electroquímico como químico.

En resumen, la técnica de anodizado presenta una ventaja considerable al permitir la obtención de TiO₂ inmovilizado sobre un sustrato conductor que facilita su aplicación tanto en PC como en PEC.

1.5.2. Modificación fisicoquímica

Las limitaciones del TiO_2 para el aprovechamiento de luz visible en procesos fotocatalíticos y la alta tasa de recombinación de cargas superficiales han sido mejoradas en los últimos años con el desarrollo de diversos métodos. La Figura 8a engloba los métodos de modificación más destacados.

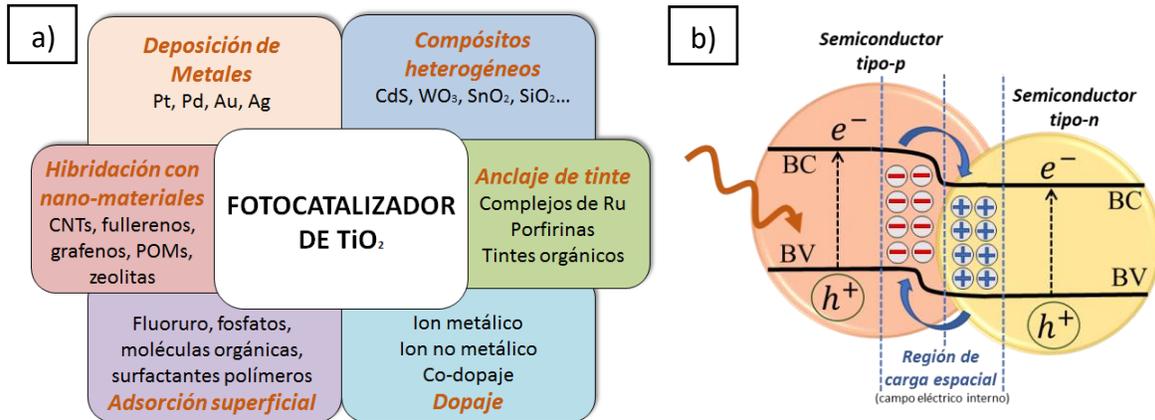


Figura 8. a) Métodos de modificación superficial empleados en semiconductores. Adaptado de Park et al. (2013) [60]. b) Heterounión tipo p-n. Adaptado de Low et al. (2017) [61].

La deposición de metales nobles como Pt, Pd, Au y Ag ha demostrado mejorar la eficiencia fotocatalítica en gran medida. Sin embargo, los costos asociados al precursor y la técnica de implantación hacen de este un proceso poco rentable a escala industrial. Por lo tanto, los métodos de decoración o dopaje de iones metálicos y no metálicos han sido una de las técnicas más empleadas para su reemplazo. Este método está relacionado con la incorporación de átomos en la red cristalina en un esfuerzo por rediseñar la estructura de la banda en los semiconductores y mejorar la fotoactividad. Las investigaciones realizadas han demostrado que la sustitución del átomo de Ti por elementos de transición como V, Cr, Cu, Fe, Mg, Co, Zn y Mo provoca una distorsión local de la estructura cristalina y modifica la posición de la banda prohibida mediante la generación de niveles de trampa. Además, si los átomos se dopan en los sitios intersticiales pueden actuar como captadores de electrones evitando la recombinación de pares e^-/h^+ [60,62,63]. Particularmente, se han empleado metales de transición como Ni y Cu para mejorar la respuesta del TiO_2 a luz visible. Estos metales son dopantes tipo p, donde las

transiciones de sus e^- en los subniveles de energía s (Ni:4s² y Cu:4s¹) y las bandas d (Ni:3d⁸ y Cu:3d¹⁰) contribuyen a crear nuevos niveles energéticos dentro del E_g del TiO₂, mejorando la absorción de luz en el espectro solar [64][65]. Pese que dicha absorción es menor comparada con los metales nobles, la modificación del TiO₂ usando Ni y Cu puede ser una alternativa potencial debido al bajo costo que representa y la facilidad de síntesis, donde se incluyen los métodos de reducción química y electrodeposición [64].

Por otra parte, es posible la formación de un compuesto con heteroestructura $p-n$ si el semiconductor de TiO₂ (que es tipo n) se combina con alguno de los óxidos de Ni o Cu, los cuales son semiconductores tipo p (NiO, CuO y Cu₂O). Cuando se forma la heterounión $p-n$ se crea un campo eléctrico interno cerca de la interfaz $p-n$ que causa la migración de los e^- del semiconductor tipo- n hacia el semiconductor tipo- p , y de los h^+ en sentido contrario [66]. Por lo tanto, ambos semiconductores cuando son irradiados y fotogeneran los e^- y h^+ , estos migrarán bajo la influencia del campo eléctrico interno formado previamente (Figura 8b) [61].

Una característica atractiva de este método, además de mejorar la absorción de luz visible, es el potencial que tiene para separar las cargas fotogeneradas y asegurar su mejor aprovechamiento en los procesos fotocatalíticos [67].

En este sentido, existen grandes áreas de oportunidad para el desarrollo de materiales con heterouniones, donde encontrar pares de semiconductores apropiados que permitan reducir la recombinación de los portadores de carga y posean buena estabilidad, es el mayor reto [68]. Además, las propiedades de las heteroestructuras pueden tener un efecto significativo en la eficiencia del portador de carga y estas deben ser estudiadas.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

En los últimos 20 años, los materiales nanoestructurados de TiO_2 han adquirido un enorme interés por relacionar buenas propiedades químicas y altas eficiencias en aplicaciones fotocatalítica. El anodizado electroquímico es una técnica que demuestra grandes ventajas para la obtención de nanoestructuras definidas de TiO_2 . Sin embargo, estos materiales han sido poco explorados en el tratamiento y remoción de contaminantes plásticos.

Este capítulo resume la evolución de la técnica de anodizado como ruta de síntesis para la obtención de fotocatalizadores de TiO_2 y su modificación superficial empleando Ni y Cu. Además, se presenta las principales estrategias reportadas en la literatura para la degradación fotocatalítica de microcontaminantes plásticos.

2.1. Síntesis de capas anódicas de TiO_2

El primer estudio sobre el crecimiento de capas anódicas nanoporosas en Ti fue publicado en año 1999 por Zwillig *et al.* [69], quienes usaron H_2CrO_4 e iones fluoruro (F^-) como electrolito. Estos autores indicaron que una pequeña concentración de F^- era necesaria para la formación de estructuras nanoporosas ordenadas. Dos años después, Gong *et al.* [70] sustituyeron el H_2CrO_4 por una solución acuosa de HF 0.5-3.5%_{p/p} y obtuvieron capas anódicas nanotubulares uniformes. Sin embargo, el contenido elevado de H_2O y el pH ácido del electrolito limitaba el espesor de la capa a unos pocos nanómetros (500 nm).

Por lo tanto, estudios posteriores se enfocaron en controlar el pH y retardar la disolución química de la capa anódica. Macak *et al.* [71], fueron los pioneros en utilizar etilenglicol como solvente de naturaleza orgánica y aumentar la viscosidad del electrolito, logrando obtener nanotubos de TiO_2 con espesores de aproximadamente 7 μm . Del mismo modo, Paulose *et al.* [72] obtuvieron estructuras nanotubulares con longitudes de aproximadamente 134 μm en etilenglicol y NH_4F

0.25%_{op/p}, aplicando un potencial de anodizado de 60 V durante 17 h. Además, informaron que la concentración de H₂O en los tratamientos debería ser baja (<5%_{op/p}) para reducir la disolución de la capa anódica, pero suficiente para permitir la migración de los iones del electrolito.

Desde entonces, se ha logrado un alto nivel de control sobre las propiedades y características morfológicas de las capas de TiO₂. Schmuki *et al.* [55] han liderado las investigaciones mediante la modificación de las principales variables del proceso como el potencial aplicado, el tiempo de anodización, la concentración de H₂O y F⁻ en el electrolito, obteniendo diferentes nanoestructuras que incluye la formación de nanotubos de bambu [55], tubos ramificados [73], membranas [74] y nanotubos de doble pared [75], muchas de estas aplicadas en procesos fotocatalíticos.

En los últimos años se ha investigado el uso de nanoestructuras de TiO₂ anodizado para la degradación de contaminante emergentes. Arfanis *et al.* [76] compararon las eficiencias de la degradación fotocatalítica (bajo irradiación UV) de ácido salicílico y cafeína usando capas anódicas nanotubulares de diferente longitud (2, 5, 10, 15 y 20 μm) y TiO₂ comercial. Los resultados demostraron la mejor eficiencia en las capas con nanotubos de longitud igual a 10 μm. Además, demostraron que la eficiencia de las capas en la eliminación variaba con el tipo de contaminante, ya que el TiO₂ anodizado exhibió una menor eficiencia en la degradación de cafeína que el TiO₂ comercial, pero una eficiencia equivalente en la remoción de ácido salicílico.

Por otra parte, Ye *et al.* [77] investigaron la degradación fotocatalítica de metoprolol en un rango de pH de 3 -11 durante 120 min en presencia de luz UV-LED. Los autores observaron una disminución del 87.09% en el pH=6, mientras que la eficiencia disminuyó a 73.83% en el pH=11. Esta ligera diferencia se atribuyó al efecto repulsivo electrostático entre las moléculas de metoprolol desprotonadas y la superficie de los nanotubos con carga negativa. Sin embargo, en un estudio posterior realizado por los mismos autores, (Ye *et al.*, 2019) [78], estudiaron la degradación de 4-cloro-2-metilfenoxiacético, un contaminante emergente de diferente naturaleza, y observaron que en el pH alcalino (pH=11) se suprimía la actividad fotocatalítica de las capas anódicas de TiO₂.

Los anteriores resultados motivan el desarrollo de fotocatalizadores anodizados para aplicaciones de remoción y eliminación de contaminantes emergente, los cuales son detectados con mayor precisión a medida que mejoran los métodos analíticos.

2.2. Modificación de capas anódicas de TiO₂

Para compensar la desventaja de la limitada fotoactividad del TiO₂ en luz visible, se ha estudiado la modificación de las nanoestructuras usando cationes de metales de transición.

Específicamente, la modificación de TiO₂ con Ni ha mostrado un creciente interés en los últimos años. Aunque el empleo de fotocatalizadores de Ni-TiO₂ sintetizados por el método hidrotermal informa el aprovechamiento de la luz visible para la descomposición de tintes [79,80], su investigación continúa siendo limitada en la aplicación de capas anódicas. Díaz-Real *et al.* [81] doparon capas de TiO₂ con partículas de Ni por electrodeposición usando una solución de NiSO₄ 0.23 M, NiCl₂ 0.26 M y H₃BO₃ 0.5 M. Estos autores obtuvieron NiO y Ni(OH)₂ en las nanoestructuras de TiO₂, permitiendo la reducción del E_g del material a 2.33 eV y mejorando la actividad fotoelectrocatalítica en la oxidación de CH₃OH bajo irradiación de UV-Vis.

Así mismo, Wang *et al.* [82] prepararon nanotubos TiO₂ y mediante deposición impregnaron partículas de NiO usando una solución con diferentes concentraciones de NiCl₂·6H₂O. La actividad de NiO-TiO₂ se comparó con la degradación de rodamina B bajo luz UV-vis, donde se logró disminuir el 60% de la concentración del contaminante después de 120 min.

Recientemente, Zhuang *et al.* [83] electrodepositaron Ni₂P en nanotubos de TiO₂ anodizado usando un electrolito de Ni(NO₃)₂·6H₂O 0.5 mM y KH₂PO₄ 0.1 M. El rendimiento fotoelectroquímico se evaluó en la división del H₂O y se obtuvo una eficiencia superior en la conversión fotoeléctrica comparada con el TiO₂ sin modificar. Los resultados indicaron que la incorporación de Ni₂P proporcionaba más sitios de reacción y mejoraba la separación de cargas fotogenerados.

Por otra parte, la incorporación de Cu y sus especies en la matriz de TiO₂ ha generado gran interés, no solo por ser posible la sustitución del catión Ti⁴⁺, sino también por depositarse en la superficie del semiconductor en forma de CuO y Cu₂O. Hu *et al.* [84], resaltaron que al reemplazar el Ti⁴⁺ por un ion de valencia más pequeña (Cu²⁺/Cu¹⁺) se genera un desequilibrio de cargas, la cual es compensado con la formación de una vacante de oxígeno que mejora la absorción de luz en el rango visible. Así mismo, los resultados indicaron la reducción del E_g en el TiO₂ por la existencia de heterouniones con los semiconductores de CuO y Cu₂O.

Con respecto a la aplicación de capas anódicas de TiO₂ modificadas, Ding *et al.* [85] en el 2016 presentaron la síntesis y dopaje de nanotubos de Cu/TiO₂ por deposición electrolítica usando un electrolito que contenía 0.3%_{p/p} de NH₄F, 95%_{v/v} de etilenglicol y 5%_{v/v} de una solución de Cu(NO)₂·3H₂O en diferentes concentraciones (0, 4, 8, 12 y 16 mM). Los resultados demostraron la reducción del band gap del TiO₂ (~0.22 eV), la disminución en la velocidad de recombinación del par e⁻/h⁺ y un mayor rendimiento fotocatalítico en la degradación del azul de metileno. Así mismo, Liao *et al.* [86] plantearon por primera vez la opción de usar capas anódicas como “nano-reactores” y las rellenan con una solución de acetato de cobre (Cu(Ac)₂) para luego realizar un proceso de descomposición térmica. Esta metodología permitió la formación de heterouniones CuO₂/TiO₂ con actividad fotocatalítica en la región de luz visible que fueron evaluadas en la degradación de naranja de metilo.

Estos antecedentes demuestran el empleo de elementos de transición como alternativa de bajo costo para el aprovechamiento de luz visible en procesos fotocatalíticos. Sin embargo, los estudios son escasos e intermitentes sobre su empleo en capas anódicas TiO₂.

2.3. Degradación de plásticos

Estudios pioneros en microplásticos (MP) han demostrado que el proceso fotocatalítico podría ofrecer una alternativa prometedora para la degradación nanoplástica. En el 2018, Ariza-Tarazona *et al.* [87] investigaron el uso de fotocatalizadores de N-TiO₂ en la degradación de microplásticos de PE de alta densidad (HDPE/MP) bajo irradiación de luz visible. La actividad fotocatalítica de los

semiconductores se estudió en fase sólida y acuosa, donde las pérdidas de peso estuvieron cercanas al 2% y 6%, respectivamente. Además, el mismo grupo de investigación en un estudio posterior (Ariza-Tarazona *et al.*, 2020) [88] evaluaron el efecto del pH y la temperatura usando un fotocatalizador de C-N-TiO₂ y obtuvieron en el mejor de los casos (pH=3, 0 °C) un porcentaje de pérdidas de peso del 72%.

Por otra parte, Tofa *et al.* [89] investigaron la degradación de microplásticos de PE de baja densidad (LDPE/MP) con fotocatalizadores heterogéneos de ZnO. Los resultados indicaron un aumento en el índice carbonilo del 30%, mientras que el seguimiento con imágenes ópticas reveló un incremento en de grietas y cavidades en la superficie del PE. Recientemente, Llorente-García *et al.* [90] informaron la degradación de microplásticos de HDPE/LDPE usando un fotocatalizador de N-TiO₂. En este estudio, diferentes tamaños del contaminante plástico fueron usados, concluyendo que la tasa de degradación aumentaba a medida que el tamaño de partícula del plástico disminuía. Por lo tanto, es posible considerar que los nanoplásticos posean tasas de degradación más altas.

Sin embargo, el primer estudio específico sobre la fotodegradación de nanoplásticos fue realizado en el 2019 por Tian *et al.* [91]. Este estudio investigó cuantitativamente la degradación de PS-NPs (tamaño: 250 ± 88 nm) bajo radiación UV utilizando la tecnología de trazadores de radioisótopos ¹⁴C. Después de 48 h de irradiación, el 18.1% de la cantidad total de PS-NPs suspendidas en agua fue fotodegradado solo por la presencia de radiación UV. Por lo tanto, un estudio posterior de Allé *et al.* [92] indicó la degradación de PS usando un fotocatalizador de espumas alveolares TiO₂/β-SiC y reportaron una reducción del TOC en un 19%. Además, este valor se mejoró después a un 33% cuando el tamaño de partícula del PS se modificó de 508 nm a 140 nm.

Finalmente, Acuña-Bedoya *et al.* en el 2021 [93] reportaron la primera degradación de PS-NPs usando capas anódicas de cobre. Los autores estudiaron dos tipos de electrolitos para la síntesis (NH₄F y NaOH) y obtuvieron semiconductores mixtos de Cu₂O/CuO con diferentes morfologías y E_g entre 1.6 y 2.0 eV. Los fotocatalizadores crecidos en NH₄F resultaron con mejor actividad de PC, logrando reducir los PS-NPs hasta un 23.5% bajo irradiación con luz visible por 50 h.

A diferencia de los estudios mencionados, Dinoop *et al.* [94] en el año 2020 estudiaron la degradación de PS en fase sólida reportando porcentajes de degradación cercanos al 12% y 20% para 500 y 1000 h de irradiación UV, respectivamente. Debido a los largos tiempos empleados para la degradación de plásticos en fase sólida, la necesidad de continuar explorando la fotocatalisis en fase acuosa se hace evidente.

La Tabla 1 contiene un resumen comparativo sobre las condiciones de tratamiento utilizadas en los trabajos mencionados anteriormente.

Tabla 1. Comparación de las condiciones fotocatalíticas usadas en la degradación de contaminantes plásticos.

Fotocatalizador	Tipo de plástico	Condiciones experimentales	Degradación	Referencia
Bio-N-TiO ₂	HDPE	Fase sólida/acuosa - 700-1000 μm - lámp. fluorescente visible (400-800 nm) - 25 °C - 20 h	2% - 6.4%	(Ariza-Tarazona <i>et al.</i> , 2018) [87]
ZnO/ZnO-Pt	LDPE	Film 1 cm ² - lámp. dichroic halogen (60-70 klux) - 175 h	N.A	(Tofa <i>et al.</i> , 2019) [89]
Bio-C,N-TiO ₂	LDPE	Fase acuosa -725 μm - lámp. LED (400-800 nm) - 0°C - pH: 3 - 50 h	≤ 71.8%	(Ariza-Tarazona <i>et al.</i> , 2020) [88]
N/TiO ₂	HDPE	Fase acuosa – 814/382 μm - lámp. LED (400-800 nm) – 25 °C - 50 h	0.22% - 4.7%	(Llorente-Garcia <i>et al.</i> , 2020) [90]
N/TiO ₂	LDPE	Fase acuosa – 814/382 μm - lámp. LED (400-800 nm) – 25 °C - 50 h	0.97% - 1.38%	(Llorente-Garcia <i>et al.</i> , 2020) [90]
---	PS	Fase acuosa - 250 nm - lámp. UV (254 nm) - 48 h	28.1%	(Tian <i>et al.</i> , 2019) [91]

TiO ₂ /βSiC espumas	PS	Fase acuosa - 508/140 nm - lámp. UV-A (354 nm) pH: 6.2 - 7 h	19% - 33%	(Allé <i>et al.</i> , 2020) [92]
PS+3%TiO ₂	PS	Fase sólida - 5 g of PS pellets - lámp. UV (253 nm) - 500/1000/1500 h	12%-20%-33%	(Dinoop <i>et al.</i> , 2020) [94]
Cu ₂ O/CuO anodizado	PS	Fase acuosa – 300 nm – lámp. UV (365 nm) - 50 h	18-23.5%	(Acuña-Bedoya <i>et al.</i> , 2021) [93]
TiO ₂ anodizado	PS	Fase acuosa – 300 nm – lámp. UV (365 nm) - 50 h		Este estudio

Con base en estos hallazgos, el presente trabajo propone usar por primera vez TiO₂ anodizado como fotocatalizador y evaluar su actividad en la degradación de PS nanométrico, un área poco explorada hasta la fecha. Además, una de las ventajas que tienen los experimentos propuestos con respecto a los estudios mencionados anteriormente es el empleo de condiciones operacionales estándar, las cuales podrían ser iguales en una PTAR.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Métodos de espectroscopia

Los métodos espectroscópicos se basan en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Dependiendo del tipo de radiación y su interacción, las técnicas de espectroscopia se pueden dividir en dos categorías: i) aquellas que implican una transferencia de energía entre la radiación y la muestra, y ii) las que generan un cambio en las características de la radiación como resultado de la interacción con la muestra (por ejemplo, amplitud, ángulo de fase, polarización, etc.). Las técnicas más representativas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Principales técnicas de caracterización espectroscópicas.

Intercambio de energía	Región del espectro electromagnético	Técnica espectroscópica	
Absorción	Rayos γ	Espectroscopia de Mossbauer	
	Rayos X	Espectroscopia de absorción de rayos X	
	UV-vis		Espectroscopia UV-Vis
			Espectroscopia de absorción atómica
	Vis	Espectroscopia Raman	
	IR	Espectroscopia infrarroja	
	Microonda	Espectroscopia de microondas	
Ondas de radio		Espectroscopia de resonancia paramagnética de electrones	
		Resonancia magnética nuclear espectroscópica	
Emisión	UV-vis	Espectroscopía de emisión atómica	
		Espectroscopia de fotoluminiscencia	
	Rayos X	Espectroscopia de fotoemisión de rayos X	
		Fluorescencia de rayos X	
Sin intercambio de energía	Región del espectro electromagnético	Técnica espectroscópica	
Difracción	Rayos X	Difracción de rayos X	
Reflexión	UV-vis	Espectroscopia de reflectancia difusa	
Dispersión	UV-vis	Turbidimetría	
		Dispersión rotatoria óptica	
Refracción	UV-vis	Refractometría	

Estas herramientas permiten determinar las propiedades electrónicas de un semiconductor, la estructura cristalina y las características en la interfaz del material. En este apartado se describen las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa y espectroscopia de fotoluminiscencia, las cuales se emplearon para la caracterización de las capas anódicas de TiO₂.

3.1.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, *X-ray diffraction*) es una técnica analítica utilizada para la identificación de fases cristalinas en un material. Los cristales son conjuntos de átomos con disposición tridimensional ordenada con una distancia periódica entre ellos. Este ordenamiento le permite al cristal actuar como una red de difracción cuando es perturbado por una radiación electromagnética con longitud de onda del mismo orden que la distancia entre sus átomos [95]. Los rayos X se utilizan porque su longitud de onda entre 1-100 Å es similar al espacio entre planos en los cristales.

Por lo tanto, cuando un material se irradia con un haz de rayos X, cada átomo del cristal difunde una onda que se propaga a través del espacio, desencadenando fenómenos de interferencia entre las ondas dispersas. Estas interferencias pueden ser constructivas solo en direcciones específicas, determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

donde: λ es la longitud de onda del haz incidente, θ es el ángulo de incidencia, d es la distancia entre los planos de difracción y n es el orden de difracción representado por un número entero.

De este modo, la ecuación 3.1 relaciona el ángulo de dispersión de la radiación que genera interferencia constructiva con la distancia entre dos planos atómicos en un cristal. Esto crea un diagrama de picos con diferentes posiciones en 2θ para cada una de las familias de planos en la muestra analizada [95]. Cada patrón de líneas es específico para cada estructura cristalina y es posible encontrarlos condensados en una base de datos de referencia (como la ICDD, del inglés "*International Centre for Diffraction Data*").

