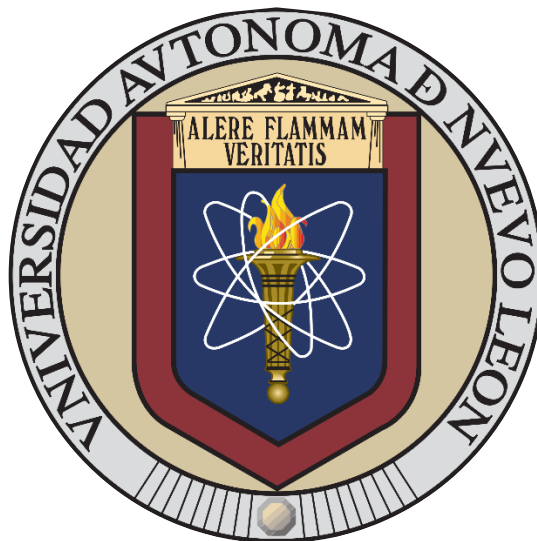


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL SUSTRATO EN
FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS DE ÓXIDO DE COBRE (Cu_xO)
SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Estudiante:

I.Q. Leslie Abigail Avalos Elizondo

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

Monterrey, Nuevo León, 16 de octubre 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL SUSTRATO EN
FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS DE ÓXIDO DE COBRE (Cu_xO)
SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Estudiante:

I.Q. Leslie Abigail Avalos Elizondo

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

Monterrey, Nuevo León, 16 de octubre 2025

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA GEOMETRÍA DEL SUSTRATO EN
FOTOCATALIZADORES INMOVILIZADOS DE ÓXIDO DE COBRE (Cu_xO)
SOBRE SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA**

Aprobación de la Tesis:

Dr. Juan Manuel Hernández López
Director de Tesis

Dra. Perla Cecilia Meléndez González
Codirectora de Tesis

Dra. Laura Patricia Domínguez Jaimes
Codirectora de Tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Evaluador de tesis

Dr. Sanal Kozhiparambil Chandran
Evaluador de tesis

Dr. Javier Rivera de la Rosa
Subdirector de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, el **Dr. Juan Manuel Hernández**, por su apoyo durante estos últimos años. Por siempre alentarme a dar lo mejor de mí y enseñarme a amar la ciencia.

A mis co-directoras, la **Dra. Perla Meléndez** y la **Dra. Laura Domínguez**, por su paciencia, sus consejos y guía en este trabajo.

A mi comité tutorial, el **Dr. Jacobo Ruiz**, el **Dr. Sanal Chandran** y el **Dr. Ángel Martínez** por sus comentarios y aporte durante el desarrollo de este proyecto.

A la **Dra. Dulce Flores**, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV, unidad Saltillo), por abrirme las puertas en su grupo de investigación y todo el tiempo compartido durante la estancia.

A la **Dra. Geles Arenas** y al grupo de **Corrosión y Protección de Materiales Metálicos** (COPROMAT) del CENIM-CSIC por permitirme realizar un proyecto de estancia en sus instalaciones. Me llevo una gran experiencia, conocimiento y buenos momentos.

A la **Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)**, por el financiamiento de la beca de maestría y a la **UANL** por todas las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo en estos dos años.

A **mi familia**: mis padres, mi hermana Alondra, mis perrhijas Kennia y Bella y a mi mejor amiga, Lorena, por su apoyo y su amor incondicional.

A **mis compañeros y amigos** de la maestría por simplemente estar conmigo en los momentos más complicados siempre con una sonrisa (y litros de café). Con cariño especial a **Laura, Nallely y Rogelio**, con quienes compartí muchos momentos divertidos y espero sean muchos más. A **todos** los amigos que conocí durante los congresos y mi estancia. Ojalá que el camino de la ciencia nos reúna de nuevo.