Por otro lado, la difracción de rayos X podría proporcionar información sobre el tamaño de los cristalitas, ya que los picos en el difractograma se ensanchan cuando el tamaño es de orden nanométrico y se vuelven más estrecho cuando el cristal aumenta de tamaño. La ecuación de Scherrer permite estimar el tamaño medio del cristal (t) usando la relación:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

donde K es un factor que depende de la morfología del cristal (~ 0.9), λ es la longitud de onda del haz incidente y β es el ancho a media altura del pico seleccionado en 2θ .

Adicionalmente, es posible determinar las proporciones de diferentes fases cristalinas en una muestra polifásica a partir del área o intensidad de los picos del difractograma. Por ejemplo, en una muestra de TiO_2 que presenta fases cristalinas tanto de anatasa y rutilo, la proporción de cada una puede ser calculada empleando el método de Spurr y Myers [96]:

$$W_R = \frac{A_R}{0.886A_A + A_R} \quad (3.3)$$

donde W_R es la proporción másica del rutilo, A_A el área del pico (101) situado a 25.36° de la anatasa y A_R el área del pico (110) del rutilo situado a 27.44° .

3.1.2. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

La técnica de espectroscopia infrarroja por medio de la transformada de Fourier (FTIR, del inglés “*Fourier Transform infrared spectroscopy*”) permite determinar enlaces químicos a partir de las interacciones entre la materia y la radiación IR comprendida entre 200 y 4000 cm^{-1} [95]. Las energías que poseen estos fotones no generan transiciones de electrones, sin embargo, inducen la excitación de átomos y grupos unidos covalentemente a un estado vibracional de mayor energía.

Según la teoría cinética molecular, los átomos en un sólido se encuentran en constante vibración alrededor de la posición de equilibrio, estirando y comprimiendo sus enlaces en forma de resortes [97]. Estos modos vibracionales – de tensión y flexión – en los enlaces se pueden modificar cuando son irradiados con una cierta

longitud de onda en el rango IR. La modificación de tipo tensión está relacionada con el cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace, mientras que la de tipo flexión implica un cambio en el ángulo de dos enlaces (Figura 9). Sin embargo, para que pueda absorber radiación IR es necesario que la molécula presente un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos [98].

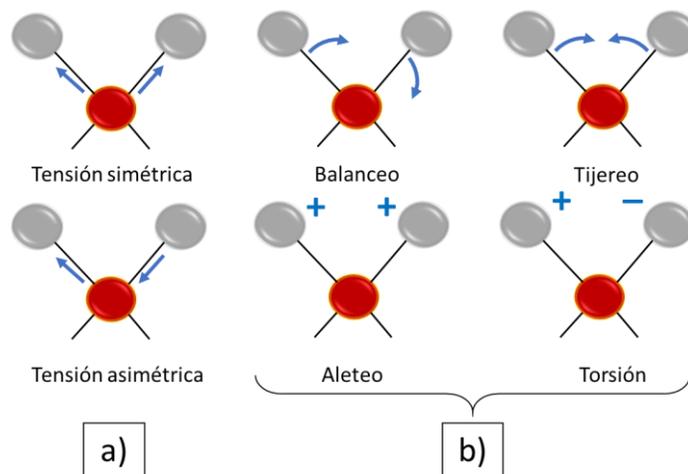


Figura 9. Tipos de vibraciones moleculares: a) vibración de tensión y b) vibración de flexión. Adaptado de Skoog et al. (2006) [98].

Por lo tanto, la energía IR absorbida es igual a la diferencia entre los dos estados vibracionales ubicados en un mismo nivel electrónico y son característicos para cada molécula y grupo funcional. De este modo, el resultado de la medición es un espectro IR que registra la variación de la absorbancia (o transmitancia) dentro del rango de longitud de onda IR, permitiendo determinar la estructura de la muestra analizada [99]. Además, en la región IR entre $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ se obtiene un patrón de bandas único para cada molécula conocido como “huella dactilar”.

Una técnica adaptada de la tradicional espectroscopia IR es la espectroscopia IR por transformada de Fourier (FTIR) que consiste en guiar la luz IR por un interferómetro de Michelsons, donde parte de ella es conducida a un espejo fijo y otra a un espejo móvil. Una vez reflejados ambos haces se recombinan y se dirigen hacia la muestra. Luego, el detector genera un patrón de interferencia o interferograma, el cual es analizado mediante transformadas de Fourier para

obtener un espectro IR. Se considera que esta técnica mejora la resolución de los espectros de IR ya que favorece la calibración de la longitud de onda y posee una mayor relación señal/ruido [99].

3.1.3. Espectroscopia de UV-visible

La espectroscopía UV-visible mide la respuesta de una muestra a la incidencia de radiación en el rango ultravioleta y visible (200-800 nm). Este rango de radiación tiene la característica de ser absorbido por los electrones de valencia presentes en las moléculas y átomos para ser excitados a niveles superiores de energía. Por lo tanto, al ser aplicada en materiales semiconductores, esta técnica brinda información sobre la transición de los e^- entre BV y BC, permitiendo determinar el valor de E_g .

De manera general, la espectroscopía UV-visible consiste en la irradiación de una muestra donde parte de la luz se absorbe y la otra parte puede transmitirse, reflejarse o refractarse para ser analizada por detectores (Figura 10).

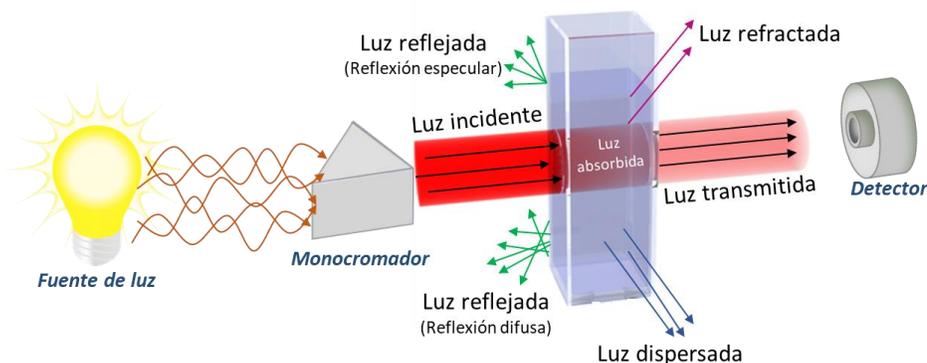


Figura 10. Descripción general de la técnica de espectroscopia de UV-visible. Adaptada de Kafle et al. (2020) [100].

En el caso de un sólido semiconductor, el fenómeno de reflectancia es el más importante dado que la intensidad de las otras luces se ven atenuadas al atravesar el material. Pueden existir dos tipos de reflectancia según el estado de la superficie del material: i) especular, si la superficie del sólido es lisa o ii) difusa, si la superficie es irregular y la luz se refleja en todas las direcciones.

En este sentido, la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (UV-DRS, del inglés “diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy”) es empleada para caracterizar fotocatalizadores, ya que mide la luz reflejada, en lugar de la luz transmitida como

se realiza para líquidos. A partir de las mediciones de reflectancia (R) es posible determinar la absorbancia usando la relación de Kubelka-Munk (K-M) [101]. Esta función asume que el sistema analizado es suficientemente grueso y opaco para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de llegar al extremo opuesto de la muestra (ecuación 3.4).

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s} \quad (3.4)$$

donde R_∞ es la reflexión cuando la muestra es muy gruesa (espesor $\rightarrow \infty$), α es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión.

Así mismo, es posible determinar el valor de E_g a partir del coeficiente de absorción resultante de la función K-M. La curva de Tauc es el método más utilizado y consiste en graficar la variación del coeficiente de absorción $F(R)$ en función de la energía del fotón según la siguiente ecuación:

$$[F(R)hv]^n = \alpha_0(hv - E_g) \quad (3.5)$$

donde α_0 es una constante (10^5 - 10^6 cm^{-1}/eV para óxidos semiconductores), hv es la energía del fotón y n puede tomar diferentes valores dependiendo del tipo de transición. La transición de electrones desde BV a BC en un sólido puede ser directa o indirecta (Figura 11).

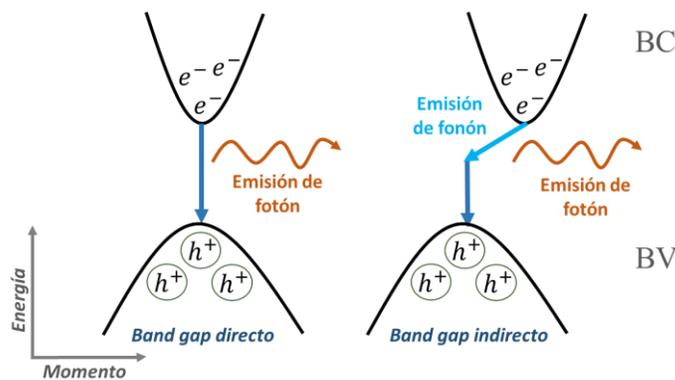


Figura 11. Transición directa e indirecta en semiconductores. Adaptado de Sun et al. (2010) [102].

La transición es directa (permitida) cuando los momentos de los e^- y los h^+ son idénticos en BV y BC por la absorción de un único fotón con energía E_g . Mientras

que, la transición es indirecta cuando el momento no se conserva y además de la absorción de un fotón, es necesario la absorción de una cuasipartícula adicional llamada fonón para conservar el momento. En estos casos, la variable n es igual a $\frac{1}{2}$ para una transición directa permitida y 2 para una transición indirecta.

Por lo tanto, al graficar $F(R)$ en función de la energía del fotón ($h\nu$) se deduce E_g extrapolando una línea recta con el valor de $F(R)=0$.

3.1.4. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL, del inglés “*photoluminescence*”) es una técnica utilizada en semiconductores para proporcionar información sobre sus propiedades electrónicas como la recombinación de pares e^-/h^+ y la presencia de defectos o impurezas dentro del material.

La PL consiste en la emisión de radiación (fotones) de un material cuando los portadores fotoexcitados decaen de un nivel de energía a otro. La energía de una transición de luminiscencia emitida por la muestra está estrechamente relacionada con el material que la compone y depende de los estados de energía final e inicial. Estos estados pueden ser niveles localizados de impurezas o defectos, niveles continuos en las BV o BC y estados de excitones (pares de e^-/h^+ unidos entre sí por atracción) [103]. Así mismo, la intensidad del pico en el espectro de una transición en particular es proporcional a la concentración del evento que lo causa y permite su comparación con las concentraciones de los demás eventos superficiales presentes en el material [104]. La interpretación del espectro de fotoluminiscencia en los semiconductores se realiza principalmente para conocer el grado de recombinación del par e^-/h^+ , un dato importante en PC y PEC.

3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés “*scanning electron microscopy*”) es un método que proporciona información sobre la superficie y topografía de la muestra, permitiendo la obtención de una imagen.

El sistema de formación de la imagen en SEM se basa en un sistema óptico de reflexión. El principio de esta técnica consiste en la interacción de un haz delgado

de e^- que han sido acelerados por una diferencia de potencial entre el cañón emisor de e^- y el ánodo. Este haz viaja por una cámara de alto vacío, pasando a través de lentes electromagnéticas que van direccionando los e^- en un haz cada vez más preciso hacia un sistema de bobinas de barrido. Las bobinas se encargan de ubicar el haz con precisión sobre la muestra y sombrear la superficie con los e^- .

Una vez que los e^- interactúan con la muestra puede ocurrir varios fenómenos que emiten señales de diferente naturaleza: las más importantes son la emisión de e^- secundarios (SE, del inglés “*secondary electrons*”), seguido de los retrodispersados (BSE, del inglés “*backscattered electrons*”) (Figura 12) [105].

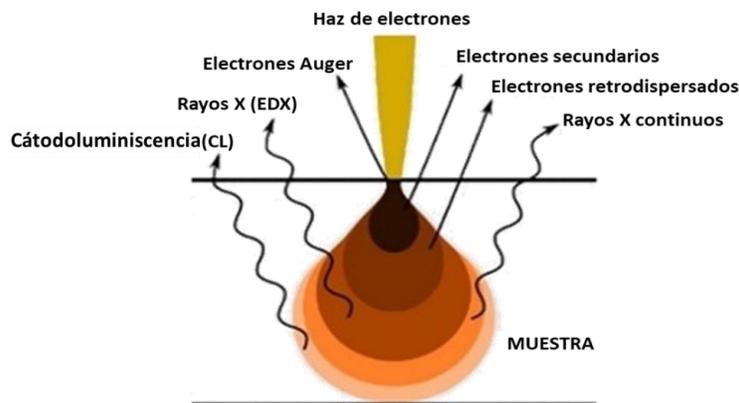


Figura 12. Diagrama de algunas señales que se generan en el microscopio electrónico de barrido.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra se producen choques inelásticos que dan lugar a la emisión de SE con una energía inferior (hasta 50 eV). Estos e^- pueden ser absorbidos por átomos adyacentes y solo los que se encuentran cerca de la superficie pueden ser recogidos por el detector. Esta interacción resulta en la formación de una imagen topográfica ampliada. Sin embargo, una fracción de los e^- del haz incidente pueden interactuar elásticamente con la muestra y abandonar el material como BSE con igual energía. Esos últimos son recogidos por otro detector y permiten ilustrar el contraste en la composición de muestras multifásicas, ya que los elementos con mayor número atómico presentes en la muestra emiten mayor cantidad de BSE [95].

Por otra parte, el haz puede incidir sobre los e^- de los átomos ubicados en orbitales discretos emitiendo fotones de rayos X con energía y longitud de onda

característicos de los elementos. Un tercer detector acoplado al microscopio puede brindar información semi-cuantitativo de la composición química de la muestra mediante la detección de estos rayos X. Esta técnica recibe del nombre de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, del inglés “*energy dispersive X-ray spectroscopy*”) y está acoplada al SEM.

3.3. Cronoamperometría

Por definición, la técnica de cronoamperometría es la respuesta de corriente de un sistema electroquímico por la perturbación de un potencial a lo largo del tiempo, obteniendo gráficos de densidad de corriente (i) vs. tiempo (Figura 13). En el caso de los semiconductores usados en PC, la corriente a potencial constante se puede medir cuando el material es irradiado con una fuente de luz. Esta prueba se realiza empleando una celda de tres electrodos con el material semiconductor como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de Pt en una solución de sales. La fuente de irradiación se ubica frente al electrodo de trabajo y se definen intervalos de luz y oscuridad (ON/OFF).

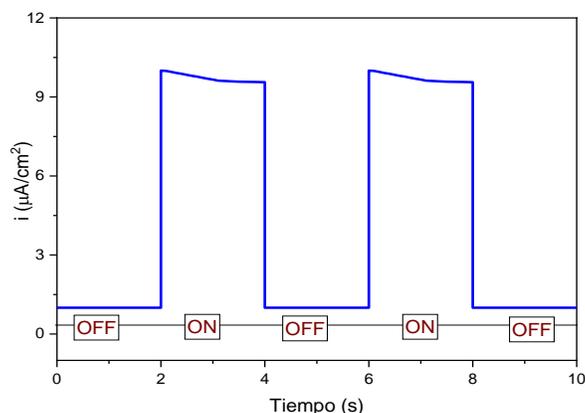


Figura 13. Curva cronoamperométrica típica de un semiconductor.

Al iniciar el intervalo de iluminación se genera un pico de corriente que corresponde a la formación del par e^-/h^+ en la interfase del semiconductor y el electrolito, el cual puede disminuir con el tiempo hasta alcanzar un valor estacionario. La fotocorriente puede disminuir por la acumulación de h^+ en la superficie que favorece la recombinación con los e^- fotogenerados. Si esta acumulación no ocurre, la fotocorriente no se ve perturbada, asumiendo que no hay limitaciones en el transporte de carga [106].

Por otra parte, cuando la irradiación cesa, la fotocorriente decae debido a la ausencia de una fuerza impulsora que causa el movimiento de e^- . De esta manera, la densidad de fotocorriente (J_{fc}) se define como la diferencia de la densidad de corriente obtenida bajo iluminación (J_{on}) y la densidad de corriente en el periodo de oscuridad (J_{off}):

$$J_{fc} = J_{on} - J_{off} \quad (3.6)$$

Además, a partir del cambio de corriente generado por la incidencia de la radiación sobre el material se puede determinar la constante de tiempo transitorio (τ) que relaciona la tasa de recombinación del par e^-/h^+ fotogenerados usando la siguiente ecuación [107]:

$$\xi = \frac{J_{(t)} - J_{st}}{J_0 - J_{st}} = e^{(-t/\tau)} \quad (3.7)$$

donde $J_{(t)}$ es la corriente medida en el tiempo t , J_{st} es la corriente en el estado estacionaria y J_0 es la corriente al iniciar la transición.

Por lo tanto, las mediciones cronoamperométricas permite conocer la estabilidad del fotocatalizador en presencia o ausencia de luz, la recombinación de las cargas fotogeneradas y la vida útil del material.

3.4. Carbono orgánico total

El carbono orgánico total (TOC, del inglés *total organic carbon*) es la cantidad de carbono presente como compuestos orgánicos y su determinación permite una cuantificación de la materia orgánica en un medio.

Para la medición del TOC, una porción de la muestra es inyectada en una cámara de reacción a alta temperatura, donde todos los compuestos son oxidados en presencia de un catalizador de Pt/Al_2O_3 . El carbono, tanto orgánico como inorgánico, se convierte en CO_2 . Este CO_2 generado es purificado y transportado por un gas acarreador hasta un detector infrarrojo no-dispersivo, determinando el carbono total presente en la muestra (TC, del inglés "*total carbon*").

Paralelamente, otra parte de la muestra se acidifica con ácido fosfórico para convertir todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos en CO_2 . Igualmente, esta

corriente es cuantificada por el detector de IR y representa la concentración de carbono inorgánico total (TIC, del inglés “*total inorganic carbon*”).

Finalmente, la concentración de TOC se obtiene sustrayendo de la concentración del TC la concentración del TIC [95]:

$$TOC = TC - TIC \quad (3.8)$$

El seguimiento del TOC es importante para evaluar el grado de mineralización del contaminante en un proceso fotocatalítico.

3.5. Turbidez

El método de turbidez es utilizado para medir la pérdida de intensidad de la luz transmitida debido al efecto de dispersión de las partículas suspendidas en el disolvente.

Esta técnica implica el uso de un haz de luz con características definidas, para determinar la presencia semicuantitativa de material particulado. Al incidir el haz en una celda que contiene la solución a analizar, la luz se dispersa permitiendo ser detectada y cuantificada por un patrón de calibración. Cuanto mayor sea la cantidad de material particulado presente en la muestra, mayor será la dispersión del haz de luz incidente y mayor será la turbidez resultante [108].

Actualmente, se emplean turbidímetros con luz láser altamente colimada y monocromática. Esta característica permite que la energía de la luz se enfoque en un volumen pequeño dentro de la cámara del equipo con alta densidad de potencia. Además, el detector tiene mayor sensibilidad y mejora la respuesta de luz dispersa. Como consecuencia de la combinación entre la alta sensibilidad del detector y la fuente de luz colimada, la relación señal-ruido es alta. Esto significa que se mejora la sensibilidad para detectar cambios muy pequeños en la turbidez [108].

La turbidez, entre otras cosas es un indicador simple y básico de la calidad del agua. Es posible utilizarla como sustituto del análisis gravimétrico para sólidos suspendidos, lo que hace conveniente el empleo de esta técnica para el seguimiento de nanoplasticos.

CAPÍTULO IV

4.1. Hipótesis

El proceso de anodizado como estrategia de ingeniería superficial permitirá la obtención de semiconductores inmovilizados de TiO_2 con diferente estructura y área superficial que favorezca su aplicación en la remoción de contaminantes nanoplásticos de medios acuosos. Las morfologías obtenidas facilitarán la modificación de las capas con elementos metálicos que resulten en un mejor aprovechamiento de la luz solar para el TiO_2 anodizado.

4.2. Aportación

El desarrollo de este proyecto pretende aportar al conocimiento desde las siguientes disciplinas académicas:

- Desde la perspectiva de *materiales*, este proyecto buscará demostrar el rol que desempeña la morfología de los semiconductores en su actividad fotocatalítica. Para ello, se propone por primera vez el uso de materiales anodizados para la fotodegradación de nanoplásticos y se evaluarán tres estructuras diferentes de capas anódicas de TiO_2 .
- Desde la perspectiva *ambiental*, este estudio plantea una alternativa sustentable para reducir la contaminación de nanoplásticos en medios acuosos usando fotocatalizadores inmovilizados de TiO_2 y el aprovechamiento de la luz solar.

4.3. Objetivos

4.3.1. *Objetivo general*

Desarrollar y modificar con metales de transición capas anódicas nanoestructuradas de TiO₂ para evaluar su actividad foto(electro)catalítica durante la degradación de nanoplasticos de poliestireno en presencia de irradiación UV y visible.

4.3.2. *Objetivos específicos*

- Desarrollar y caracterizar tres fotocatalizadores de TiO₂ con diferentes nanoestructuras empleando la técnica de anodizado, y analizar sus mecanismos de formación.
- Evaluar la degradación fotocatalítica (PC) de nanopartículas de poliestireno bajo irradiación UV usando los tres tipos de fotocatalizadores sintetizados.
- Modificar y caracterizar la nanoestructura del TiO₂ con mejor eficiencia fotocatalítica en UV mediante la electrodeposición de Ni/Cu.
- Evaluar y comparar la degradación fotocatalítica (PC) y fotoelectrocatalítica (PEC) de nanopartículas de poliestireno bajo irradiación visible usando las capas anódicas de TiO₂ modificadas.

METODOLOGÍA

Los semiconductores nanoestructurados obtenidos por anodizado son materiales innovadores para la degradación fotocatalítica de contaminantes plásticos. La metodología mostrada en la Figura 14 sintetiza el desarrollo de fotocatalizadores de TiO_2 y su evaluación fotocatalítica en la eliminación de PS-NPs con irradiación UV (Fase I). La nanoestructura con mejor eficiencia será modificada con Ni y Cu para su posible aplicación foto(electro)catalítica bajo irradiación solar (Fase II).

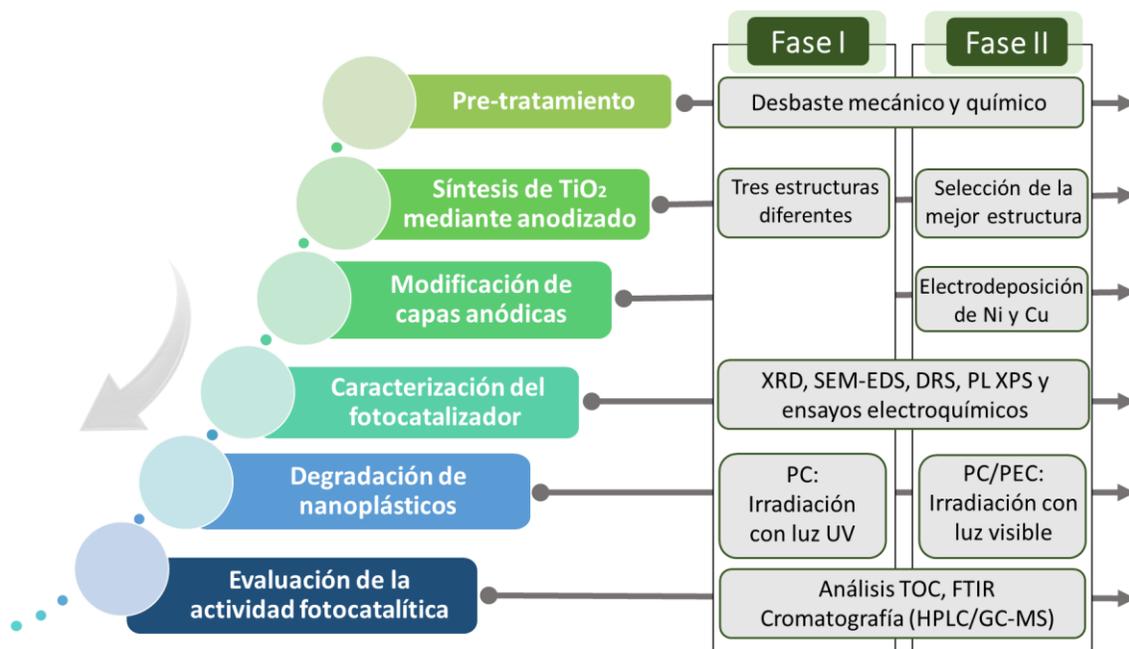


Figura 14. Diagrama simplificado de la secuencia experimental.

5.1. Síntesis de TiO_2 nanoestructurado

Se desarrollaron fotocatalizadores de TiO_2 con tres estructuras morfológicas diferentes por la técnica de anodizado electroquímico. Antes del proceso, las láminas de Ti se pulieron usando papel de SiC (#120-600) y se depositaron en una solución Kroll (3 mL HF, 6 mL HNO_3 y 100 mL agua) por 40 s para eliminar grasas y homogenizar la superficie. Luego, se enjuagaron con agua destilada y etanol.

El proceso de anodizado se llevó a cabo en un sistema convencional de dos electrodos donde las láminas de Ti (~1 cm²) se usaron como ánodo y una malla de Pt (8.75 cm²) como cátodo. Las condiciones de crecimiento para las diferentes estructuras se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de anodizado para la formación de semiconductores de TiO₂

Tipo de estructura	Nomenclatura	Electrolito	Condiciones
Barrera	(TiO ₂ /B)	NH ₄ H ₂ PO ₄ 1 M, NH ₄ F 0.15 M y H ₂ O	20 V - 60 min
Tubular	(TiO ₂ /T)	NH ₄ F 0.3 M, H ₂ O 1.5 M y etilenglicol	40 V - 30 min
Mixta	(TiO ₂ /M)	NH ₄ F 0.3 M, H ₂ O 1.5 M y etilenglicol	60 V - 60 min

Una vez finalizado el proceso de anodizado, las estructuras de TiO₂ fueron calcinadas a 450 °C durante 1 h dentro de una mufla con atmósfera de aire para promover la formación de red cristalina en las capas anódicas.

5.2. Caracterización de los fotocatalizadores de TiO₂

El análisis cristalográfico de los fotocatalizadores de TiO₂ se realizó usando difracción de rayos X (XRD). La morfológica de las superficies se caracterizó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se determinó la porosidad de las capas nanoestructuradas mediante el software ImageJ [109] y se estimó el área de superficie desarrollada (S_t) con base en la metodología propuesta por Ngaboyamahina *et al.* (2014) y Pu *et al.* (2013) [110,111]. Se utilizó espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (UV-DRS) para determinar la banda prohibida de los semiconductores y ensayos de fotoluminiscencia (PL) para comprender el comportamiento en la transferencia de carga en los diferentes materiales. Por otra parte, la estabilidad química del TiO₂ se evaluó mediante pruebas de cronoamperometría. Para ello, las muestras se ubicaron en una celda de tres electrodos y se irradiaron con una lámpara UV (366 nm) o lámpara de luz visible (400-700 nm) por intervalos de encendido/apagado de 60 s.

5.3. Polimerización y caracterización de PS-NPs

Las PS-NPs se prepararon de acuerdo con la metodología de Telford *et al.* (2013) [112]. En resumen, 30.9 mL de estireno y 85 mL de agua destilada se mezclaron a temperatura ambiente en un matraz de fondo redondo de 100 mL. El matraz se selló con un tapón de goma, se hizo circular una corriente de N₂ durante 40 s para purgar el sistema y luego se ubicó en un baño de aceite a 70 °C y 300 rpm durante 5 min. Por separado, se mezcló 0.45 g de iniciador azobis-(ácido cianoaléico) y 0.25 g de NaOH en 25 mL de agua destilada, y se agregaron al matraz. La mezcla resultante se polimerizó durante 10 min a 70 °C y 600 rpm. Posteriormente, la solución de polímeros sintetizados se secó a 55 °C hasta que se obtuvo un polvo fino, el cual fue caracterizado por SEM y FTIR.

5.4. Pruebas fotocatalíticas en UV

Aproximadamente 1 cm² de fotocatalizador inmovilizado se ubicó en un reactor Pyrex con 50 mL de agua desionizada y 0.9%_{p/v} de PS-NPs. El reactor se colocó sobre una placa de agitación, a 10 cm de distancia de la lámpara UV y dentro de una cámara oscura. Las pruebas de fotocátalisis (PC) con TiO₂ (estructuras: TiO₂/B, TiO₂/T y TiO₂/M) y de fotólisis se realizaron por duplicado a 30 °C y 300 rpm durante 50 h.

El seguimiento de la remoción de PS-NPs se analizó por turbidimetría con muestreo cada 5 h. La degradación de PS-NPs se analizó mediante el cálculo del índice carbonilo (CI, del inglés "*carbonyl index*") utilizando los datos de absorbancia proporcionados por el FTIR y finalmente, se realizó un análisis TOC.

5.5. Modificación de la mejor estructura de TiO₂

La prueba t de Student ($\alpha=0.05$) se empleó para estudiar la significancia de los resultados fotocatalíticos con respecto al proceso de fotólisis en UV. Como resultado del análisis estadístico y los porcentajes de remoción de NPs se seleccionó el fotocatalizador más eficiente con el objetivo de mejorar su actividad para ser empleado con luz visible.

La modificación de la estructura de TiO_2 se realizó empleando la técnica de electrodeposición. En detalle, el proceso se realizó en una celda de tres electrodos donde los semiconductores de TiO_2 fueron emplearon como electrodos de trabajo, un hilo de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl (3 M) como electrodo de referencia. Se emplearon electrolitos acuoso que contenía KH_2PO_4 0.1 M y diferentes concentraciones (0.5, 1.0, y 10 mM) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La electrodeposición se realizó durante 15 min, aplicando una polarización de 1,053 V y 1.044 V para obtener los fotocatalizadores de $\text{Ni-TiO}_2/\text{X}$ y $\text{Cu-TiO}_2/\text{X}$, respectivamente (X: mejor estructura). Posteriormente, los fotocatalizadores se caracterizaron usando las mismas técnicas de la sección 5.2.

5.6. Pruebas foto(electro)catalíticas en visible

Las condiciones experimentales de fotocátalisis (PC), electrocátalisis (EC) y fotoelectrocátalisis (PEC) de las estructuras de TiO_2 modificadas con Ni y Cu fueron similares a las descritas en la sesión 5.4; sin embargo, el tiempo de tratamiento fue reducido a 25 h. El seguimiento de la remoción de PS-NPs se analizó por turbidimetría con muestreo cada 5 h, mientras que los PS-NPs finales se analizaron usando FTIR.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Fotocatálisis en presencia de luz UV

6.1. Obtención de capas anódicas de TiO₂

La técnica de anodizado en electrolitos fluorados ha sido uno de los métodos más estudiado en las últimas décadas para la obtención de semiconductores nanoestructurados de TiO₂. Además de la presencia de iones fluoruro (F⁻), la naturaleza del electrolito es esencial para determinar el mecanismo de crecimiento y estabilidad de las capas anódicas.

Considerando que para el desarrollo de esta investigación se evaluaron 2 tipos de electrolitos y, además, se modificaron los parámetros de tiempo y potencial aplicado durante el proceso (Tabla 3), los mecanismos de crecimiento de las capas anódicas se deben estudiar por medio de las curvas transitorias de corriente (*i-t*) obtenidas durante el anodizado electroquímico (Figura 15).

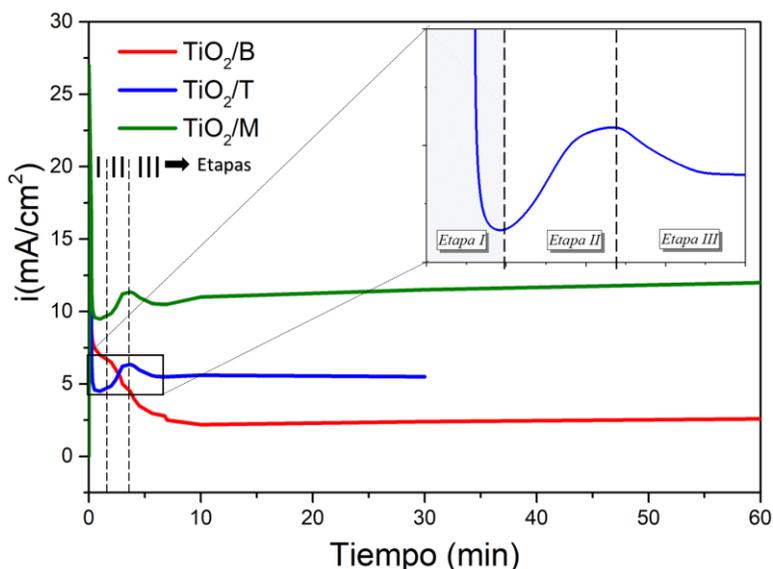
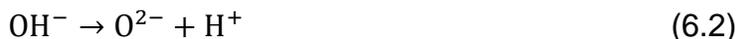


Figura 15. Curvas de anodizado (*i* vs. *t*) obtenidas durante la síntesis de los diferentes fotocatalizadores de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

En la Figura 15 se observa que es posible diferenciar 3 etapas generales en el proceso de anodizado: un decaimiento exponencial de corriente, un aumento gradual y un estado casi estacionario. Sin embargo, es posible hacer una primera distinción importante entre los electrolitos evaluados: cuando se empleó la solución orgánica de etilenglicol, la evolución de las curvas transita por todas las etapas, mientras que al usar la solución acuosa el proceso se extiende únicamente a la Etapa I.

Esta primera etapa es gobernada por un mecanismo de formación conocido como *oxidación asistida por campo alto*. Durante la Etapa I, las reacciones de oxidación suceden sobre la superficie del ánodo para dar lugar a la formación inicial de iones Ti^{4+} (reacción 6.1). Paralelamente, en el cátodo se produce la reducción del H_2O que conlleva la formación de iones OH^- y la liberación de H_2 (reacciones 6.6 y 6.7). Estos iones OH^- se desprotonizan a O^{2-} (reacción 6.2) y como consecuencia del campo eléctrico generado, los aniones (O^{2-} y OH^-) interactúan con los iones Ti^{4+} , formando una capa primitiva compacta de TiO_2 sobre la superficie del ánodo (reacciones 6.3-6.5) [55,59].

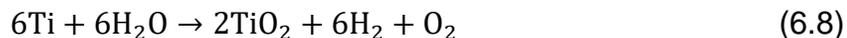
Reacciones en el ánodo:



Reacciones en el cátodo:



Balance general:



Según este mecanismo, el potencial aplicado crea un campo eléctrico a través del óxido primitivo que permite la conducción electrónica y la migración de los iones Ti^{4+} hacia la interfase óxido/electrolito, así como, de los iones O^{2-} hacia la interfase óxido/metal [113]. De este modo, el crecimiento de la capa anódica es uniforme y

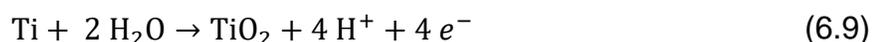
sucede tanto en la intercara metal/óxido como en la intercara óxido/electrolito por las reacciones descritas anteriormente.

Sin embargo, a medida que la capa de óxido crece y aumenta su resistencia eléctrica general, actúa como una barrera para el flujo de iones y electrones. En consecuencia, el proceso de oxidación se ralentiza y un descenso en la densidad de corriente es observada. Dicha disminución de corriente es más notoria en el anodizado del electrolito acuoso (TiO_2/B) que en los anodizados orgánicos (TiO_2/T y TiO_2/M), debido a la capacidad que tienen los óxidos metálicos para disolverse en el agua[56]. En este sentido, para la estructura TiO_2/B , la densidad de corriente tiende a estabilizarse en 2.5 mA/cm^2 y representa el valor más bajo para todos los tratamientos de anodizado. Lo anterior significa que la capa anódica ha llegado a su espesor crítico, el cual suele ser de unos pocos nanómetros, y su estructura podría mantenerse sin variación en el tiempo puesto que el potencial aplicado es bajo (20 V) [114].

Por lo tanto, es de esperarse que la capa formada en el electrolito acuoso que contiene $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1 M y NH_4F 0.15 M presente una morfología típica barrera, donde la reacción general que describe su formación se expresa en la reacción 6.8.

Cabe señalar que la concentración de iones F^- en la síntesis del anodizado TiO_2/B no es suficiente para generar una etapa de grabado en el óxido anódico. Estudios reportados en la literatura [114] indican que la concentración típica de F^- que conducen a la formación de nanotubos auto-ordenados está en el rango de 0.5%p/p.

En este sentido, cuando la concentración de NH_4F aumentó de 0.15 M a 0.3 M en los anodizados de TiO_2/T y TiO_2/M , dos nuevas etapas se distinguieron en sus curvas. La mayor disponibilidad de iones F^- presentes en este electrolito, sumado con potenciales de anodizado superiores, facilitó la disolución de la capa barrera previamente desarrollada. Estos iones F^- reaccionaron con las especies de Ti^{4+} , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ y TiO_2 dando lugar a la formación de TiF_4 y TiF_6^{2-} , siendo este último un compuesto altamente soluble (reacciones 6.10-6.13).





Como consecuencia de la disolución química del TiF_6^{2-} , pequeños poros comienzan a nuclear la superficie de la capa de óxido primitivo [114]. La formación de estos nanoporos, que en un principio es aleatoria, ocasiona una disminución de la resistencia de la capa, la cual conlleva a un aumento en la densidad de corriente eléctrica del proceso, como se observa en la Etapa II. Debido a la presencia de los nanoporos, el campo eléctrico se modifica y redirecciona al fondo del nanoporo. Por lo tanto, la aparición de la Etapa II marca la transición del óxido de una estructura barrera a una estructura nanoporosa gobernada por un mecanismo de *disolución asistido por el campo eléctrico*.

Debido al campo eléctrico, el transporte de iones se ve significativamente afectado, lo cual permite que los F^- presentes en el electrolito fluyan hacia las cavidades de los nanoporos y continúen reaccionando, aumentando el diámetro y longitud de las estructuras nanoporosas hasta convertirse en nanotubos. Sin embargo, a medida que aumenta la longitud del nanotubo, el perfil de concentración de los iones F^- va disminuyendo desde la boca del tubo hasta el fondo. Por otro lado, los iones H^+ de la reacción 6.9 que se producen solo en el fondo del tubo migran paulatinamente hacia la superficie del tubo donde su concentración menor [115]. Según la ecuación 6.11, la relación crítica de concentración entre estos dos iones es $[\text{H}^+]/[\text{F}^-] = 2:3$ y en la Etapa II, la concentración de F^- es suficiente para satisfacer dicha reacción.

Sin embargo, a medida que aumenta la longitud de la estructura tubular, los iones H^+ causan una acidificación localizada en el fondo del nanotubo, generando a su vez un gradiente de pH entre la boca y el fondo. Al mismo tiempo, la concentración de los iones F^- cae por debajo del punto crítico en la zona del fondo, dada la dificultad del transporte iónico. A partir de este momento, la tasa de crecimiento de los nanotubos disminuye debido a la ralentización de la reacción 6.12. Lo anterior se refleja en las curvas transitorias de anodizado con la aparición del punto de

inflexión que evidencia el decaimiento de la densidad de corriente y la formación de la Etapa III en el proceso de anodizado. Esta última etapa está favorecida por el mecanismo de *disolución química* ya que la matriz de nanotubos de TiO_2 previamente formada se disuelve preferencialmente en la boca de los nanotubos debido a la presencia de los iones F^- .

Cabe señalar que la disolución asistida por el campo eléctrico continúa controlando el crecimiento de la capa en la interfase metal/óxido, mientras que la disolución química tiene lugar en la interfase óxido/electrolito. Por lo tanto, la estabilidad de la densidad de corriente al final de la Etapa III en el anodizado se debe al equilibrio alcanzado entre los mecanismos de oxidación y disolución [116].

Específicamente, la densidad de corriente en el estado de equilibrio para los anodizados de TiO_2/T y TiO_2/M es de 6.3 y 11.5 mA/cm^2 , respectivamente. Esto demuestra que la densidad de corriente de anodizado en la Etapa III aumenta con el aumento del potencial aplicado, debido a la existencia de una mayor fuerza impulsora en el transporte de iones. Dado que la intensidad del campo afecta esencialmente la tasa de crecimiento de los nanotubos y su longitud, es de esperarse que la estructura TiO_2/M tenga mayor longitud que la estructura TiO_2/T .

6.2. Caracterización de fotocatalizadores de TiO_2

La vista superior y transversal de las estructuras tipo barrera (TiO_2/B), nanotubular (TiO_2/T) y mixta (TiO_2/M) del TiO_2 se presentan en la Figura 16. La estructura TiO_2/B mostró una capa compacta sin poros y sin ningún tipo de morfología definida, aunque con una leve rugosidad como consecuencia de las condiciones de crecimiento y la presencia de fluoruros en el electrolito empleado (Figura 16a). Sin embargo, la capa TiO_2/T reveló la obtención de estructuras de nanotubos con diámetro de poro promedio de 108.5 ± 5.7 nm (Figura 16c). Comparada con la estructura barrera, la superficie nanotubular puede mejorar no solo la interacción con los fotones en el proceso de degradación, sino que también puede favorecer la separación de cargas fotogeneradas debido al incremento de defectos superficiales [117].

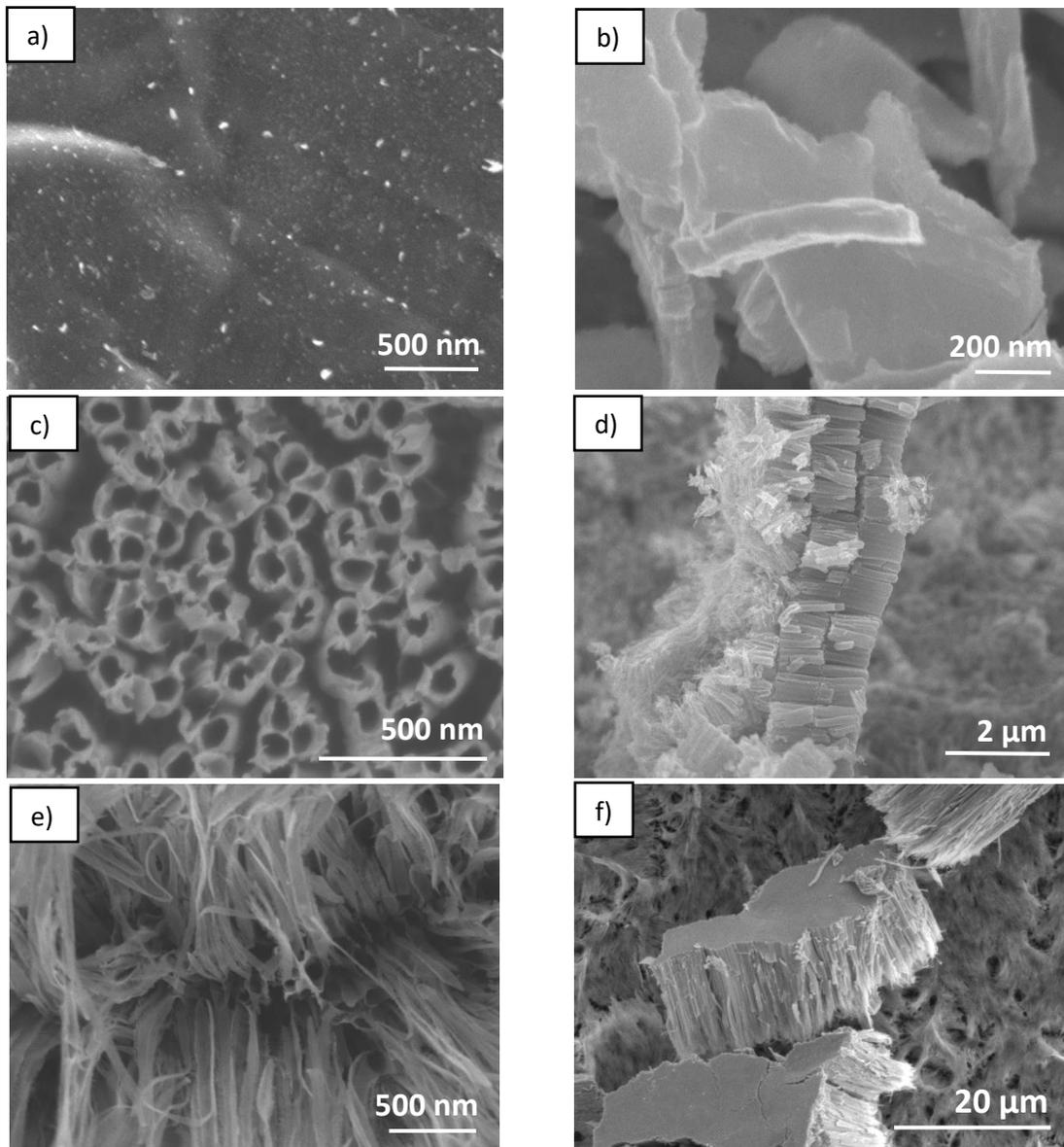


Figura 16. Imágenes SEM de la vista superior (a, c, e) y sección transversal (b, d, f) de los fotocatalizadores tipo TiO_2/B , TiO_2/T y TiO_2/M , respectivamente.

Por otra parte, la imagen SEM del material TiO_2/M mostró una estructura multicapa formada por una morfología nanotubular en la parte inferior y una capa superior con estructura nanograss (Figura 16e). Esta capa superior se origina por el debilitamiento y descomposición de los nanotubos de TiO_2 causado por la combinación de los procesos de crecimiento y disolución química en la interfaz óxido/electrolito durante el proceso de anodizado [118]. Las imágenes de sección transversal revelaron que la capa TiO_2/M alcanzó el mayor espesor con un valor

cercano a 12.5 μm , seguido por la estructura TiO_2/T con $\sim 1 \mu\text{m}$ y, por último, la capa TiO_2/B con 105.8 nm de longitud (Figura 2b, 2d, 2f).