RESUMEN

I.Q. Leslie Abigail Avalos Elizondo
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de Obtención de Grado:

Título: Estudio del efecto de la geometría del sustrato en fotocatalizadores inmovilizados de óxido de cobre (Cu_xO) sobre su actividad fotocatalítica.

Número de folio del proyecto: 01-106939-PTS-24/330.

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

Número de páginas: 89

Candidata al grado de Maestra en
Ciencias con Orientación en
Procesos Sustentables

Propósito y Método de Estudio: Actualmente, la contaminación de los cuerpos hídricos por contaminantes emergentes representa un desafío ambiental crítico debido a su alta estabilidad química y resistencia a los tratamientos convencionales. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada, especialmente la fotocatálisis heterogénea, surgen como una alternativa eficiente para la degradación y mineralización de estos compuestos. Entre los materiales utilizados, los óxidos de cobre (Cu_2O y CuO) destacan por sus propiedades semiconductoras, su capacidad de activación en el rango visible y su bajo costo. Este trabajo de tesis se enfoca en analizar cómo la geometría de fotocatalizadores de óxido de cobre influye en su actividad fotocatalítica para la degradación de un antibiótico modelo, mediante la síntesis de capas anódicas sobre sustratos conductores fabricados por impresión 3D. Asimismo, se contempla la evaluación de las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, estructurales y ópticas de los materiales obtenidos, así como su desempeño fotocatalítico bajo irradiación visible y su impacto ambiental a través de un análisis de ciclo de vida.

Contribución y conclusiones: A partir de este trabajo, se puede concluir que la geometría del sustrato influye directamente en la formación de las capas anódicas por nucleación y, por lo tanto, en la composición y las propiedades electroquímicas en materiales de Cu_xO . Las pruebas electroquímicas confirmaron variaciones en el transporte de carga y la respuesta fotoactiva, reflejadas en la degradación fotocatalítica del antibiótico SMX (50 ppm), alcanzando entre 52–83 % de remoción y 75–90 % de mineralización. Los fotocatalizadores mostraron buena estabilidad y reutilización con tres ciclos de uso y pérdidas menores al 15 % en la densidad de corriente. En conjunto, el estudio demuestra que optimizar la geometría del fotocatalizador mejora significativamente su eficiencia fotocatalítica sin recurrir a dopajes complejos.

Firma del director: _____

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 Contaminación del agua	3
1.1.1 Métodos de tratamiento de agua	4
1.2 Procesos de oxidación avanzada	5
1.2.1. Fotocatálisis heterogénea	7
1.3 Semiconductores como fotocatalizadores	9
1.3.1 Fotocatalizadores de Cu_xO	11
1.4 Obtención de fotocatalizadores	12
1.4.1 Rutas químicas	12
1.4.2 Rutas electroquímicas	13
1.4.3 Manufactura aditiva en la fabricación de fotocatalizadores.....	16
1.5 Evaluación ambiental de procesos	17
CAPÍTULO II: ANTECEDENTES	20
2.1 Impresión 3D de fotocatalizadores	20
2.2 Geometría de fotocatalizadores heterogéneos inmovilizados	21
2.3 Síntesis de óxidos de cobre en sustratos 3D	22
2.4 Sustentabilidad de los materiales fotocatalíticos	24
CAPÍTULO III: JUSTIFICACIÓN	26
3.1 Hipótesis.....	26
3.2 Objetivos	26
3.2.1 Objetivo general.....	26
3.2.2 Objetivos específicos	26
3.3 Aportación científica	26
CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA.....	27
4.1 Obtención del fotocatalizador	27
4.1.1 Diseño e impresión de los sustratos	27
4.1.2 Síntesis del fotocatalizador	29
4.1.2.1 Electrodeposición de cobre	29
4.1.2.2 Electropulido	30
4.1.2.3 Anodizado	30