La porosidad obtenida en las capas nanotubulares fue de 55% y 20% para TiO_2/T y TiO_2/M , respectivamente. El valor de porosidad inferior en TiO_2/M está asociado con la estructura nanograss presente en la capa, la cual no permite observar completamente la porosidad desarrollada durante la síntesis y podría limitar la actividad fotocatalítica [119,120]. Sin embargo, este no es el único parámetro determinante en la efectividad de un fotocatalizador. Estudios han demostrado que la eficiencia del proceso fotocatalítico aumenta con el grosor de los nanotubos ya que mejora la absorción de la luz y la difusión de especies a lo largo de las capas [121]. Por lo tanto, un valor teórico del área de superficie desarrollada (S_t) fue calculado. Este procedimiento se realizó teniendo en cuenta la morfología de la capa, la rugosidad y la superficie geométrica. El S_t estimado para TiO_2/T y TiO_2/M fue de 50 cm^2 y 200 cm^2 , respectivamente. Estos resultados indican teóricamente que la estructura TiO_2/M tiene ventaja frente a las demás para el aprovechamiento de su superficie, aunque se estima que las capas anódicas poseen una máxima actividad en el primer micrómetro de espesor y más allá de esta distancia la actividad disminuye [122]. Además, estos arreglos nanotubulares ordenados y unidimensional (1D) presentan una difusión de e^- superior que estructuras basadas en nanopartículas o 0D [123].

Los resultados de XRD en la Figura 17 revelan la cristalinidad de las estructuras. Aunque el fotocatalizador TiO_2/B mostró únicamente los picos indexados al soporte de titanio debido al delgado espesor de la capa, fue posible identificar la fase anatasa en las estructuras TiO_2/T y TiO_2/M . El pico de intensidad más alta a $2\theta=36.8^\circ$ indica el crecimiento preferencial de los cristalitos en la orientación (004), informado previamente por Naduvath *et al.* como la orientación dominante del transporte de e^- a través de nanotubos con y sin nanograss, reduciendo la tasa de recombinación en celdas solares sensibilizadas con tintes [124]. Los patrones de difracción del titanio y la fase anatasa corresponden al archivo JCPDS no. 89-3073 y no. 71-1167, respectivamente.

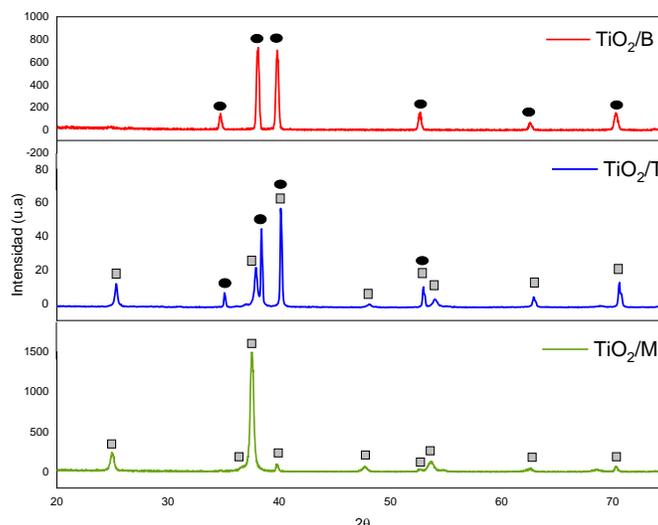


Figura 17. Difractograma de las estructuras de TiO_2 después de tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Picos indexados a los patrones de difracción del titanio (●) y TiO_2 -anatasa (□).

La banda prohibida de las diferentes estructuras de TiO_2 se determinó a partir de los espectros UV-DRS (Figura 18). La reflectancia óptica (R) del espectro DRS se transformó en el coeficiente de absorción usando la función de Kubelka-Munk (ecuación 3.4). Los valores de E_g para las capas TiO_2/B , TiO_2/T , y TiO_2/M fueron de 3.46, 3.21 y 3.11 eV, respectivamente.

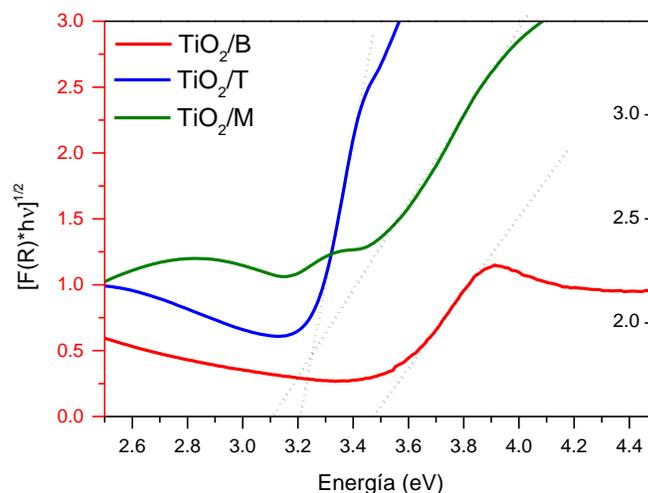


Figura 18. Gráfico de $Tauc$ para los diferentes fotocatalizadores de TiO_2 (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Por lo tanto, la formación de estructuras definidas en las capas anódicas de TiO_2 muestra un desplazamiento hacia el rojo con respecto a TiO_2/B y, en consecuencia, una reducción en el E_g . Además, el valor del E_g en el fotocatalizador TiO_2/B concuerda con los resultados reportados por otros autores [125–127], quienes

informaron que el E_g también se ve afectado por el tamaño y espesor del cristal en películas delgadas de TiO_2 debido al fenómeno de confinamiento cuántico. Así mismo, Valeeva *et al.* mostraron que se podía esperar E_g mayores para la síntesis de anodizado en comparación con los polvos comerciales de TiO_2 [128].

Adicionalmente, la Figura 19 presenta los espectros PL de los fotocatalizadores de TiO_2 , donde se observan tres picos de emisión principales. Se sabe que el análisis de emisión de PL proporciona información sobre la recombinación de pares e^-/h^+ [104]. De esta manera, el primero pico a 360 nm está relacionado con los excitones atrapados en los defectos superficiales [129], el segundo pico con mayor intensidad a 380 nm corresponde a la emisión de la transición de e^- entre el E_g del TiO_2 , y el tercer pico a 420 nm sugiere la existencia de excitones auto-atrapados de las estructuras octaédricas de TiO_6^{8-} [130].

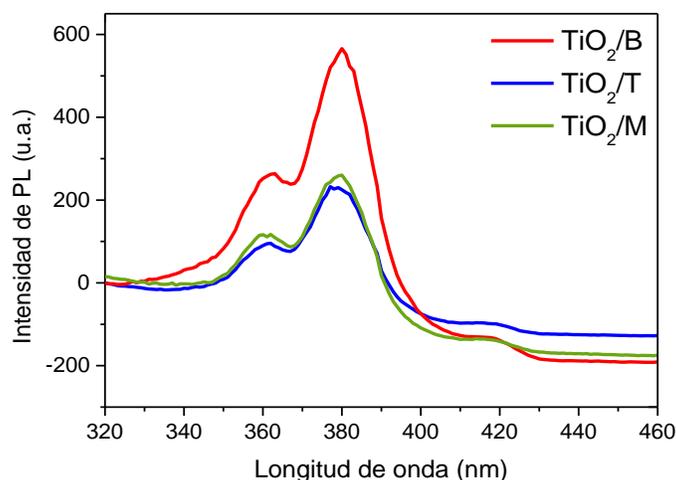


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de los diferentes fotocatalizadores de TiO_2 (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Si bien todos los fotocatalizadores alcanzaron sus valores máximos de PL en las mismas posiciones, la intensidad de los picos fue diferente. Los espectros de TiO_2/T y TiO_2/M estuvieron por debajo del espectro de TiO_2/B , lo cual indicó una tasa de recombinación más baja y posiblemente mejor actividad fotocatalítica. Lo anterior puede deberse a que i) la obtención de nanotubos bien alineados permite una vía rápida para el transporte de carga, reduciendo así el número de centros de recombinación, y que ii) la generación de un alto número de defectos estructurales y vacantes de oxígeno facilita la separación entre e^- y h^+ [131].

La fotorrespuesta durante los períodos de luz y oscuridad para las diferentes estructuras de TiO₂ se muestra en la Figura 20. Los valores de densidad de fotocorriente promedio se resumen en la Tabla 4. Se observa que los fotocatalizadores presentaron buena estabilidad electroquímica en el intervalo de luz apagada, ya que ninguno reflejó un aumento en la densidad de corriente. Las estructuras TiO₂/T y TiO₂/M exhibieron aumentos considerables en la densidad de fotocorriente para el intervalo de luz, sin embargo, la muestra TiO₂/B demostró una baja fotorrespuesta.

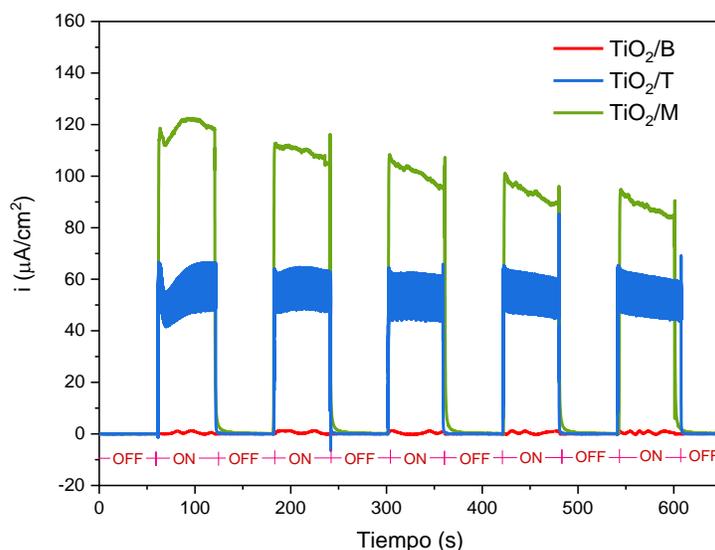


Figura 20. Cronoamperometría en los diferentes fotocatalizadores de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Tabla 4. Densidad de fotorrespuesta promedio para de los diferentes fotocatalizadores de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Fotocatalizador	i ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Carga ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
TiO ₂ /B	1.07 ± 0.3	149.67
TiO ₂ /T	54.16 ± 8.0	16394.09
TiO ₂ /M	104.9 ± 18.0	29999.09

Estos resultados indicaron que la formación de nanoestructuras tubulares mejora la transferencia de portadores fotoinducidos y la estructura TiO₂/B probablemente resulte no conductora, dado que la activación con la luz fue nula [132]. Además, el fotocatalizador TiO₂/M tuvo una densidad de fotocorriente aproximadamente dos veces mayor que TiO₂/T. Por lo tanto, TiO₂/M resulta ser el mejor material semiconductor desde un punto de vista electroquímico.

6.3. Caracterización de PS-NPs

El tamaño de partícula de las PS-NPs sintetizadas por polimerización en emulsión sin tensioactivos se determinó usando SEM. La Figura 21a muestra partículas nanoesféricas definidas con un diámetro promedio de 314.8 ± 34.8 nm. A pesar de cierta acumulación, la síntesis produjo una distribución de tamaño homogénea en la matriz polimérica. Se utilizó espectroscopía ATR-FTIR para identificar los grupos funcionales presentes en la cadena polimérica de PS.

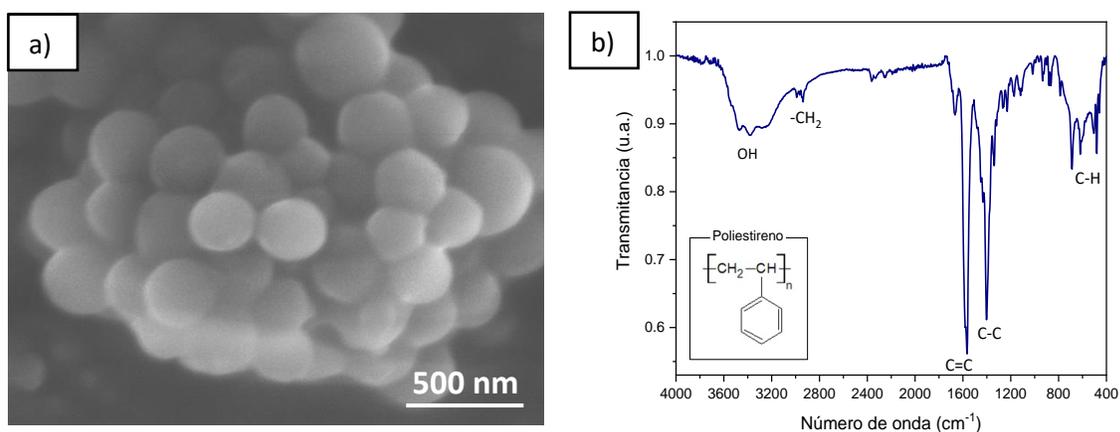


Figura 21. a) Imagen SEM y b) espectro ATR-FTIR de las PS-NPs sintetizadas por polimerización en emulsión libre de tensioactivos antes de la irradiación UV.

La Figura 21b muestra los espectros FTIR de las PS-NPs antes del proceso de fotodegradación. Las bandas características del anillo de benceno se identificaron a 1600 y 1491 cm^{-1} para el modo de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, y para el enlace $\text{C}-\text{C}$ entre 1399 y 1375 cm^{-1} . Las bandas entre 1030 y 650 cm^{-1} representan los modos de flexión fuera del plano para el enlace $\text{C}-\text{H}$ también del anillo aromático [94]. Así mismo, el PS exhibe los modos de estiramiento asimétrico y simétrico característicos del $-\text{CH}_2$ en 2924 y 2852 cm^{-1} , respectivamente [133]. La banda entre 3600 a 3700 cm^{-1} es atribuida al modo de estiramiento del enlace $\text{O}-\text{H}$ posiblemente por la presencia de humedad en las partículas. La posición de los picos característicos para el PS sintetizado fue similar al espectro FTIR reportado por Xiong *et al.*, quienes utilizaron tensioactivos para la polimerización de PS [134].

6.4. Fotocatálisis de PS-NPs en luz UV

La eliminación de PS-NPs usando las tres estructuras diferentes de TiO_2 fue investigada por turbidez. La Figura 22 muestra la tendencia de la remoción durante las 50 h de tratamiento y se compara con el proceso de fotólisis.

Antes de la irradiación UV, la suspensión de PS-NPs se agitó durante 2 h para favorecer los fenómenos de adsorción/desorción. Sin embargo, ninguno de los fotocatalizadores presentó cambios en la concentración del PS durante esta etapa, lo que indicó que el contaminante no se adsorbía en la superficie del material debido a que los óxidos metálicos inorgánicos tienen pocas propiedades adsorbentes [135]. Según Thormann *et al.*, quienes investigaron las interacciones entre una partícula de poliestireno y las superficies hidrofílicas e hidrofóbicas, este comportamiento se puede atribuir al hecho de que el PS y la superficie del fotocatalizador exhiben interacciones de tipo DLVO (*fuerzas de Derjaguin, Landau, Vervey y Overbeek*). Los efectos aditivos entre las fuerzas de interacción y las fuerzas de repulsión electrostática entre las superficies cargadas bloquean el proceso de adsorción [136].

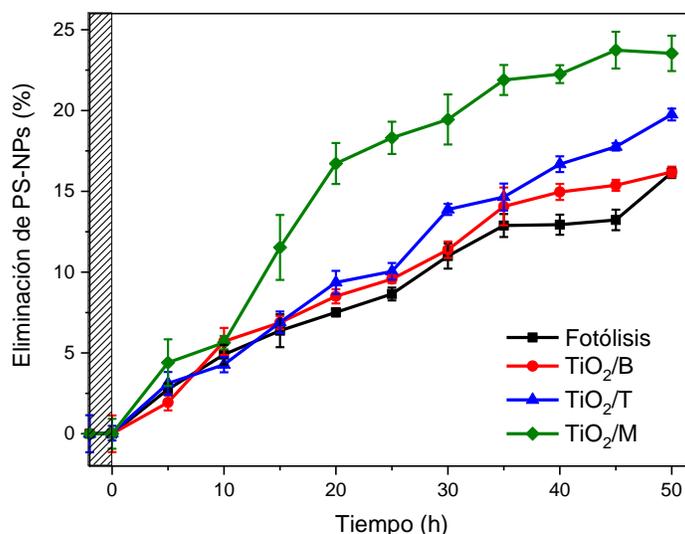


Figura 22. Etapa de adsorción (▨) y eliminación de PS-NPs durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO_2 (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Durante la fotólisis se observó una disminución considerable del 16.1% en la concentración de PS-NPs. Estos porcentajes se esperaban ya que el PS presenta fenómenos de envejecimiento y puede fotodegradarse cuando es expuesto a

radiación UV [137]. Estudios previos basados en partículas de PS con tamaños superiores han concluido que los procesos de fotodegradación tienen lugar en la superficie, causando pequeñas escamas y grietas en el polímero [138]. Esta conclusión también ha sido confirmada por análisis de espectroscopia XPS, donde se identificó la presencia de grupos C-O solo en la capa más externa (<3 nm) [139].

Por otra parte, la eliminación de PS-NPs empleando la capa TiO₂/B fue del 16.2%. Este valor similar al de fotólisis se podría explicar por el hecho de que la estructura barrera se encuentra obstaculizando la transferencia de carga interfacial como se observó en la prueba de conoamperometría, donde la densidad de fotocorriente fue extremadamente baja al estímulo de irradiación. Esto significa que la estructura barrera tiene una transferencia de portadores de carga más baja, posiblemente causado por la rápida recombinación del e⁻/h⁺ en la capa de óxido.

La densidad de fotocorriente permite obtener una idea general sobre la posible actividad fotocatalítica [121] y esto ha sido estudiado desde el punto de vista electroquímico por Bervian *et al.* quienes, mediante voltamperometría y espectroscopía de impedancia, demostraron que la resistencia a la transferencia de carga (R_p) disminuía cuando la capa anódica era compacta y aumentaba con la formación de nanotubos definidos. También informaron que la pequeña superficie de las capas compactas tiene una menor capacidad de absorción óptica, lo que da como resultado una baja densidad de fotocorriente, baja capacitancia y malas propiedades fotoelectroquímicas [123].

Por lo tanto, si la transferencia interfacial de los portadores de carga es débil o no existe, las reacciones fotocatalíticas que dan lugar a la formación de ROS, como los radicales •OH y •O₂⁻, no podrían ocurrir [140]. Es por esto que, la disminución en la concentración de PS-NPs usando la estructura TiO₂/B no puede ser atribuido al proceso de fotocátalisis, sino a la fotodegradación causada por la irradiación UV.

En contraste, los porcentajes de eliminación fueron mayores para los fotocatalizadores TiO₂/T y TiO₂/M. Después de 50 h de tratamiento, la estructura TiO₂/T alcanzó una remoción total del 19.7% y la estructura TiO₂/M del 23.5%. Estos resultados confirmaron que la generación de defectos superficiales durante la

formación de morfologías definidas favorece la separación de la carga y, en consecuencia, la tasa de remoción fotocatalítica. Por lo tanto, el desempeño mejorado de TiO₂/M puede ser atribuido a la capa superior de nanograss en su estructura, la cual aumentó el área de superficie desarrollada, permitió una mayor adsorción de H₂O y O₂ para la generación de ROS y favoreció la interacción entre el nanoplástico y el fotocatalizador. Además, TiO₂/M tuvo la banda prohibida más baja según los resultados de DRS. Se cree que cuanto más estrecha sea la brecha de banda del fotocatalizador, mayor será el número de pares e⁻/h⁺ generados [141].

Para determinar si la fotodegradación de PS-NPs por parte de los fotocatalizadores era representativo con respecto a la fotólisis, una prueba de prueba t de Student ($\alpha=0.05$) fue realizada. El análisis de distribución se resume en la Tabla 5 y revela que el porcentaje de eliminación logrado durante las pruebas fotocatalíticas por las estructuras TiO₂/T y TiO₂/M fue estadísticamente significativo. Por lo tanto, estos dos tipos de estructuras, seleccionadas como las mejores, pueden ser candidatos para optimizar estos resultados iniciales en futuras investigaciones.

Tabla 5. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 50 h bajo radiación UV durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Muestra	Remoción (%)	t Student	p	k (h ⁻¹)	R ²
Fotólisis	16.10 ± 0.47			0.0036	0.99
TiO ₂ /B	16.20 ± 0.53	-0,23	0,8209	0.0039	0.99
TiO ₂ /T	19.70 ± 0.58	-18,35	<0.0001	0.0045	0,99
TiO ₂ /M	23.50 ± 1.02	-16,14	<0.0001	0.0065	0.98

*Cada punto representa el valor medio ± error estándar (n = 6).

Dado que no hay una etapa de adsorción, la disminución en la concentración de PS-NP solo resulta de procesos de fotooxidación. Conocer la cinética en la eliminación de contaminantes es clave para comprender el proceso fotocatalítico [142]. Estudios en nuestro grupo de investigación informan que la cinética de eliminación fotocatalítica de plásticos en fase acuosa sigue el modelo de pseudo primer orden ya que la degradación depende de la concentración del contaminante [90]. La siguiente ecuación define el modelo cinético de pseudo primer orden:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (6.14)$$

donde C_0 y C (mg/mL) denotan la concentración inicial de PS-NP en solución acuosa y la concentración en el tiempo t (h), respectivamente; k_{app} (h⁻¹) es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

La Figura 23 muestra el diagrama de $\ln(C/C_0)$ vs. t , donde k_{app} fue determinada por la pendiente de la línea recta. Tanto la eliminación fotocatalítica de PS-NP como la fotólisis se ajustaron al modelo cinético de primer orden. Las constantes de velocidad de se presentan de la misma forma en la Tabla 5.

Los resultados muestran que la estructura TiO₂/M tuvo la tasa de reacción más alta, lo que corrobora los hallazgos de remoción anteriores. El valor de reacción constante utilizando el fotocatalizador TiO₂/M fue 2.2 veces mayor que el obtenido con el proceso de fotólisis. Sin embargo, la tendencia de la curva cinética para la estructura TiO₂/M tiene un comportamiento menos lineal. Después de las primeras 20 h, la tasa de eliminación puede verse afectada, lo que lleva a una tendencia multilínea. Esto sugiere que podrían estar ocurriendo dos fenómenos diferentes: al inicio una alta disponibilidad de radicales \bullet OH en la superficie del material, pero después, el bloquean los sitios fotoactivos por el atrapamiento de los NPs en la estructura del fotocatalizador [104]. Con base en estas observaciones, es razonable concluir que TiO₂/M fue la mejor estructura semiconductor para la eliminación fotocatalítica de PS-NP.

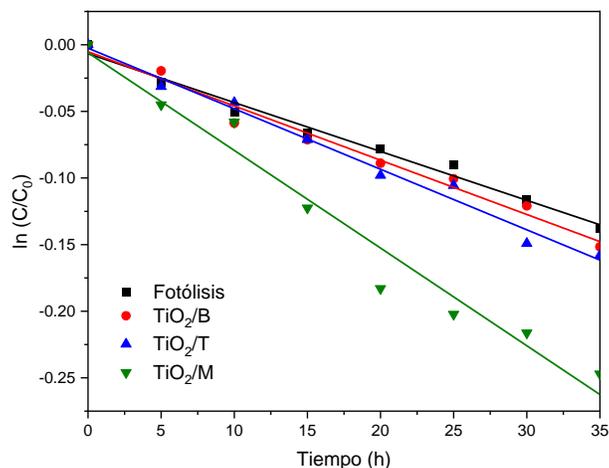


Figura 23. Curva cinética de eliminación de PS-NP ajustada al modelo de reacción de primer orden para fotólisis (PL) y tratamiento fotocatalítico de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixta).

Por otra parte, se estudió el efecto de la temperatura en la remoción de PS-NPs a 20 °C, con el propósito de mejorar los resultados de remoción, pero manteniendo

las posibles condiciones operacionales de una PTAR (Figura 24). Sin embargo, los resultados revelaron que la eliminación de PS-NPs a 20 °C tiene un comportamiento similar a la remoción a 30 °C. Además, el análisis estadístico (Prueba t de Student; Tabla 6) comprobó que no significancia entre los resultados, lo que indica que la temperatura en el rango evaluado no es un factor crítico.

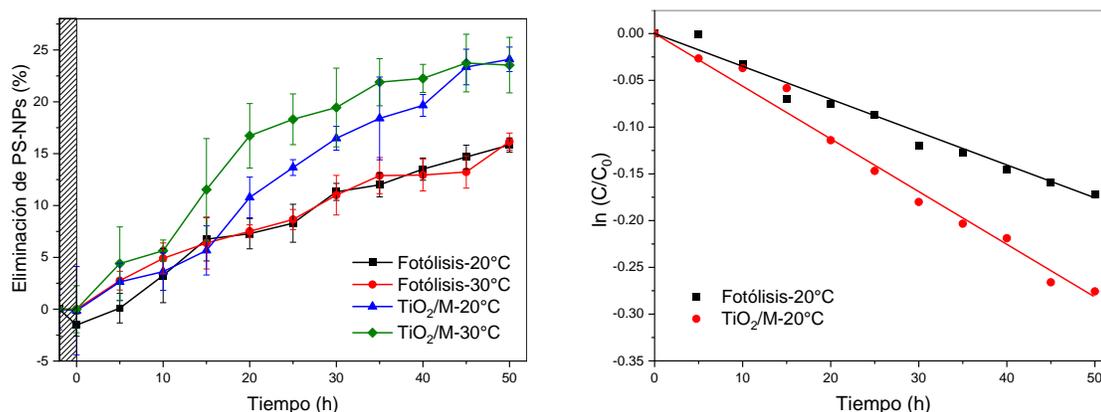


Figura 24. a) Tendencia y b) Curva cinética de la eliminación de PS-NPs durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO_2/M a 20°C y 30°C.

Tabla 6. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 50 h bajo radiación UV durante la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO_2/M a 20°C y 30°C.

Muestra	Remoción (%)	t Student	p	k (h ⁻¹)	R ²
PL-20 °C	15.8 ± 0.6	-1,96794	0,077	0.0037	0.99
TiO ₂ /M-20 °C	24.1 ± 1.1	1,205798	0,255	0.0056	0.99

*Cada punto representa el valor medio ± error estándar (n = 6).

Adicionalmente, se realizó un análisis con ATR-FTIR para evaluar la oxidación relativa en la superficie del PS-NP después de la fotodegradación (Figura 25). La comparación de los espectros obtenidos antes y después de la irradiación UV permitió identificar la presencia de la banda a 1710 cm⁻¹ relacionada con el grupo carbonilo [143]. La identificación de dicha banda permitió estimar el nivel de oxidación química que resulta de la degradación del polímero mediante el cálculo del índice carbonilo [144].

El índice de carbonilo (CI) se determinó con base en la relación de absorbancia entre el grupo carbonilo a 1710 cm⁻¹ y una banda de referencia a 1380 cm⁻¹ (Tabla 7) [145]. Se observó una diferencia significativa para todas las pruebas de fotodegradación con respecto al CI inicial del PS-NP, incluyendo el tratamiento de

fotólisis. La estructura TiO₂/M tuvo el índice de carbonilo más alto (0.2755), aunque los otros fotocatalizadores presentaron valores muy cercanos. Estos resultados confirman la rotura de las cadenas de polímero y la formación de enlaces -C=O según lo informado por Dinoop *et al.* [94]. Por lo tanto, es posible la presencia de cetonas, aldehídos y/o ácidos carboxílicos como subproductos intermedios formados antes de la mineralización.

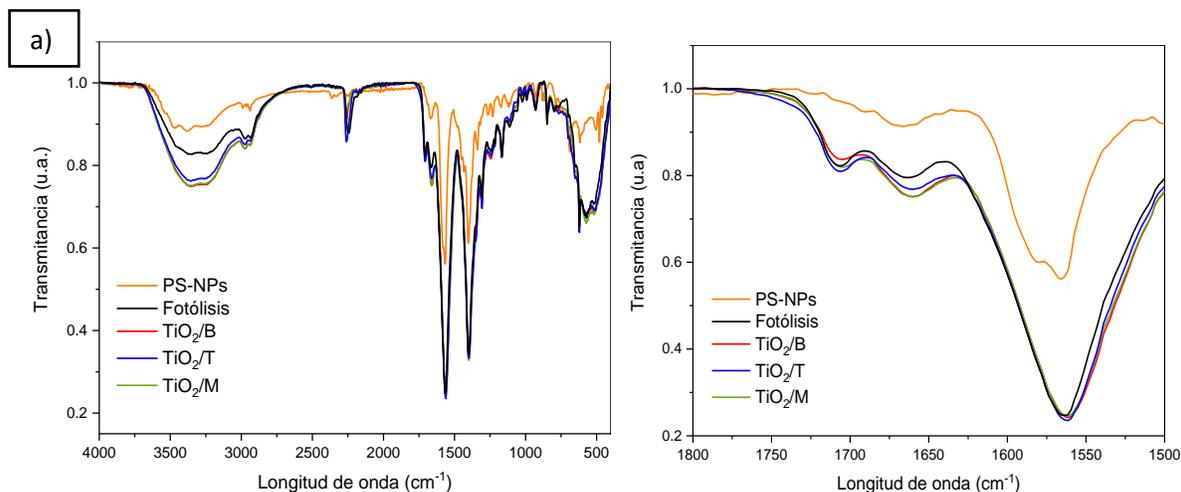


Figura 25. a) Espectros globales del análisis ATR-FTIR del PS-NPs antes y después de los procesos de fotodegradación, b) zoom de la región entre 2750-1750 cm⁻¹.

Tabla 7. Índice carbonilo (CI) para la muestra de PN-NP antes de la irradiación UV y después de los tratamientos de fotólisis y los fotocatalíticos de TiO₂ (B: barrera, T: tubular, M: mixto).

Muestra	$CI = A_{1710}/A_{1380}$
PS-NPs	0.0882
Fotólisis	0.2616
TiO ₂ /B	0.2624
TiO ₂ /T	0.2663
TiO ₂ /M	0.2755

Para confirmar la degradación de las PS-NPs se realizó un análisis de TOC después de los procesos de fotodegradación. El TOC es un indicador de la degradación del polímero, pero no está directamente relacionado con la concentración de PS-NPs.

La Figura 26 muestra una disminución en el valor de TOC después de 50 h de irradiación. Esto indica que los productos intermedios con los grupos funcionales carbonilo fueron mineralizados a CO_2 y H_2O . Sin embargo, la mineralización en TiO_2/B fue menor y prácticamente igual que durante la fotólisis, alcanzando el valor de 1.7%. Estos resultados confirman que la estructura barrera no mejora la degradación del polímero y la disminución del TOC se debe a la exposición de luz UV. La variación en la concentración de TOC fue mucho mayor para la estructura TiO_2/M , cuyo valor disminuyó en un 12.7%. La tendencia de los datos obtenidos en este análisis fue similar a la observada en los resultados de remoción fotocatalítica y los valores calculados del CI.

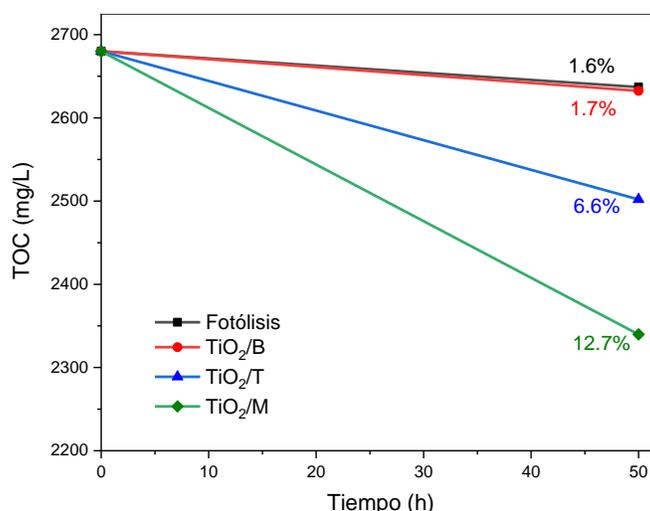


Figura 26. Análisis de carbono orgánico total (TOC) después de irradiación UV para la fotólisis y los tratamientos fotocatalíticos de TiO_2 (B: barrera, T: tubular, M: estructura mixta).

Con el propósito de identificar los productos intermedios de reacción se realizó un análisis por cromatografía de gases acoplado a masas (GC/MS) para la fotocatalisis de PS-NPs usando TiO_2/M (Figura 27). Las asignaciones de estructura para los productos intermedios se obtuvieron a partir de sus respectivos patrones de fragmentación para un tiempo de retención específico. Se detectaron cuatro productos intermedios diferentes (Tabla 8). Un intermedio, correspondió a la escisión de la cadena polimérica y la formación de un grupo carbonilo (2-Butanona, 3,3-dimetil). Otro intermedio probablemente se formó por la ruptura del anillo aromático (2-[3-Metilbuta-1,3-dienil] ciclohexanona), y los demás pueden ser el resultado de la unión y entrecruzamiento de las cadenas cíclicas. Eventualmente,

todos estos compuestos podrían convertirse completamente en CO₂ y H₂O al prolongar el tiempo de reacción.

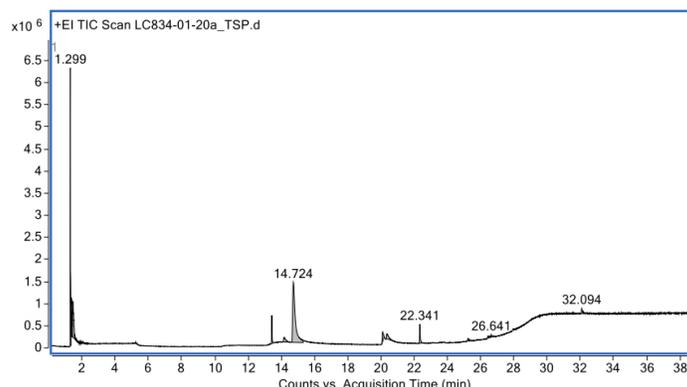
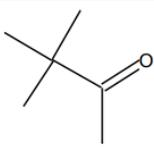
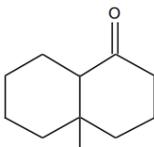
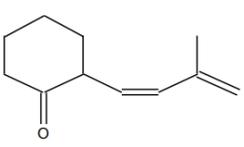
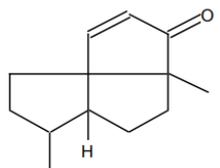


Figura 27. Espectros de GC/MS de degradación de PS-NP utilizando el fotocatalizador TiO₂/M bajo irradiación UV.

Tabla 8. Productos intermedios identificados por GC/MS en el proceso de fotocatalisis utilizando TiO₂/M.

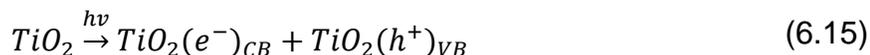
Compuesto	Estructura	Tiempo de retención
2-Butanona, 3,3-dimetil		3.2 min
1[2H]-naftalenona, octahidro-4a-metil-, trans		13.4 min
2-(3-Metilbuta-1,3-dienil) ciclohexanona		14.7 min
triciclo[6.3.0.0(1,5)]undec-2-en-4-ona, 5,9-dimetil		20.0 min

Recientemente, Tian *et al.* propusieron una ruta de fotodegradación de PS-NPs bajo irradiación UV, sugiriendo mecanismos diferentes para las matrices en aire y en agua [91]. El mecanismo se dilucidó mediante el seguimiento de PS-NPs marcadas radiactivamente con ¹⁴C, lo que permitió la adquisición de información cuantitativa

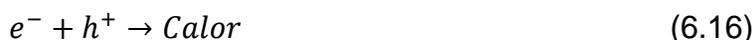
sobre los productos de degradación, los cambios en las propiedades de la superficie y la variación en el peso molecular de la cadena del polímero. Por otra parte, Dinoop *et al.* estudiaron la degradación fotocatalítica de PS brindando información complementaria sobre el mecanismo de fotodegradación con fotocatalizadores de TiO₂ [94].

Aunque el mecanismo sigue caminos aleatorios debido a las múltiples posibilidades de ruptura de enlaces y recombinación de átomos, el proceso fotocatalítico se desencadena cuando el fotocatalizador de TiO₂ se irradia con suficiente energía para provocar el flujo de e⁻ desde la BV a la BC, generando un h⁺ en la banda de valencia (reacción 6.15). Posteriormente los e⁻/h⁺ fotogenerados reaccionan con las moléculas absorbidas en la superficie del TiO₂ para producir los radicales •OH y •O₂⁻, que son las ROS más importantes para la degradación de los polímeros (reacciones 6.17-6.20). Los radicales •OH son los responsables de iniciar el proceso de degradación atacando las cadenas de PS. Esta reacción puede generar radicales centrados en carbono que se extienden por toda la matriz polimérica (reacciones 6.21-6.22) [146]. Consecuentemente, estos radicales se pueden transformar en radicales peróxido en presencia de O₂ que en un medio acuoso dan lugar a hidroperóxidos (reacciones 6.23-6.26) [91,147]. La descomposición por irradiación UV provoca la escisión de la cadena para formar productos intermedios como compuestos de grupos carbonilo (reacciones 6.27-6.29) [94]. Finalmente, estos productos intermedios pueden continuar el proceso de oxidación fotocatalítica hasta la mineralización en CO₂ y H₂O (reacción 6.30).

Activación:



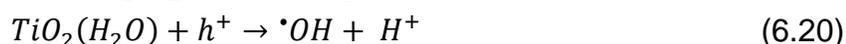
Recombinación:



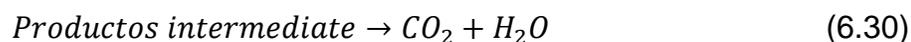
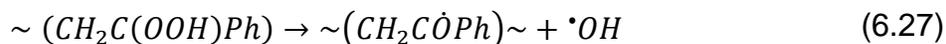
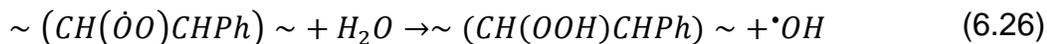
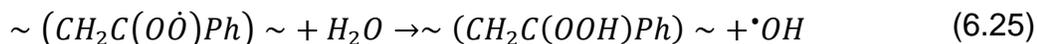
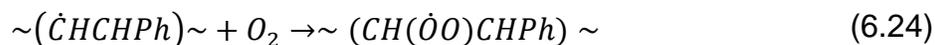
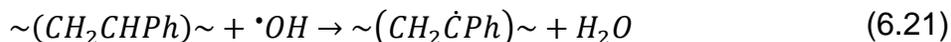
Adsorción:



Formación de radicales:



Fotodegradación de PS-NPs:



Además, los fotones pueden ser absorbidos no solo por el semiconductor para desencadenar reacciones fotocatalíticas, sino también por el PS, creando estados excitados que luego generan escisiones, reticulaciones y oxidación en el polímero [137,148]. Además, Zan *et al.* [149] informaron que los anillos de benceno se oxidan a aldehídos, que pueden mineralizarse a CO₂ y H₂O con la ayuda de ROS. Como es evidente a partir de los resultados de TOC, la etapa final de mineralización se puede lograr en la degradación de PS-NP utilizando capas anódicas de TiO₂, aunque no es completa. Además, la formación de radicales libres durante la fotocatalisis puede promover la generación de diferentes productos intermedios que luego reaccionan con el oxígeno molecular y conducen a compuestos de bajo peso molecular, como lo verifica el análisis GC/MS.

Los resultados para la estructura TiO₂/M confirman la actividad fotocatalítica superior de esta estructura, con respecto a los otros fotocatalizadores estudiados. Sin embargo, su eficiencia podría mejorarse modificando los parámetros operacionales como el pH, la temperatura y la intensidad de la luz durante el proceso fotocatalítico [92].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Foto(electro)catálisis en presencia de luz visible

7.1. Electrodeposición de Ni y Cu.

La técnica de electrodeposición fue empleada para incorporar los metales de transición en la estructura TiO_2/M . Esta técnica permite que los iones metálicos disueltos en el electrolito se adhieran sobre la superficie del electrodo de trabajo ocasionado por un estímulo externo. Se emplearon soluciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en diferentes concentraciones (0.5, 1.0, y 10 mM) y se desarrolló la metodología descrita en la sesión 5.5. Los fotocatalizadores resultantes se caracterizaron mediante cronoamperometría con el objetivo de analizar su fotorespuesta a la irradiación de luz visible (Figura 28).

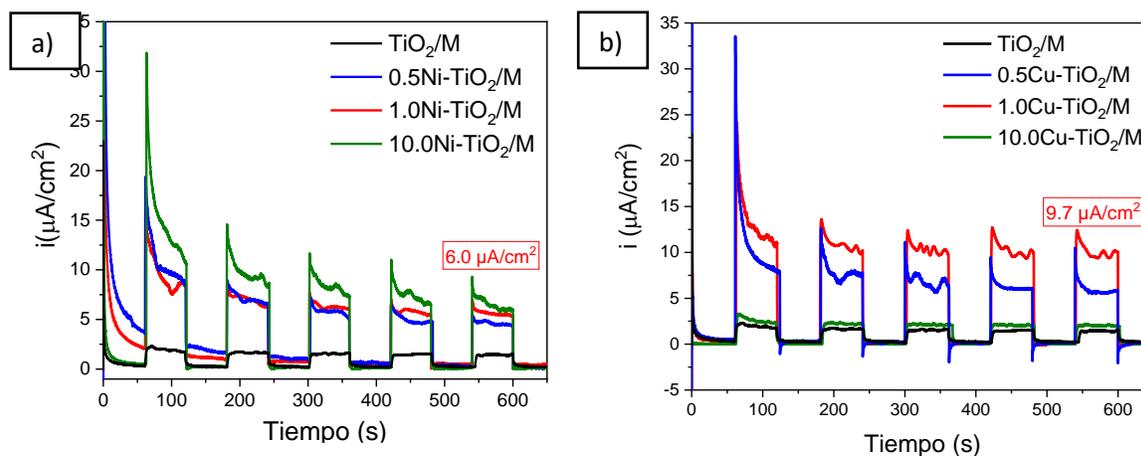
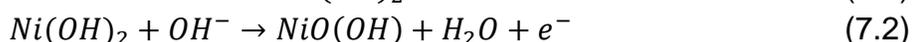
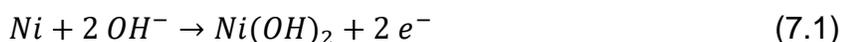


Figura 28. Cronoamperometría del TiO_2/M modificado con a) Ni y b) Cu en diferentes concentraciones.

En estas figuras se puede observar una pequeña actividad fotocatalítica de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el rango visible para la estructura de TiO_2/M . Lo anterior puede atribuirse a la incorporación de especies de flúor y carbono durante el anodizado o tratamiento térmico que favorecen la formación de vacantes de oxígeno en la superficie [150]. Sin embargo, los materiales que fueron modificados con Ni (Figura 28a) y Cu (Figura 28b) demostrando un aumento generalizado de la fotocorriente.

Particularmente, en la Figura 28a se observa que la densidad de fotocorriente para todos los tratamientos de electrodeposición con Ni tienden a estabilizarse en un valor de $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, el cual resulta ser 3 veces mayor a la del TiO_2/M puro. Este aumento significa una mayor cantidad de pares e^-/h^+ que se difundieron hacia la interfase semiconductor/electrolito, evitando una recombinación entre ellos. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia del Ni con diferentes valencias (Ni^{2+} y Ni^{3+}), las cuales actúan como sitios de captura de electrones y ralentizan el proceso de recombinación [151].

Sin embargo, Díaz-Real *et al.* quienes emplearon la técnica de voltamperometría cíclica para la electrosíntesis de Ni sobre nanotubos de TiO_2 anodizado, afirman que a medida que el fotocatalizador es expuesto a irradiación, la producción de especies activas de NiOOH puede tener lugar por la interacción entre los h^+ fotogenerados en el TiO_2 y el OH^- presente en el electrolito (reacciones 7.1, 7.2) [81].

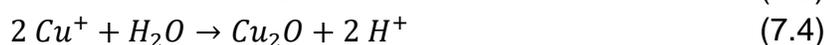


Dado que la formación de NiOOH puede ser estable y activo solo en condiciones alcalinas fuertes de $\text{pH} \sim 14$ [152], su posible formación podría ser la razón por la cual, emplear altas concentraciones del precursor de Ni no garantizar una mejora en la respuesta fotocatalítica. Sumando a lo anterior, la Figura 28a muestra que la estabilidad en el tiempo de la fotorrespuesta se obtiene cuando el tratamiento de electrodeposición se optimiza usando una concentración inicial de 1.0 mM de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Por otra parte, la Figura 28b muestra una clara tendencia de la fotorrespuesta en el $\text{Cu-TiO}_2/\text{M}$ con respecto a la variación en la concentración inicial del precursor de Cu. Cuando la concentración de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aumento en el electrolito de 0.5 a 1.0 mM, la fotorrespuesta de los fotocatalizadores mejoró de 7.0 a $9.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sin embargo, cuando la concentración inicial se incrementó a 10 mM, la densidad de fotocorriente disminuyó a $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Esta misma tendencia fue observada por Li *et al.* quienes electrodepositaron nanopartículas de Cu_2O sobre TiO_2 usando diferentes tiempos de deposición (5 -

45 min). Los autores encontrando que, bajo irradiación de luz visible, la densidad de la fotocorriente incrementaba con el aumento del tiempo de deposición entre 5 y 30 min, pero luego disminuía al aumentar el tiempo a 45 min. Esta disminución en la fotorespuesta era causada por una aglomeración del Cu₂O en la superficie del TiO₂, lo que generaba una desventaja en el transporte de los portadores fotogenerados [153]. Una situación análoga podría estar ocurriendo cuando se modifica la estructura de TiO₂/M con 10.0 mM de Cu(NO₃)₂. La deposición de especies de Cu en este caso podría ser mayor y representar una desventaja para la interacción de la luz y la generación del par e⁻/h⁺. Así mismo, Ding *et al.* propone que en el proceso de deposición electrolítica de Cu las siguientes reacciones tienen lugar [85]:



Los anteriores trabajos indican que los metales de transición pueden estar formando compuestos más completos y no solo estar depositados como nanopartículas. Además, la concentración de 0.1 mM fue seleccionada como la indicada para realizar los tratamientos de electrodeposición de Ni y Cu en los fotocatalizadores de TiO₂/M.