4.2 Caracterización fisicoquímica.....	31
4.3 Caracterización fotoelectroquímica	32
4.3.1 Pruebas de fotocorriente (cronoamperometría)	33
4.3.2 Curvas de Mott-Schottky.....	33
4.3.3 Área electroquímicamente activa.....	33
4.4 Degradación de sulfametoxazol (SMX)	34
4.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica	34
4.5 Evaluación del impacto ambiental	35
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
5.1 Obtención de las capas de Cu _x O	37
5.2 Caracterización fisicoquímica.....	43
5.3 Caracterización fotoelectroquímica	53
5.4 Degradación de sulfametoxazol (SMX)	60
5.5 Evaluación ambiental	68
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES	72
BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de los POA.....	6
Figura 2. Proceso general de la fotocátalisis heterogénea.	9
Figura 3. Diagrama de bandas de los materiales a) general, b) acercamiento en las bandas de los semiconductores.	10
Figura 4. Valores de bandas prohibidas de los semiconductores más usados en fotocátalisis..	11
Figura 5. Esquema general de una celda electroquímica.	14
Figura 6. Esquema de la ruta de reacciones de oxidación de Cu.	15
Figura 7. Etapas del ACV de acuerdo con la ISO 14040.	18
Figura 8. Resumen de la metodología.	27
Figura 9. Esquema de la celda para el proceso de electrodeposición de cobre..	29
Figura 10. Celda de tres electrodos donde a) el fotocatalizador de Cu_xO como electrodo de trabajo; b) un electrodo de referencia de Ag/AgCl o Hg/HgCl y c) una malla de platino como contraelectrodo.	32
Figura 11. Diagrama de límites para la ruta electroquímica.....	36
Figura 12. Visualización de las distintas capas del fotocatalizador.	37
Figura 13. Crecimiento no uniforme de la capa de cobre bajo un corriente de 900 mA durante 3 horas.	38
Figura 14. Cortes transversales de las piezas electrodepositadas.	39
Figura 15. Líneas de campo de las piezas en una celda electroquímica.	40
Figura 16. Curvas galvanostáticas de anodizado a 0.21 A.	40
Figura 17. Espesores de la capa anódica generada en las geometrías a) M1, b) M2 y c) M3, en el corte realizado.	42
Figura 18. Imágenes de FE-SEM a distintas magnificaciones: a) x1000, b) x5000, y c) x50000 para M1, M2 and M3, respectivamente.	44
Figura 19. Visualización de la nucleación de los óxidos en las estructuras de cobre.....	45
Figura 20. a) Imagen FE-SEM, mapeo elemental de b) mezcla de CuO , c) Cu and d) O para M1, M2 and M3.	46