7.2. Caracterización de fotocatalizadores de TiO₂

En cuanto a la morfología de los fotocatalizadores de TiO₂/M modificados y la distribución de Ni y Cu en su estructura, la Figura 29 muestra los resultados de SEM y la Tabla 9 contiene la composición semicuantitativa, detectada por EDS.

Se puede observar claramente en la Figura 29a y 29c que después del proceso de electrodeposición los fotocatalizadores conservaron su estructura mixta con la formación de una capa nanotubular en la parte inferior y una capa de nanograss en la parte superior. Así mismo, se revela que los depósitos de Ni (Figura 29b) y Cu (Figura 29d) se ubican preferencialmente en la capa del nanograss por ser la estructura externa. Además, las nanopartículas depositadas de Cu presentan una mejor distribución sobre la superficie del TiO₂/M y un tamaño de partícula superior que los depósitos de Ni (cerca de 50 nm y 40 nm, respectivamente), lo cual podría justificar la mayor densidad de fotocorriente observada en la Figura 28b.

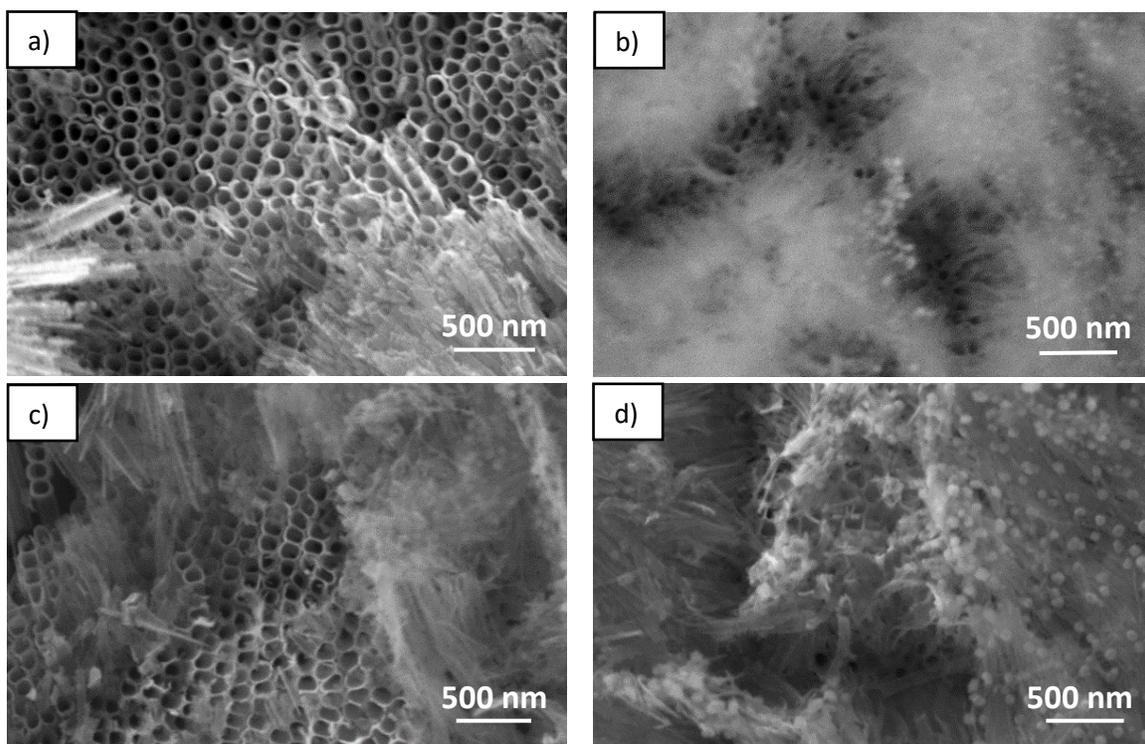


Figura 29. Imágenes SEM de los fotocatalizadores de Ni-TiO₂/M (a,b) y Cu-TiO₂/M (c,d).

Por otra parte, la distribución de los elementos se analizó en las dos capas que conforman la estructuras del TiO₂/M: capa nanotubular y capa nanograin. La composición elemental de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M en la zona nanotubular exhibió una tendencia similar ya que los porcentajes de Ti, O y F fueron mayores en esta capa, comparada con la zona del nanograin. Esto indica la formación primordial de TiO₂, Ti(OH)₄, TiF₆²⁻ y TiF₄, como se discutió en la sesión 6.1. Por otra parte, la concentración de C, P, Ni y Cu fueron superiores en la capa del nanograin. En comparación con la estructura nanotubular, los porcentajes atómicos de Cu aumentaron de 0.33 a 2.78% (8 veces), mientras que en el Ni aumentaron de 0.23% a 1.24% (5 veces), lo cual concuerda con lo observado en la Figura 29.

Las propiedades ópticas de los fotocatalizadores Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M fueron analizadas mediante reflectancia difusa UV-vis (DRS) y PL (Figura 30). En la Figura 30a, se observa que la presencia de los metales de transición Ni y Cu provocó un cambio significativo en los espectros, ya que aparece una banda de absorción en el rango de longitud de onda entre 380-800 nm que la muestra pura de TiO₂/M no presenta. Cabe señalar que la absorción de la banda primaria entre 200-380 nm se debe a la absorción intrínseca de luz ultravioleta en el TiO₂/M, mientras que la nueva

banda entre 380-800 representa un aumento de la absorción en el rango de luz visible.

Tabla 9. Análisis elemental de los fotocatalizadores Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M.

Fotocatalizador	Estructura	Análisis elemental (% atm.)					
		C	O	F	P	Ti	Ni
Ni-TiO ₂ /M	Nanotubular	1.08±0.08	40.25±1.73	0.12±0.07	1.88±0.38	68.36±1.39	0.23±0.01
	Nanograss	2.83±0.30	33.54±1.53	0.00±0.00	2.35±0.24	54.69±1.41	1.24±0.02
Cu-TiO ₂ /M	Nanotubular	2.41±0.11	33.70±1.32	0.19±0.04	1.37±0.09	68.86±1.41	0.33±0.02
	Nanograss	6.27±0.42	26.59±1.61	0.00±0.00	1.62±0.38	55.74±1.44	2.78±0.24

Los bordes de absorción extendidos y mejorados en la región de luz visible posiblemente se deba a los siguientes factores: i) la transferencia de carga entre el nivel de energía creado por la adición de Ni/Cu y las bandas del TiO₂ [154][155]; ii) la transición *d-d* de los e⁻ en el Ni/Cu, típico de los metales de transición por poseer sus orbitales incompletos [156][157]; iii) la segregación de semiconductores en la superficie de TiO₂ como NiO (3.5 eV), CuO (1.7 eV), Cu₂O (2.2 eV), las cuales pueden formar heterouniones [80][158][84]. Aunque los anteriores resultados evidenciaron que la actividad fotocatalítica de las capas anódicas de TiO₂/M pudo ser modificada usando Ni y Cu, se debe realizar mediciones XPS para investigar con más detalle las especies formadas.

Sin embargo, estos resultados de DRS fueron emplearon en el modelo matemático de Kubelka-Munk (ecuación 3.4) para determinar el E_g de los fotocatalizadores de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M. Puntualmente, la modificación con Cu permitió disminuir el E_g del TiO₂/M puro de 3.1 a 2.9 eV, mientras que para el fotocatalizador de Ni-TiO₂/M este valor permaneció igual.

La Figura 30b muestra los espectros de PL para los fotocatalizadores de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M. Los picos de emisión visibles a 592 y 610 nm se deben al e⁻ atrapado en las vacantes de oxígeno [159]. Además, los iones metálicos pueden liberar algunos e⁻ en la matriz del TiO₂, causando un aumento en la intensidad de PL, debido a un efecto conocido como fenómeno plasmónico en la superficie [160].

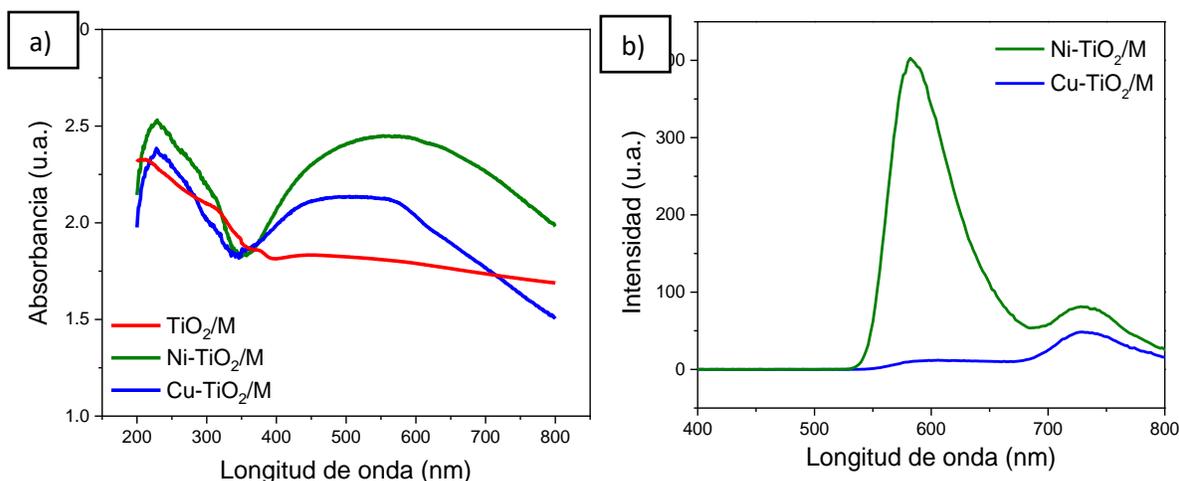


Figura 30. a) Espectros de absorción UV-vis y b) fotoluminiscencia de las capas anódicas de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M.

Dado que la emisión de PL es el resultado de la recombinación de e^-/h^+ excitados, cuanto menor sea la intensidad, menor será la tasa de recombinación. Por lo tanto, el Cu-TiO₂/M demostró tener una mejor eficiencia que Ni-TiO₂/M para inhibir dicha recombinación no deseada. Lamouchi *et al.* afirman que la formación de nanopartículas de Ni puede conducir a recombinaciones de superficies plasmónicas mayores, comparado con la presencia del metal en su forma catiónica [160]. Por lo tanto, es posible que la modificación con Ni este ocasionando mayores vacancias de oxígeno y un mayor efecto plasmónico que el Cu.

7.3. Fotocatálisis de PS-NPs en luz visible

Los semiconductores modificados se emplearon en pruebas de foto(electro)catalíticas bajo irradiación de luz visible para la remoción de PS-NPs usando el mismo sistema descrito en la sección 5.4.

Antes de las pruebas, fue necesario investigar el efecto del voltaje de celda aplicado en el rendimiento fotoelectrocatalítico de los materiales. La definición del voltaje de la celda tiene dos efectos principales en la fotoelectrocatalisis: i) disminuir la recombinación del par e^-/h^+ en el proceso de fotocatalisis para mejorar la eficiencia de la degradación de contaminantes y, ii) conducir la oxidación electroquímica directa o indirecta de sustancias orgánicas [161]. Por lo tanto, la Figura 31 muestra la caracterización cronoamperométrica del Ni-TiO₂/M (Figura 31a) y Cu-TiO₂/M

(Figura 31b) en condiciones de luz y oscuridad con barridos de potenciales desde 0 a 0.6 V.

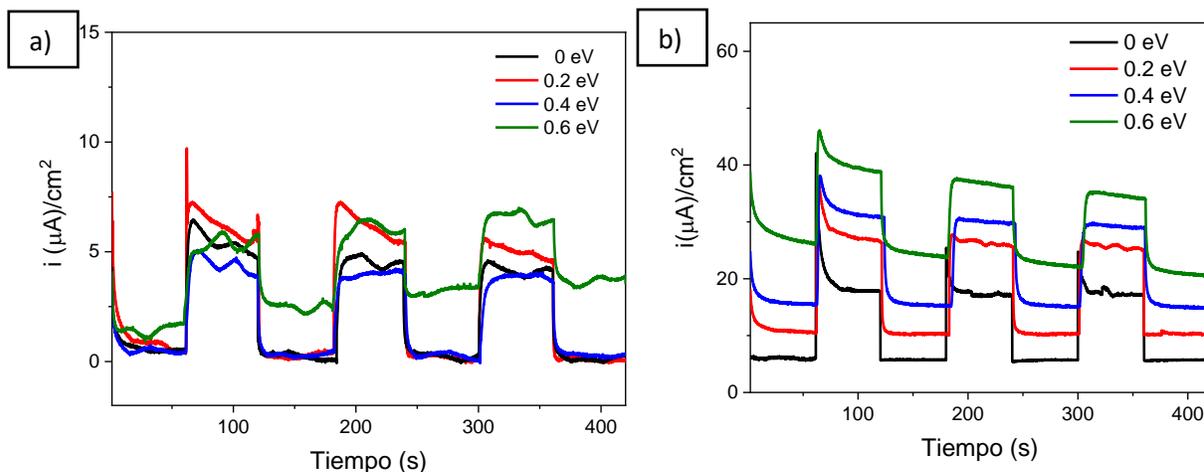


Figura 31. Cronoamperometría para las estructuras de a) Ni-TiO₂/M y b) Cu-TiO₂/M aplicando potenciales de 0, 0.2, 0.4, 0.6 V.

Cabe mencionar que al aplicar un potencial el sistema se polariza y la i en los ciclos de oscuridad son mayores cuando mayor es voltaje de celda (Figura 10). Sin embargo, esto no significa que el material presente un mejor rendimiento fotoelectrocatalítico. En este caso, se debe analizar la densidad de fotorespuesta neta (Δi) para cada valor de potencial, y asegurar la contribución tanto de los fenómenos fotocatalíticos (asistidos por luz) como de los fenómenos electrocatalíticos (electrólisis). La Δi se determinó por la diferencia entre la corriente alcanzada en el periodo de luz y el periodo de oscuridad ($\Delta i = i_{on} - i_{off}$). De esta manera, la Tabla 10 resumen los valores de densidad de fotocorriente neta.

Tabla 10. Cronoamperometría para las estructuras de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M aplicando potenciales de 0, 0.2, 0.4 y 0.6 eV.

Δi ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Voltaje (V)			
	0	0.2	0.4	0.6
Ni-TiO₂/M	5.84	6.16	4.08	3.35
Cu-TiO₂/M	11.74	16.61	14.87	12.32

Estos resultados indicaron que un voltaje de celda de 0.2 V era óptimo para aumentar la carga superficial positiva del fotoánodo y favorecer la transferencia de e^- tanto en el Ni-TiO₂/M como en el Cu-TiO₂/M.

Por lo tanto, se continuo con la evaluación de la capacidad del TiO_2/M puro y modificado con Ni/Cu para la remoción de PS-NPs usando los procesos de fotocatalisis (PC), electrocatalisis (EC) y fotoelectrocatalisis (PEC). Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 32 y los porcentajes de remoción se resumen en la Tabla 11. Conceptualmente, la PEC tiene ventajas al combinar los procesos de PC y EC, aunque no siempre esto coincide en un resultado sinérgico para la oxidación de contaminantes orgánicos.

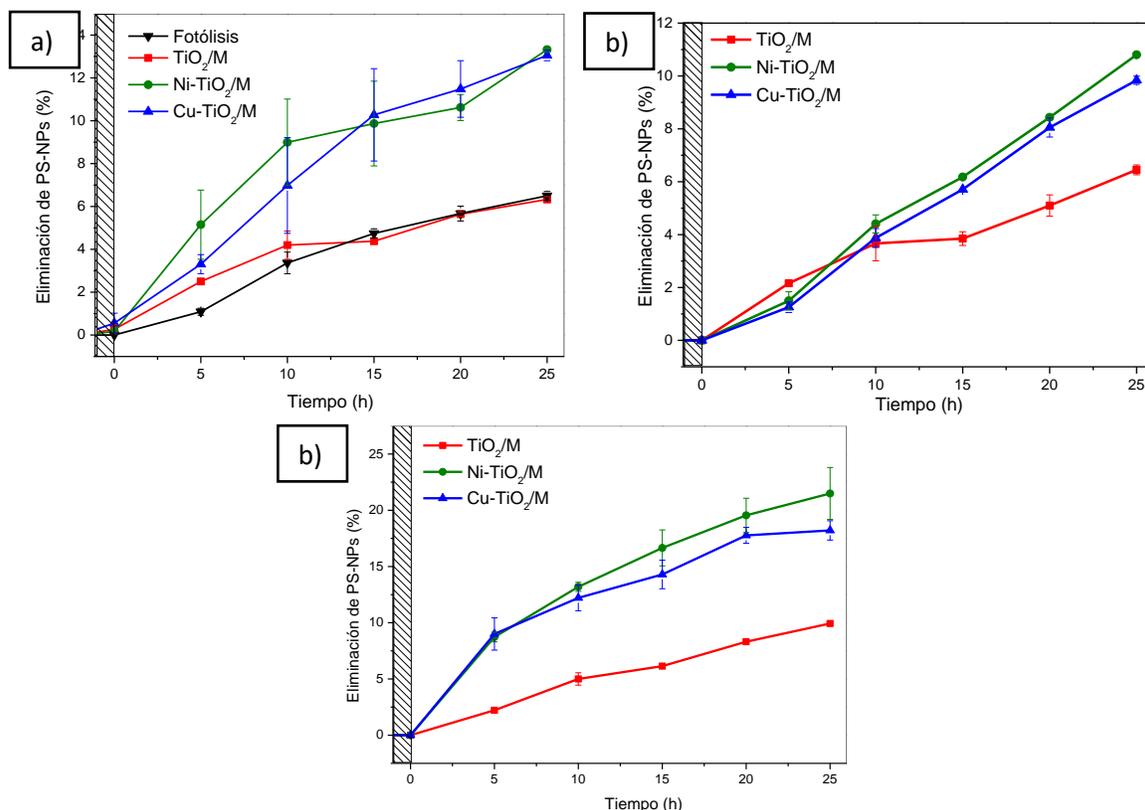


Figura 32. Etapa de adsorción (▨) y eliminación de PS-NPs durante la a) fotocatalisis, b) electrocatalisis y c) fotoelectrocatalisis de Ni- TiO_2/M y Cu- TiO_2/M .

Como se muestra en la Figura 32a, el proceso de fotolisis logró disminuir la concentración de NPs un 6.26%. Esto se debe a la degradación natural del polímero, la cual ha sido comprobado por varios autores utilizando una fuente de irradiación solar [162][163]. Así mismo, una tasa de remoción para el TiO_2/M sin modificar fue equivalente a la fotocatalisis. Como era de esperarse, la baja actividad fotocatalítica de la fase anatasa en luz visible y su ancho band gap no permite una remoción significativa de PS-NPs. Por otra parte, los fotocatalizadores modificados Ni- TiO_2/M y Cu TiO_2/M alcanzaron un porcentaje de remoción del 13.3% y 13.0%,

respectivamente. Esto significa que los semiconductores modificados prácticamente duplican la tasa de remoción de PS-NPs en PC.

Tabla 11. Porcentaje de eliminación de PS-NPs después de 25 h bajo radiación visible durante la PC, EC y PEC de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M.

	PC-UV	PC-Vis	EC-Vis	PEC-Vis
Fotólisis	8.65 ± 0.39	6.26 ± 0.20	-----	-----
TiO₂/M	18.31 ± 0.99	6.33 ± 0.14	6.45 ± 0.19	9.93 ± 0.06
Ni-TiO₂/M	-----	13.32 ± 0.10	9.54 ± 0.26	21.49 ± 2.31
Cu-TiO₂/M	-----	13.05 ± 0.25	9.84 ± 0.15	18.21 ± 0.86

*Cada punto representa el valor medio ± error estándar (n = 6).

En cuando a los ensayos EC, se observa en la Figura 32b la misma tendencia que para PC, donde los materiales modificados presentaron tasas de remoción equivalente entre ellas, pero superiores al TiO₂/M puro. En este caso, los porcentajes de remoción para el Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M fueron de 9.54% y 9.84%, respectivamente. Además, era de esperarse que la remoción en EC sea menor comparada con PC, ya que el fotocatalizador es un semiconductor que necesita de energía adicional para ser activado.

De igual manera se evaluó la significancia de los resultados de EC usando la prueba t de Student ($\alpha=0.05$). Desafortunadamente, ninguno de los valores encontrados para *p* indicó relevancia entre los materiales. Los resultados de las pruebas estadísticas se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12. Prueba estadística de significancia (*t* Student)

Comparación	PC	EC	PEC
	$p < 0.0001$		
Ni-TiO ₂ /M Vs. TiO ₂	0.023	0.025	0.0194
Cu-TiO ₂ /M Vs. TiO ₂	0.0055	0.0054	0.0054
Ni-TiO ₂ /M Vs. Cu-TiO ₂ /M	0.271	0.293	0.2006

*Cada punto representa el valor medio ± error estándar (n = 6).

Finalmente, el proceso PEC que busca un efecto sinérgico de la PC y la EC alcanzó porcentajes de remoción de 21.49% y 18.21% al usar los fotocatalizadores de Ni-TiO₂/M y Cu-TiO₂/M, respectivamente. Estos resultados indican que la tasa de remoción en PEC mejora un 61.3% al usar el fotocatalizador de Ni-TiO₂/M y un 39.5% en Cu-TiO₂/M con respecto a la PC clásica.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

En esta investigación se han desarrollado diferentes fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 mediante anodizado, los cuales han sido evaluados en la degradación foto(electro)catalítica de PS-NPs presentes en medios acuosos.

Con respecto a la obtención de los semiconductores, se propuso el uso de tres estructuras de TiO_2 diferentes (barrera, nanotubular y mixta) con el objetivo de estudiar la influencia de la morfología en la tasa de remoción. De la comparación de estas 3 estructuras, se concluye que:

- El rendimiento fotocatalítico en luz UV y las propiedades ópticas de los diferentes semiconductores dependen de la morfología del material.
- La nanoestructura tipo barrera (TiO_2/B) demostró una ineficiencia en la transferencia de carga y unas propiedades ópticas desfavorables para los procesos fotocatalíticos. El porcentaje de remoción del contaminante usando esta estructura fue cercano al 16.2% y equivalente al valor obtenido en la fotólisis por UV.
- La presencia de estructuras nanotubulares en los fotocatalizadores (TiO_2/T y TiO_2/M) permite una vía rápida para el transporte de carga, lo cual se traduce en una mejor separación del par e^-/h^+ , menores intensidades de fotoluminiscencia y band gap, comparado con la estructura TiO_2/B .
- La flexión o colapso de los nanotubos en la estructura TiO_2/M por tiempos de anodizado largos, lejos de ser una desventaja, favoreció la formación de una segunda estructura, la cual permitió obtener la mayor la tasa de remoción de PS-NPs (23.5%) en UV, no solo por la buena transferencia sino también por

una mayor interacción entre la estructura del semiconductor con los fotones y las partículas nanoplásticas.

- Los espectros FTIR revelaron la formación de grupos carbonilos como indicador de la oxidación y escisión de la cadena polimérica en todos los semiconductores. Sin embargo, el análisis TOC permitió seleccionar al fotocatalizador de TiO_2/M como el más indicado para la modificación superficial, ya que logró la mayor tasa de mineralización del polímero al disminuir su valor hasta un 12.7%.