Figura 21. Difractograma de las tres estructuras de Cu_xO tras anodizado. Picos indexados a los patrones de (☆) cobre, (□) Cu_2O y (○) CuO	47
Figura 22. XPS de los sustratos M1, M2 y M3 en la a) región $\text{Cu}2\text{p}$, b) región $\text{O}1\text{s}$, respectivamente	49
Figura 23. Estimación del ancho de banda prohibida mediante la función de Kubelka-Munk ($E_c.9$).	51
Figura 24. Fotoluminiscencia para las muestras M1, M2 y M3.	52
Figura 25. Cronoamperometría de los sustratos.....	53
Figura 26. Curvas de MottSchottky en oscuridad y luz para M1, M2 y M3, respectivamente.....	56
Figura 27. Ciclovoltamperometrías en 0 a 1.3 V (vs RHE a pH 13) para M1, M2 y M3, respectivamente.....	57
Figura 28. a) Ciclovoltamperometrías en -0.18 a -0.04 V (vs RHE) y b) relación de la corriente con la velocidad de barrido para M1, M2 y M3, respectivamente.	58
Figura 29. Fotodegradación de SMX bajo luz visible.	60
Figura 30. Capa anodizada de Cu_xO en las tres piezas después de un ciclo completo.	61
Figura 31. Proceso de fotocátalisis en las piezas.	62
Figura 32. Ajuste de modelos cinéticos a la fotodegradación de SMX.....	65
Figura 33. Cronoamperometría de las tres piezas después de un ciclo de degradación.	66
Figura 34. Cronoamperometrías después de 3 ciclos de reúso de M2 y porcentajes obtenidos en cada ciclo.	67
Figura 35. Estimación de los indicadores de potencial impacto en cambio climático, consumo de agua y energético para el proceso de síntesis propuesto por etapas.....	68
Figura 36. Estimación de los indicadores de CC y consumo de agua donde el electrolito se reúsa para la obtención de 10 piezas.	70
Figura 37. Comparación del indicador de cambio climático (ICC) en la obtención de fotocatalizadores por distintas técnicas.	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Etapas de tratamiento de agua en una PTAR	4
Tabla 2. Potenciales de oxidación de los agentes oxidantes más comunes.	6
Tabla 3. Rutas químicas comunes para la obtención de fotocatalizadores	13
Tabla 4. Nomenclatura y medidas de las tres estructuras.....	28
Tabla 5. Espesor teórico de la capa de cobre electropositado.	37
Tabla 6. Espesores de la capa de electrodeposición.	39
Tabla 7. Espesores promedio de Cu_xO en μm	42
Tabla 8. Composición elemental de Cu – O para cada uno de los sustratos. ..	45
Tabla 9. Parámetros de XPS con su respectiva composición atómica relativa.	50
Tabla 10. Densidad de corriente promedio (j) exhibida por cada pieza.....	53
Tabla 11. Parámetros de Mott-Schottky.	56
Tabla 12. Valores de AEA para cada pieza.....	58
Tabla 13. Análisis de COT.....	63
Tabla 14. Comparación de porcentajes de degradación y mineralización con la literatura.	64
Tabla 15. Parámetros del ajuste de los modelos cinéticos.	65
Tabla 16. Densidad de corriente de las piezas después de un ciclo de degradación.	66

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la calidad de los cuerpos hídricos se encuentra comprometida a nivel global debido al incremento exponencial en la concentración de contaminantes emergentes (CEs). Estos compuestos, principalmente derivados de la industria farmacéutica, se detectan en efluentes en concentraciones que oscilan entre el rango nano y microgramo por litro, representando una amenaza ambiental creciente. Su elevada estabilidad química y la complejidad de sus estructuras moleculares dificultan su degradación mediante los tratamientos convencionales empleados en plantas de tratamiento de aguas residuales (físicoquímicos, como decantación y cloración, y los biológicos) los cuales resultan ineficientes para su eliminación. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) han surgido como una alternativa tecnológica eficaz, capaz de generar especies oxidantes de alta reactividad que permiten la degradación y eventual mineralización de los CEs.

Entre las técnicas más prometedoras dentro de los POA se encuentra la fotocatálisis heterogénea, que se basa en la activación de un fotocatalizador mediante radiación UV o visible, generando especies reactivas capaces de romper enlaces moleculares complejos. Dentro de los fotocatalizadores, los óxidos metálicos destacan por su eficiencia, siendo los óxidos de cobre (Cu_2O y CuO) de interés en años recientes debido a sus propiedades semiconductoras, buena absorción en el rango visible y bajo costo, lo que los convierte en materiales prometedores para aplicaciones ambientales.

El presente trabajo de tesis se centra en el estudio del efecto de la geometría de fotocatalizadores de óxido de cobre en su actividad fotocatalítica para la degradación de un antibiótico. Esto con el crecimiento de capas anódicas por anodizado sobre sustratos conductores, considerando diferentes configuraciones geométricas fabricadas mediante impresión 3D. Se evaluará la variación en la eficiencia fotocatalítica bajo condiciones controladas de irradiación de luz visible.

Se realizarán estudios de caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados, incluyendo análisis morfológico, estructural y óptico; además de pruebas de rendimiento fotocatalítico. También se evaluará el proceso de síntesis bajo estándares de impacto ambiental, como el análisis de ciclo de vida.