Por otra parte, la modificación del TiO_2/M con níquel y cobre permitió mejorar las propiedades fotocatalíticas del material para ser más activo en presencia de luz visible. De esta mejora se puede concluir que:

- La electrodeposición de Ni y Cu en TiO_2/M ocurre preferentemente en la estructura del nanograss, donde la relación de su concentración con respecto a la estructura nanotubular fue de 5:1 y 8:1, respectivamente. Dicha relación mayor en Cu- TiO_2/M se vio reflejada en los resultados de SEM, DRS y cronoamperometría.
- El análisis de la fotorespuesta en los semiconductores de TiO_2 modificados con Ni y Cu permitió establecer que 0.2 V debía ser la polarización aplicada al sistema para observar una contribución tanto de los fenómenos fotocatalíticos como de los fenómenos electrocatalíticos.
- El empleo de los fotocatalizadores modificados de TiO_2/M en PEC permitió aumentar la tasa de remoción de PS-NPs entre un ~40-61% con respecto a la PC, como consecuencia de la sinergia con la EC. En cuanto a los procesos individuales de PC y EC se observa un comportamiento similar entre los fotocatalizadores de Ni- TiO_2/M y Cu- TiO_2/M , los cuales no resultaron ser significativos comparados con el TiO_2/M puro.

BIBLIOGRAFÍA

1. Colmenares, J.C.; Xu, Y.-J. *Heterogeneous Photocatalysis From Fundamentals to Green Applications*; Springer: New York, 2016; ISBN 978-3-662-48717-4.
2. Ukaogo, P.O.; Ewuzie, U.; Onwuka, C. V. *Environmental Pollution: Causes, Effects, and the Remedies*; INC, 2020; ISBN 9780128190012.
3. Rathi, B.S.; Kumar, P.S.; Show, P.L. A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research. *J Hazard Mater* **2021**, *409*, 124413, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124413.
4. ONU Programa de Las Naciones Unidas Para El Desarrollo Sostenible. *Objetivos de Desarrollo Sostenible. Agenda 2030*; 2015;
5. Bratovcic A. Degradation of Micro- and Nano-Plastics by Photocatalytic Methods. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Applications* **2019**, *3*, 1–9, doi:10.18875/2577-7920.3.304.
6. Kale, S.K.; Deshmukh, A.G.; Dudhare, M.S.; Patil, V.B. Microbial Degradation of Plastic: A Review Swapnil. *J Biochem Technol* **2015**, *6*, 952–961.
7. Bonanno, G.; Orlando-Bonaca, M. Marine Plastics: What Risks and Policies Exist for Seagrass Ecosystems in the Plasticene? *Mar Pollut Bull* **2020**, *158*, 111425, doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111425.
8. Jambeck, J.R.; Ji, Q.; Zhang, Y.-G.; Liu, D.; Grossnickle, D.M.; Luo, Z.-X. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science (1979)* **2015**, *347*, 764–768, doi:10.1126/science.1260352 Dumping.
9. Alvarez-Zeferino, J.C.; Ojeda-Benítez, S.; Cruz-Salas, A.A.; Martínez-Salvador, C.; Vázquez-Morillas, A. Microplastics in Mexican Beaches. *Resour Conserv Recycl* **2020**, *155*, 104633, doi:10.1016/j.resconrec.2019.104633.
10. Savoldelli, J.; Tomback, D.; Savoldelli, H. Breaking down Polystyrene through the Application of a Two-Step Thermal Degradation and Bacterial Method to Produce Usable Byproducts. *Waste Management* **2017**, *60*, 123–126, doi:10.1016/j.wasman.2016.04.017.
11. da Costa, J.P.; Santos, P.S.M.; Duarte, A.C.; Rocha-Santos, T. (Nano)Plastics in the Environment - Sources, Fates and Effects. *Science of the Total Environment* **2016**, *566–567*, 15–26, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.041.
12. Andrady, A.L. Microplastics in the Marine Environment. *Mar Pollut Bull* **2011**, *62*, 1596–1605, doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030.
13. Mattsson, K.; Jovic, S.; Doverbratt, I.; Hansson, L.A. *Nanoplastics in the Aquatic Environment*; Elsevier Inc., 2018; ISBN 9780128137475.

14. Enfrin, M.; Lee, J.; Gibert, Y.; Basheer, F.; Kong, L.; Dumée, L.F. Release of Hazardous Nanoplastic Contaminants Due to Microplastics Fragmentation under Shear Stress Forces. *J Hazard Mater* **2020**, *384*, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121393.
15. González-Pleiter, M.; Tamayo-Belda, M.; Pulido-Reyes, G.; Amariei, G.; Leganés, F.; Rosal, R.; Fernández-Piñas, F. Secondary Nanoplastics Released from a Biodegradable Microplastic Severely Impact Freshwater Environments. *Environ Sci Nano* **2019**, *6*, 1382–1392, doi:10.1039/c8en01427b.
16. Bergami, E.; Krupinski Emerenciano, A.; González-Aravena, M.; Cárdenas, C.A.; Hernández, P.; Silva, J.R.M.C.; Corsi, I. Polystyrene Nanoparticles Affect the Innate Immune System of the Antarctic Sea Urchin *Sterechinus Neumayeri*. *Polar Biol* **2019**, *42*, 743–757, doi:10.1007/s00300-019-02468-6.
17. Brandts, I.; Teles, M.; Tvarijonaviciute, A.; Pereira, M.L.; Martins, M.A.; Tort, L.; Oliveira, M. Effects of Polymethylmethacrylate Nanoplastics on *Dicentrarchus Labrax*. *Genomics* **2018**, *110*, 435–441, doi:10.1016/j.ygeno.2018.10.006.
18. Sökmen, T.Ö.; Sulukan, E.; Türkoğlu, M.; Baran, A.; Özkaraca, M.; Ceyhun, S.B. Polystyrene Nanoplastics (20 Nm) Are Able to Bioaccumulate and Cause Oxidative DNA Damages in the Brain Tissue of Zebrafish Embryo (*Danio Rerio*). *Neurotoxicology* **2020**, *77*, 51–59, doi:10.1016/j.neuro.2019.12.010.
19. Liu, Z.; Cai, M.; Wu, D.; Yu, P.; Jiao, Y.; Jiang, Q.; Zhao, Y. Effects of Nanoplastics at Predicted Environmental Concentration on *Daphnia Pulex* after Exposure through Multiple Generations. *Environmental Pollution* **2020**, *256*, 113506, doi:10.1016/j.envpol.2019.113506.
20. Wang, L.; Wu, W.M.; Bolan, N.S.; Tsang, D.C.W.; Li, Y.; Qin, M.; Hou, D. Environmental Fate, Toxicity and Risk Management Strategies of Nanoplastics in the Environment: Current Status and Future Perspectives. *J Hazard Mater* **2021**, *401*, 123415, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123415.
21. Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Res* **2010**, *44*, 2997–3027, doi:10.1016/j.watres.2010.02.039.
22. Gautam, P.; Kumar, S.; Lokhandwala, S. Advanced Oxidation Processes for Treatment of Leachate from Hazardous Waste Landfill: A Critical Review. *J Clean Prod* **2019**, *237*, 117639, doi:10.1016/j.jclepro.2019.117639.
23. Kurian, M. Advanced Oxidation Processes and Nanomaterials -a Review. *Clean Eng Technol* **2021**, *2*, 100090, doi:10.1016/j.clet.2021.100090.
24. Braslavsky, S.E.; Braun, A.M.; Cassano, A.E.; Emeline, A. V.; Litter, M.I.; Palmisano, L.; Parmon, V.N.; Serpone, N. Glossary of Terms Used in Photocatalysis and Radiation Catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 931–1014, doi:10.1351/PAC-REC-09-09-36.
25. Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*; Springer, 2015; ISBN 9783319109985.
26. Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bissonnette, C. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*; 11th ed.; Pearson Prentice Hall: Canada, 2017; ISBN 9780132931281.

27. Housecreft, C.E.; Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*, 4th Ed.; Harlow, 2012; ISBN 978-0-273-74275-3.
28. Raymond A. Serway; John W. Jewett, Jr. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*; 9th Ed.; Cengage Learning: New York, 2018; Vol. 34; ISBN 9781133954057.
29. Rodríguez, J.; Candal, R.J.; Solís, J.; Estrada, W.; Blesa, M.A. El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones. In *Solar Safe Water*, 2005; pp. 135–155.
30. Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1–26, doi:10.1002/adma.201901997.
31. Li, M.; Lu, B.; Ke, Q.F.; Guo, Y.J.; Guo, Y.P. *Synergetic Effect between Adsorption and Photodegradation on Nanostructured TiO₂/Activated Carbon Fiber Felt Porous Composites for Toluene Removal*; Elsevier B.V., 2017; Vol. 333; ISBN 8621643219.
32. Lincho, J.; Gomes, J.; Kobylanski, M.; Bajorowicz, B.; Zaleska-Medynska, A.; Martins, R.C. TiO₂ Nanotube Catalysts for Parabens Mixture Degradation by Photocatalysis and Ozone-Based Technologies. *Process Safety and Environmental Protection* **2021**, *152*, 601–613, doi:10.1016/j.psep.2021.06.044.
33. Ma, J.; Wang, K.; Wang, C.; Chen, X.; Zhu, W.; Zhu, G.; Yao, W.; Zhu, Y. Photocatalysis-Self-Fenton System with High-Fluent Degradation and High Mineralization Ability. *Appl Catal B* **2020**, *276*, doi:10.1016/j.apcatb.2020.119150.
34. Zhao, J.; Miao, Z.; Li, C.; Zhang, Y.; Wu, L.; Cao, X.; Wang, B. Enhanced Photocatalytic Activity of BiOF_xBr_{1-x} with H₂O₂ on Degradation of P-Nitrophenol. *Optik (Stuttg)* **2021**, *241*, doi:10.1016/j.ijleo.2021.166843.
35. Garcia-Segura, S.; Brillas, E. Applied Photoelectrocatalysis on the Degradation of Organic Pollutants in Wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2017, *31*, 1–35.
36. Dagherir, R.; Drogui, P.; Robert, D. Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. *J Photochem Photobiol A Chem* **2012**, *238*, 41–52, doi:10.1016/j.jphotochem.2012.04.009.
37. Bessegato, G.G.; Guaraldo, T.T.; Zanoni, M.V.B. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. In *Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science*; InTech, 2014.
38. Ye, S.; Chen, Y.; Yao, X.; Zhang, J. Simultaneous Removal of Organic Pollutants and Heavy Metals in Wastewater by Photoelectrocatalysis: A Review. *Chemosphere* **2021**, *273*.
39. Orimolade, B.O.; Koiki, B.A.; Peleyeju, G.M.; Arotiba, O.A. Visible Light Driven Photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO₄/BiOI Anode for Water Treatment Involving Emerging Pharmaceutical Pollutants. *Electrochim Acta* **2019**, *307*, 285–292, doi:10.1016/j.electacta.2019.03.217.
40. Alulema-Pullupaxi, P.; Fernández, L.; Debut, A.; Santacruz, C.P.; Villacis, W.; Fierro, C.; Espinoza-Montero, P.J. Photoelectrocatalytic Degradation of Glyphosate on Titanium Dioxide Synthesized by Sol-Gel/Spin-Coating on Boron Doped Diamond (TiO₂/BDD) as a Photoanode. *Chemosphere* **2021**, *278*, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.130488.

41. Huda, A.; Suman, P.H.; Torquato, L.D.M.; Silva, B.F.; Handoko, C.T.; Gulo, F.; Zanoni, M.V.B.; Orlandi, M.O. Visible Light-Driven Photoelectrocatalytic Degradation of Acid Yellow 17 Using Sn₃O₄ Flower-like Thin Films Supported on Ti Substrate (Sn₃O₄/TiO₂/Ti). *J Photochem Photobiol A Chem* **2019**, *376*, 196–205, doi:10.1016/j.jphotochem.2019.01.039.
42. Ohtani, B. Design and Development of Active Titania and Related Photocatalysts. *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications* **2013**, 75–102, doi:10.1002/9783527645404.ch4.
43. Fuller, T.F.; Harb, J.N. *Electrochemical Engineering*; 1st. Ed.; Hoboken, 2018; Vol. 1; ISBN 9781119446583.
44. Lu, Q.; Yu, Y.; Ma, Q.; Chen, B.; Zhang, H. 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 1917–1933, doi:10.1002/adma.201503270.
45. Da Silva, K.I.M.; Santos, M.J.L.; Gil, M.P. Dependence of the Photodegradation Rate on the Crystalline Portion of PE Films Obtained through in Situ Polymerization in the Presence of TiO₂ Nanospheres, Nanoribbons and Microspheres. *Polym Degrad Stab* **2015**, *112*, 78–85, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.004.
46. Liang, H.C.; Li, X.Z.; Nowotny, J. Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotubes. *Solid State Phenomena* **2010**, *162*, 295–328, doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.162.295.
47. Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.; et al. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl Catal B* **2012**, *125*, 331–349, doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
48. Sharotri, N.; Sharma, D.; Sud, D. Experimental and Theoretical Investigations of Mn-N-Co-Doped TiO₂ Photocatalyst for Visible Light Induced Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Materials Research and Technology* **2019**, *8*, 3995–4009, doi:10.1016/j.jmrt.2019.07.008.
49. Li, X.Y.; Chen, L.H.; Li, Y.; Rooke, J.C.; Wang, C.; Lu, Y.; Krief, A.; Yang, X.Y.; Su, B.L. Self-Generated Hierarchically Porous Titania with High Surface Area: Photocatalytic Activity Enhancement by Macrochannel Structure. *J Colloid Interface Sci* **2012**, *368*, 128–138, doi:10.1016/j.jcis.2011.10.018.
50. Akpan, U.G.; Hameed, B.H. The Advancements in Sol-Gel Method of Doped-TiO₂ Photocatalysts. *Appl Catal A Gen* **2010**, *375*, 1–11, doi:10.1016/j.apcata.2009.12.023.
51. Sökmen, M.; Tatlıdil, I.; Breen, C.; Clegg, F.; Buruk, C.K.; Sivlim, T.; Akkan, Ş. A New Nano-TiO₂ Immobilized Biodegradable Polymer with Self-Cleaning Properties. *J Hazard Mater* **2011**, *187*, 199–205, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.020.
52. De Araujo Scharnberg, A.R.; Loreto, A.C. De; Wermuth, T.B.; Alves, A.K.; Arcaro, S.; Santos, P.A.M. Dos; Rodriguez, A.D.A.L. Porous Ceramic Supported TiO₂ Nanoparticles: Enhanced Photocatalytic Activity for Rhodamine B Degradation. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2020**, *59*, 230–238, doi:10.1016/j.bsecv.2019.12.001.

53. Guillard, C.; Lachheb, H.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Herrmann, J.M. Influence of Chemical Structure of Dyes, of PH and of Inorganic Salts on Their Photocatalytic Degradation by TiO₂ Comparison of the Efficiency of Powder and Supported TiO₂. *J Photochem Photobiol A Chem* **2003**, *158*, 27–36, doi:10.1016/S1010-6030(03)00016-9.
54. Nakata, K.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: Design and Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 169–189, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
55. Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 2904–2939, doi:10.1002/anie.201001374.
56. David, T.M.; Dev, P.R.; Wilson, P.; Sagayaraj, P.; Mathews, T. A Critical Review on the Variations in Anodization Parameters toward Microstructural Formation of TiO₂ Nanotubes. *Electrochemical Science Advances* **2022**, *2*, doi:10.1002/elsa.202100083.
57. Narges, F.F.; Tohru, S. A Novel Method for Synthesis of Titania Nanotube Powders Using Rapid Breakdown Anodization. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1967–1979, doi:10.1021/cm900410x.
58. Rani, S.; Roy, S.C.; Paulose, M.; Varghese, O.K.; Mor, G.K.; Kim, S.; Yoriya, S.; Latempa, T.J.; Grimes, C.A. Synthesis and Applications of Electrochemically Self-Assembled Titania Nanotube Arrays. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2780–2800.
59. Grimes, C.A.; Mor, G.K. *TiO₂ Nanotube Arrays*; 2009; ISBN 978-1-4419-0067-8.
60. Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W. Surface Modification of TiO₂ Photocatalyst for Environmental Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2013**, *15*, 1–20, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.
61. Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1–20, doi:10.1002/adma.201601694.
62. Chen, D.; Wang, Y. Impurity Doping: A Novel Strategy for Controllable Synthesis of Functional Lanthanide Nanomaterials. *Nanoscale* **2013**, *5*, 4621–4637, doi:10.1039/c3nr00368j.
63. Ola, O.; Maroto-Valer, M.M. Review of Material Design and Reactor Engineering on TiO₂ Photocatalysis for CO₂ Reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, *24*, 16–42, doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
64. Chen, J.; Zhou, Y.; Li, R.; Wang, X.; Chen, G.Z. Highly-Dispersed Nickel Nanoparticles Decorated Titanium Dioxide Nanotube Array for Enhanced Solar Light Absorption. *Appl Surf Sci* **2019**, *464*, 716–724, doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.091.
65. Pava-Gómez, B.; Vargas-Ramírez, X.; Díaz-Urbe, C. Physicochemical Study of Adsorption and Photodegradation Processes of Methylene Blue on Copper-Doped TiO₂ Films. *J Photochem Photobiol A Chem* **2018**, *360*, 13–25, doi:10.1016/j.jphotochem.2018.04.022.

66. Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. Multi-Phase Semicrystalline Microstructures Drive Exciton Dissociation in Neat Plastic Semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715–10722, doi:10.1039/b000000x.
67. Ruda, H.E.; Polanyi, J.C.; Yang, J.; Wu, Z.; Philipose, U.; Xu, T.; Yang, S.; Kavanagh, K.L.; Liu, J.Q.; Yang, L.; et al. Developing 1D Nanostructure Arrays for Future Nanophotonics. *Nanoscale Res Lett* **2006**, *1*, 99–119, doi:10.1007/s11671-006-9016-6.
68. Liu, G.; Wang, L.; Yang, H.G.; Cheng, H.M.; Lu, G.Q. Titania-Based Photocatalysts - Crystal Growth, Doping and Heterostructuring. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 831–843, doi:10.1039/b909930a.
69. Zwillig, V.; Aucouturier, M.; Darque-Ceretti, E. Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media. An Electrochemical Approach. *Electrochim Acta* **1999**, *45*, 921–929, doi:10.1016/S0013-4686(99)00283-2.
70. Gong, D.; Grimes, C.A.; Varghese, O.K.; Hu, W.; Singh, R.S.; Chen, Z.; Dickey, E.C. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *J Mater Res* **2001**, *16*, 3331–3334, doi:10.1557/JMR.2001.0457.
71. Macak, J.M.; Tsuchiya, H.; Taveira, L.; Aldabergerova, S.; Schmuki, P. Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 7463–7465, doi:10.1002/anie.200502781.
72. Paulose, M.; Shankar, K.; Yoriya, S.; Prakasam, H.E.; Varghese, O.K.; Mor, G.K.; Latempa, T.A.; Fitzgerald, A.; Grimes, C.A. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 Mm in Length. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 16179–16184, doi:10.1021/jp064020k.
73. Albu, S.P.; Kim, D.; Schmuki, P. Growth of Aligned TiO₂ Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace. *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47*, 1916–1919, doi:10.1002/anie.200704144.
74. Mohajernia, S.; Mazare, A.; Gongadze, E.; Kralj-Iglič, V.; Iglič, A.; Schmuki, P. Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membranes: Effect of Surface Electrokinetic Properties on Flow-through Membranes. *Electrochim Acta* **2017**, *245*, 25–31, doi:10.1016/j.electacta.2017.05.115.
75. So, S.; Riboni, F.; Hwang, I.; Paul, D.; Hammond, J.; Tomanec, O.; Zboril, R.; Sadoway, D.R.; Schmuki, P. The Double-Walled Nature of TiO₂ Nanotubes and Formation of Tube-in-Tube Structures – a Characterization of Different Tube Morphologies. *Electrochim Acta* **2017**, *231*, 721–731, doi:10.1016/j.electacta.2017.02.094.
76. Arfanis, M.K.; Adamou, P.; Moustakas, N.G.; Triantis, T.M.; Kontos, A.G.; Falaras, P. *Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid and Caffeine Emerging Contaminants Using Titania Nanotubes*; Elsevier B.V., 2017; Vol. 310; ISBN 2106503644.
77. Ye, Y.; Feng, Y.; Bruning, H.; Yntema, D.; Rijnaarts, H.H.M. Photocatalytic Degradation of Metoprolol by TiO₂ Nanotube Arrays and UV-LED: Effects of Catalyst Properties, Operational Parameters, Commonly Present Water Constituents, and Photo-Induced Reactive Species. *Appl Catal B* **2018**, *220*, 171–181, doi:10.1016/j.apcatb.2017.08.040.

78. Ye, Y.; Bruning, H.; Liu, W.; Rijnaarts, H.; Yntema, D. Effect of Dissolved Natural Organic Matter on the Photocatalytic Micropollutant Removal Performance of TiO₂ Nanotube Array. *J Photochem Photobiol A Chem* **2019**, *371*, 216–222, doi:10.1016/j.jphotochem.2018.11.012.
79. Shaban, M.; Ahmed, A.M.; Shehata, N.; Betiha, M.A.; Rabie, A.M. Ni-Doped and Ni/Cr Co-Doped TiO₂ Nanotubes for Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *J Colloid Interface Sci* **2019**, *555*, 31–41, doi:10.1016/j.jcis.2019.07.070.
80. Chen, J.; Wang, M.; Han, J.; Guo, R. TiO₂ Nanosheet/NiO Nanorod Hierarchical Nanostructures: P–n Heterojunctions towards Efficient Photocatalysis. *J Colloid Interface Sci* **2020**, *562*, 313–321, doi:10.1016/j.jcis.2019.12.031.
81. Díaz-Real, J.A.; Ortiz-Ortega, E.; Gurrola, M.P.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L.G. Light-Harvesting Ni/TiO₂ Nanotubes as Photo-Electrocatalyst for Alcohol Oxidation in Alkaline Media. *Electrochim Acta* **2016**, *206*, 388–399, doi:10.1016/j.electacta.2016.04.163.
82. Wang, X.; Dai, M.; Chen, Q.; Cheng, K.; Xu, H.; Zhang, J.; Song, H. Enhanced Photoelectrochemical Performance of NiO-Doped TiO₂ Nanotubes Prepared by an Impregnation–Calcination Method. *J Chem Res* **2021**, *45*, 1076–1082, doi:10.1177/17475198211056285.
83. Zhuang, C.; Song, Z.; Yu, Z.; Zhang, C.; Wang, J.; Liu, Y.; Zhao, Q. Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotube Arrays Modified with Ni₂P Co-Catalyst. *Int J Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 4981–4991, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.11.037.
84. Hu, Q.; Huang, J.; Li, G.; Jiang, Y.; Lan, H.; Guo, W.; Cao, Y. Origin of the Improved Photocatalytic Activity of Cu Incorporated TiO₂ for Hydrogen Generation from Water. *Appl Surf Sci* **2016**, *382*, 170–177, doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.126.
85. Ding, Q.; Chen, S.; Chen, D.; Liang, J.; Liu, C. Preparation and Photocatalytic Property of Cu₂O-TiO₂ Composite Nanotube Arrays Film by the Anodic Oxidation. *Surfaces and Interfaces* **2016**, *4*, 35–41, doi:10.1016/j.surfin.2016.08.005.
86. Liao, Y.; Deng, P.; Wang, X.; Zhang, D.; Li, F.; Yang, Q.; Zhang, H.; Zhong, Z. A Facile Method for Preparation of Cu₂O-TiO₂ NTA Heterojunction with Visible-Photocatalytic Activity. *Nanoscale Res Lett* **2018**, *13*, doi:10.1186/s11671-018-2637-8.
87. Ariza-Tarazona, M.C.; Villarreal-Chiu, J.F.; Barbieri, V.; Siligardi, C.; Cedillo-González, E.I. New Strategy for Microplastic Degradation: Green Photocatalysis Using a Protein-Based Porous N-TiO₂ Semiconductor. *Ceram Int* **2018**, *45*, 9618–9624, doi:10.1016/j.ceramint.2018.10.208.
88. Ariza-Tarazona, M.C.; Villarreal-Chiu, J.F.; Hernández-López, J.M.; Rivera De la Rosa, J.; Barbieri, V.; Siligardi, C.; Cedillo-González, E.I. Microplastic Pollution Reduction by a Carbon and Nitrogen-Doped TiO₂: Effect of PH and Temperature in the Photocatalytic Degradation Process. *J Hazard Mater* **2020**, *395*, 122632, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122632.
89. Tofa, T.S.; Kunjali, K.L.; Paul, S.; Dutta, J. Visible Light Photocatalytic Degradation of Microplastic Residues with Zinc Oxide Nanorods. *Environ Chem Lett* **2019**, *17*, 1341–1346, doi:10.1007/s10311-019-00859-z.

90. Llorente-García, B.E.; Hernández-López, J.M.; Zaldívar-Cadena, A.A.; Siligardi, C.; Cedillo-González, E.I. First Insights into Photocatalytic Degradation of HDPE and LDPE Microplastics by a Mesoporous N-TiO₂ Coating: Effect of Size and Shape of Microplastics. *Coatings* **2020**, *10*, doi:10.3390/coatings10070658.
91. Tian, L.; Chen, Q.; Jiang, W.; Wang, L.; Xie, H.; Kalogerakis, N.; Ma, Y.; Ji, R. A Carbon-14 Radiotracer-Based Study on the Phototransformation of Polystyrene Nanoplastics in Water: Versus in Air. *Environ Sci Nano* **2019**, *6*, 2907–2917, doi:10.1039/c9en00662a.
92. Allé, P.H.; Garcia-Muñoz, P.; Adouby, K.; Keller, N.; Robert, D. Efficient Photocatalytic Mineralization of Polymethylmethacrylate and Polystyrene Nanoplastics by TiO₂/β-SiC Alveolar Foams. *Environ Chem Lett* **2020**, doi:10.1007/s10311-020-01099-2.
93. Acuña-Bedoya, J.D.; Luévano-Hipólito, E.; Cedillo-González, E.I.; Domínguez-Jaimes, L.P.; Hurtado, A.M.; Hernández-López, J.M. Boosting Visible-Light Photocatalytic Degradation of Polystyrene Nanoplastics with Immobilized Cu₂O Obtained by Anodization. *J Environ Chem Eng* **2021**, *9*, doi:10.1016/j.jece.2021.106208.
94. Dinooop Ial S., Sunil Jose T., R.C. Solid-Phase Photodegradation of Polystyrene by Nano TiO₂ under Ultraviolet Radiation. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2019**, *12*, 100229, doi:10.1016/j.enmm.2019.100229.
95. Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*; 2nd. Ed.; CSIC: Madrid, 2011; ISBN 978-84-00-09387-7.
96. Spurr, R.A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal Chem* **1957**, *29*, 760–762, doi:10.1021/ac60125a006.
97. Kasap, S.O. *Principles Of Electronic Materials And Devices*; 4th Ed.; McGraw-Hill Education: New York, 2017; ISBN 9780078028182.
98. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principios de Análisis Instrumental*; 6th Ed.; Cengage Learning: México, D.F., 2008; ISBN 9786074813906.
99. Stuart, B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; 1st Ed.; Wiley: Chichester, 2004; ISBN 978-0-470-85428-0.
100. Kafle, B.P. Theory and Instrumentation of Absorption Spectroscopy. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry* **2020**, 17–38, doi:10.1016/b978-0-12-814866-2.00002-6.
101. Vargas, W.E.; Niklasson, G.A. Applicability Conditions of the Kubelka–Munk Theory. *Appl Opt* **1997**, *36*, 5580, doi:10.1364/ao.36.005580.
102. Sun, G. Intersubband Approach to Silicon Based Lasers—Circumventing the Indirect Bandgap Limitation. *Adv Opt Photonics* **2010**, *3*, 53, doi:10.1364/aop.3.000053.
103. Larkins, E.C.; Harris, J.S. Molecular Beam Epitaxy of High-Quality GaAs and AlGaAs. *Molecular Beam Epitaxy* **1995**, 114–274, doi:10.1016/b978-081551371-1.50004-4.
104. Joice, M.R.S.; David, T.M.; Wilson, P. WO₃ Nanorods Supported on Mesoporous TiO₂ Nanotubes as One-Dimensional Nanocomposites for Rapid Degradation of Methylene Blue under Visible Light Irradiation. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, doi:10.1021/acs.jpcc.9b05647.

105. Salviati, G.; Lazzarini, L.; Sekiguch, T.; Chen, B. Assessment of Semiconductors by Scanning Electron Microscopy Techniques. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* **2011**, 1–6, 308–356, doi:10.1016/B978-0-44-453153-7.00110-3.
106. Monllor-Satoca, D.; Gómez, R. A Photoelectrochemical and Spectroscopic Study of Phenol and Catechol Oxidation on Titanium Dioxide Nanoporous Electrodes. *Electrochim Acta* **2010**, 55, 4661–4668, doi:10.1016/j.electacta.2010.03.045.
107. Fakhouri, H.; Arefi-Khonsari, F.; Jaiswal, A.K.; Pulpytel, J. Enhanced Visible Light Photoactivity and Charge Separation in TiO₂/TiN Bilayer Thin Films. *Appl Catal A Gen* **2015**, 492, 83–92, doi:10.1016/j.apcata.2014.12.030.
108. Hach Tubidez: Una Visión Clara En La Calidad Del Agua Available online: https://latam.hach.com/industries/drinking-water/turbidity?_bt=428790570715&_bk=turbidez&_bm=e&_bn=g&_bt=428790570715&_bk=turbidez&_bm=e&_bn=g&utm_id=go_cmp-9494233850_adg-98310333482_ad-428790570715_kwd-301059807742_dev-c_ext-_prd-&utm_source=google&gclid=... (accessed on 7 April 2021).
109. Ferreira, T.; Rasband, W. ImageJ User Guide - IJ 1.46r Available online: <https://imagej.net/docs/guide/146.html> (accessed on 27 January 2021).
110. Ngaboyamahina, E.; Cachet, H.; Paillet, A.; Sutter, E.M.M. Photo-Assisted Electrodeposition of an Electrochemically Active Polypyrrole Layer on Anatase Type Titanium Dioxide Nanotube Arrays. *Electrochim Acta* **2014**, 129, 211–221, doi:10.1016/j.electacta.2014.02.106.
111. Pu, P.; Cachet, H.; Ngaboyamahina, E.; Sutter, E.M.M. Relation between Morphology and Conductivity in TiO₂ Nanotube Arrays: An Electrochemical Impedance Spectrometric Investigation. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, 17, 817–828, doi:10.1007/s10008-012-1931-0.
112. Telford, A.M.; Pham, B.T.T.; Neto, C.; Hawke, B.S. Micron-Sized Polystyrene Particles by Surfactant-Free Emulsion Polymerization in Air: Synthesis and Mechanism. *J Polym Sci A Polym Chem* **2013**, 51, 3997–4002, doi:10.1002/pola.26841.
113. Mazzarolo, A.; Curioni, M.; Vicenzo, A.; Skeldon, P.; Thompson, G.E. Anodic Growth of Titanium Oxide: Electrochemical Behaviour and Morphological Evolution. *Electrochim Acta* **2012**, 75, 288–295, doi:10.1016/j.electacta.2012.04.114.
114. Regonini, D.; Bowen, C.R.; Jaroenworarluck, A.; Stevens, R. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes. *Materials Science and Engineering R: Reports* **2013**, 74, 377–406, doi:10.1016/j.mser.2013.10.001.
115. Sun, L.; Zhang, S.; Sun, X.W.; He, X. Effect of Electric Field Strength on the Length of Anodized Titania Nanotube Arrays. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 637, 6–12, doi:10.1016/j.jelechem.2009.09.023.
116. Md Jani, A.M.; Losic, D.; Voelcker, N.H. Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications. *Prog Mater Sci* **2013**, 58, 636–704, doi:10.1016/j.pmatsci.2013.01.002.
117. Raizada, P.; Soni, V.; Kumar, A.; Singh, P.; Parwaz Khan, A.A.; Asiri, A.M.; Thakur, V.K.; Nguyen, V.-H. Surface Defect Engineering of Metal Oxides Photocatalyst for

- Energy Application and Water Treatment. *Journal of Materiomics* **2020**, doi:10.1016/j.jmat.2020.10.009.
118. Bonatto, F.; Venturini, J.; Frantz, A.C.; dos Santos, T.C.L.; Bergmann, C.P.; Brolo, A.G. One-Step Synthesis of Nanograss-Free TiO₂ Nanotubes Using DTPA-Enriched Electrolytes. *Ceram Int* **2018**, *44*, 22345–22351, doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.360.
 119. Sopha, H.; Krbal, M.; Ng, S.; Prikryl, J.; Zazpe, R.; Yam, F.K.; Macak, J.M. Highly Efficient Photoelectrochemical and Photocatalytic Anodic TiO₂ Nanotube Layers with Additional TiO₂ Coating. *Appl Mater Today* **2017**, *9*, 104–110, doi:10.1016/j.apmt.2017.06.002.
 120. Zazpe, R.; Knaut, M.; Sopha, H.; Hromadko, L.; Albert, M.; Prikryl, J.; Gärtnerová, V.; Bartha, J.W.; Macak, J.M. Atomic Layer Deposition for Coating of High Aspect Ratio TiO₂ Nanotube Layers. *Langmuir* **2016**, *32*, 10551–10558, doi:10.1021/acs.langmuir.6b03119.
 121. Adán, C.; Marugán, J.; Sánchez, E.; Pablos, C.; Van Grieken, R. Understanding the Effect of Morphology on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Array Electrodes. *Electrochim Acta* **2016**, *191*, 521–529, doi:10.1016/j.electacta.2016.01.088.
 122. Liu, G.; Wang, K.; Hoivik, N.; Jakobsen, H. Progress on Free-Standing and Flow-through TiO₂ Nanotube Membranes. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *98*, 24–38, doi:10.1016/j.solmat.2011.11.004.
 123. Bervian, A.; Coser, E.; Khan, S.; Pianaro, S.A.; Aguzzoli, C.; Marcuzzo, J.S.; Baldan, M.R.; de Fraga Malfatti, C. Evolution of TiO₂ Nanotubular Morphology Obtained in Ethylene Glycol/Glycerol Mixture and Its Photoelectrochemical Performance. *Materials Research* **2017**, *20*, 962–972, doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0878.
 124. Naduvath, J.; Shaw, S.; Bhargava, P.; Mallick, S. Effect of Nanograss and Annealing Temperature on TiO₂ Nanotubes Based Dye Sensitized Solar Cells. *Materials Science Forum* **2014**, *771*, 103–113, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.771.103.
 125. Horprathum, M.; Eiamchai, P.; Chindaudom, P.; Pokaipisit, A.; Limsuwan, P. Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering. *Procedia Eng* **2012**, *32*, 676–682, doi:10.1016/j.proeng.2012.01.1326.
 126. Mukherjee, S.K.; Mergel, D. Thickness Dependence of the Growth of Magnetron-Sputtered TiO₂ Films Studied by Raman and Optical Transmittance Spectroscopy. *J Appl Phys* **2013**, *114*, doi:10.1063/1.4811682.
 127. Supasai, T.; Henjongchom, N.; Tang, I.M.; Deng, F.; Rujisamphan, N. Compact Nanostructured TiO₂ Deposited by Aerosol Spray Pyrolysis for the Hole-Blocking Layer in a CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cell. *Solar Energy* **2016**, *136*, 515–524, doi:10.1016/j.solener.2016.07.035.
 128. Valeeva, A.A.; Kozlova, E.A.; Vokhmintsev, A.S.; Kamalov, R. V.; Dorosheva, I.B.; Saraev, A.A.; Weinstein, I.A.; Rempel, A.A. Nonstoichiometric Titanium Dioxide Nanotubes with Enhanced Catalytic Activity under Visible Light. *Sci Rep* **2018**, *8*, 1–10, doi:10.1038/s41598-018-28045-1.

129. Suisalu, A.; Aarik, J.; Mändar, H.; Sildos, I. Spectroscopic Study of Nanocrystalline TiO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films* **1998**, *336*, 295–298, doi:10.1016/S0040-6090(98)01314-5.
130. Jackson, M.J.; Ahmed, W. *Micro and Nanomanufacturing. Volume II*; 2007; Vol. II; ISBN 9783319671321.
131. Mazierski, P.; Nischk, M.; Gołkowska, M.; Lisowski, W.; Gazda, M.; Winiarski, M.J.; Klimczuk, T.; Zaleska-Medynska, A. Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂ Nanotubes Prepared by Anodic Oxidation: The Effect of Applied Voltage, Anodization Time and Amount of Nitrogen Dopant. *Appl Catal B* **2016**, *196*, 77–88, doi:10.1016/j.apcatb.2016.05.006.
132. Sheng, Y.; Wei, Z.; Miao, H.; Yao, W.; Li, H.; Zhu, Y. Enhanced Organic Pollutant Photodegradation via Adsorption/Photocatalysis Synergy Using a 3D g-C₃N₄/TiO₂ Free-Separation Photocatalyst. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *370*, 287–294, doi:10.1016/j.cej.2019.03.197.
133. Sekhar, V.C.; Nampoothiri, K.M.; Mohan, A.J.; Nair, N.R.; Bhaskar, T.; Pandey, A. Microbial Degradation of High Impact Polystyrene (HIPS), an e-Plastic with Decabromodiphenyl Oxide and Antimony Trioxide. *J Hazard Mater* **2016**, *318*, 347–354, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.07.008.
134. Xiong, Y.; Zhao, J.; Li, L.; Wang, Y.; Dai, X.; Yu, F.; Ma, J. Interfacial Interaction between Micro/Nanoplastics and Typical PPCPs and Nanoplastics Removal via Electrosorption from an Aqueous Solution. *Water Res* **2020**, *184*, 116100, doi:10.1016/j.watres.2020.116100.
135. Singh, P.; Shandilya, P.; Raizada, P.; Sudhaik, A.; Rahmani-Sani, A.; Hosseini-Bandegharai, A. Review on Various Strategies for Enhancing Photocatalytic Activity of Graphene Based Nanocomposites for Water Purification. *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, *13*, 3498–3520, doi:10.1016/j.arabjc.2018.12.001.
136. Thormann, E.; Simonsen, A.C.; Hansen, P.L.; Mouritsen, O.G. Interactions between a Polystyrene Particle and Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2008**, *24*, 7278–7284, doi:10.1021/la8005162.
137. Yousif, E.; Haddad, R. Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review. *Springerplus* **2013**, *2*, 1–32, doi:10.1186/2193-1801-2-398.
138. Cai, L.; Wang, J.; Peng, J.; Wu, Z.; Tan, X. Observation of the Degradation of Three Types of Plastic Pellets Exposed to UV Irradiation in Three Different Environments. *Science of the Total Environment* **2018**, *628–629*, 740–747, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.02.079.
139. Mejía-Torres, I.S.; Colín-Orozco, E.; Olayo, M.G.; Martínez, I.G.; Valdovinos-Rosas, R.M.; Sánchez-Pozos, M.; Cruz, G.J. Chemical Effect of Photo-Irradiation in Expanded Polystyrene Studied by XPS. *Polymer Bulletin* **2018**, *75*, 5619–5627, doi:10.1007/s00289-018-2349-3.
140. Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem Rev* **2014**, *114*, 9919–9986, doi:10.1021/cr5001892.

141. Khan, H.; Rigamonti, M.G.; Patience, G.S.; Boffito, D.C. Spray Dried TiO₂/WO₃ Heterostructure for Photocatalytic Applications with Residual Activity in the Dark. *Appl Catal B* **2018**, *226*, 311–323, doi:10.1016/j.apcatb.2017.12.049.
142. Liu, W.; He, T.; Wang, Y.; Ning, G.; Xu, Z.; Chen, X.; Hu, X.; Wu, Y.; Zhao, Y. Synergistic Adsorption-Photocatalytic Degradation Effect and Norfloxacin Mechanism of ZnO/ZnS@BC under UV-Light Irradiation. *Sci Rep* **2020**, *10*, 1–12, doi:10.1038/s41598-020-68517-x.
143. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (eds R.A. Meyers and M.L. McKelvy). **2004**, 1–23, doi:https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606.
144. Rodrigues, M.O.; Abrantes, N.; Gonçalves, F.J.M.; Nogueira, H.; Marques, J.C.; Gonçalves, A.M.M. Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in Water and Sediments of a Freshwater System (Antuã River, Portugal). *Science of the Total Environment* **2018**, *633*, 1549–1559, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.233.
145. Rouillon, C.; Bussiere, P.O.; Desnoux, E.; Collin, S.; Vial, C.; Therias, S.; Gardette, J.L. Is Carbonyl Index a Quantitative Probe to Monitor Polypropylene Photodegradation? *Polym Degrad Stab* **2016**, *128*, 200–208, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.011.
146. Kuzina, S.I.; Mikhailov, A.I. Photo-Oxidation of Polymers - 2. Photo-Chain Reaction of Peroxide Radicals in Polystyrene. *Eur Polym J* **1998**, *34*, 291–299, doi:10.1016/S0014-3057(97)00169-9.
147. Palacios, M.; García, O.; Rodríguez-Hernández, J. Constructing Robust and Functional Micropatterns on Polystyrene Surfaces by Using Deep UV Irradiation. *Langmuir* **2013**, *29*, 2756–2763, doi:10.1021/la304931x.
148. Bottino, F.A.; Cinquegrani, A.R.; Di Pasquale, G.; Leonardi, L.; Orestano, A.; Pollicino, A. A Study on Chemical Modifications, Mechanical Properties and Surface Photo-Oxidation of Films of Polystyrene (PS) Stabilised by Hindered Amines (HAS). *Polym Test* **2004**, *23*, 779–789, doi:10.1016/j.polymertesting.2004.04.003.
149. Zan, L.; Wang, S.; Fa, W.; Hu, Y.; Tian, L.; Deng, K. Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Polystyrene with Modified Nano-TiO₂ Catalyst. *Polymer (Guildf)* **2006**, *47*, 8155–8162, doi:10.1016/j.polymer.2006.09.023.
150. Yu, J.C.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3808–3816, doi:10.1021/cm020027c.
151. Mollavali, M.; Falamaki, C.; Rohani, S. Preparation of Multiple-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with Nitrogen, Carbon and Nickel with Enhanced Visible Light Photoelectrochemical Activity via Single-Step Anodization. *Int J Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 12239–12252, doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.069.
152. Li, Y.F.; Li, J.L.; Liu, Z.P. Structure and Catalysis of NiOOH: Recent Advances on Atomic Simulation. *Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 27033–27045.
153. Li, Y.; Zhang, W.; Shen, X.; Peng, P.; Xiong, L.; Yu, Y. Octahedral Cu₂O-Modified TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **2015**, *36*, 2229–2236, doi:10.1016/S1872-2067(15)60991-3.

154. Barmeh, A.; Nilforoushan, M.R.; Otroj, S. Wetting and Photocatalytic Properties of Ni-Doped TiO₂ Coating on Glazed Ceramic Tiles under Visible Light. *Thin Solid Films* **2018**, *666*, 137–142, doi:10.1016/j.tsf.2018.09.007.
155. Chiang, L.F.; Doong, R. an Cu-TiO₂ Nanorods with Enhanced Ultraviolet- and Visible-Light Photoactivity for Bisphenol A Degradation. *J Hazard Mater* **2014**, *277*, 84–92, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.01.047.
156. Yan, X.; Jin, Z. Interface Engineering: NiAl-LDH in-Situ Derived NiP₂ Quantum Dots and Cu₃P Nanoparticles Ingeniously Constructed p-n Heterojunction for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *420*, doi:10.1016/j.cej.2020.127682.
157. Irie, H.; Miura, S.; Kamiya, K.; Hashimoto, K. Efficient Visible Light-Sensitive Photocatalysts: Grafting Cu(II) Ions onto TiO₂ and WO₃ Photocatalysts. *Chem Phys Lett* **2008**, *457*, 202–205, doi:10.1016/j.cplett.2008.04.006.
158. Yoo, H.; Hyeun Kim, J. Photoactive TiO₂/Cu_xO Composite Films for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Pollutant Molecules. *Advanced Powder Technology* **2021**, *32*, 1287–1293, doi:10.1016/j.appt.2021.02.031.
159. Komaraiah, D.; Radha, E.; Kalarikkal, N.; Sivakumar, J.; Ramana Reddy, M. v.; Sayanna, R. Structural, Optical and Photoluminescence Studies of Sol-Gel Synthesized Pure and Iron Doped TiO₂ Photocatalysts. *Ceram Int* **2019**, *45*, 25060–25068, doi:10.1016/j.ceramint.2019.03.170.
160. Lamouchi, W.; Slama, S. ben; Saadallah, F.; Bouaicha, M. Nickel Doping Induced Amorphization of Brookite TiO₂: Photoluminescence Enhancement. *Optik (Stuttg)* **2021**, *227*, doi:10.1016/j.ijleo.2020.166123.
161. Ebadi, S.; Ghasemipanah, K.; Alaie, E.; Rashidi, A.; Khataee, A. COD Removal from Gasfield Produced Water Using Photoelectrocatalysis Process on Coil Type Microreactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2021**, *98*, 262–269, doi:10.1016/j.jiec.2021.03.045.
162. Lambert, S.; Wagner, M. Characterisation of Nanoplastics during the Degradation of Polystyrene. *Chemosphere* **2016**, *145*, 265–268, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.11.078.
163. Lei, Y.; Lei, H.; Huo, J. Innovative Controllable Photocatalytic Degradation of Polystyrene with Hindered Amine Modified Aromatic Polyamide Dendrimer/Polystyrene-Grafted-TiO₂ Photocatalyst under Solar Light Irradiation. *Polym Degrad Stab* **2015**, *118*, 1–9, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.005.
164. Tian, L.; Chen, Q.; Jiang, W.; Wang, L.; Xie, H.; Kalogerakis, N.; Ma, Y.; Ji, R. A Carbon-14 Radiotracer-Based Study on the Phototransformation of Polystyrene Nanoplastics in Water: Versus in Air. *Environ Sci Nano* **2019**, *6*, 2907–2917, doi:10.1039/c9en00662a.