MARCO TEÓRICO

1.1 Contaminación del agua

El agua es un recurso indispensable para la vida en la Tierra, no solo es esencial para el consumo humano, sino también para actividades industriales, urbanas, agrícolas y de generación de energía. Sin embargo, el crecimiento de la población, el cambio climático y la negligencia ambiental han conducido a la gestión inadecuada de los cuerpos de agua, exponiéndolos a múltiples fuentes de contaminación.

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), el agua se considera contaminada cuando contiene sustancias o agentes físicos, químicos y/o biológicos que alteran su composición y calidad, volviéndola no apta para el consumo humano, el uso doméstico e industrial, o la vida en los ecosistemas acuáticos [1]. A nivel global, se estima que entre el 85% y el 95% de las aguas residuales son descargadas en ellos sin tratamiento previo, lo que ha provocado un aumento considerable en la concentración de compuestos químicos, bacterias, parásitos y materiales en suspensión, siendo reconocidos como los principales contaminantes del agua [2, 3].

En la actualidad, la mayoría de los contaminantes pueden ser detectados mediante los métodos de monitoreo disponibles, lo que permite su identificación y eventual tratamiento. Sin embargo, los sistemas de regulación se han enfocado en un grupo específico de compuestos que, pese a encontrarse en concentraciones muy bajas (del orden de ng/L a mg/L), representan potencial peligro para la salud humana y el medio ambiente debido a su naturaleza recalcitrante, la complejidad de sus estructuras moleculares y su persistencia en medios acuosos. A este grupo se les conoce como contaminantes emergentes (CEs), que incluyen compuestos orgánicos provenientes de productos de higiene personal, fármacos (como hormonas, antibióticos, analgésicos), aditivos, pesticidas y diversos desechos plásticos [4–6].

La presencia de estos compuestos plantea un desafío para las plantas de tratamiento de aguas residuales, ya que la ruptura de sus enlaces químicos resulta ineficiente mediante tecnologías convencionales, como los procesos fisicoquímicos o biológicos. En este contexto, es necesario optimizar las estrategias de tratamiento actuales, lo que implica mejorar la eficiencia de los métodos de eliminación, así como fortalecer las políticas de control y calidad del agua en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs). Estas nuevas estrategias buscan no solo eliminar a los contaminantes tradicionales, sino también abordar la complejidad estructural y persistencia química de los CEs [7].

1.1.1 Métodos de tratamiento de agua

Se han reportado diversos métodos convencionales para la purificación de efluentes contaminados, que comprenden procesos físicos, químicos y biológicos, tales como el uso de desinfectantes químicos, enzimas, filtración por membranas, precipitación, floculación, adsorción y ósmosis inversa, entre otros. Estos métodos suelen aplicarse de manera secuencial en cuatro etapas, de acuerdo con la organización general de una PTAR, tal como resume la Tabla 1.

Tabla 1. Etapas de tratamiento de agua en una PTAR. Adaptado de: Kumar *et al.* (2022) [3], Mustaba B. *et al.* (2024) [6] y S.F. Ahmed *et al.* (2021) [8].

Tratamiento	Objetivo por eliminar	Procesos aplicados	Residuos	Eliminación de CEs
Pretratamiento	Sólidos de gran tamaño, arena, grasas	Tratamientos físicos: tamizado, desengrasado.	Genera residuos sólidos retenidos (lodos)	No
Primario	Sólidos en suspensión	Tratamientos fisicoquímicos: decantación, sedimentación por gravedad, coagulación-floculación, centrifugación, cribado.	Genera residuos sólidos retenidos (lodos)	No
Secundario	Materia orgánica disuelta (parásitos, compuestos químicos)	Tratamientos biológicos: procesos aeróbicos, anaeróbicos con bacterias, biorreactores.	Genera residuos sólidos retenidos (lodos)	Parcial

Terciario	Materia orgánica residual, nutrientes, patógenos. Es opcional, de acuerdo con los parámetros de calidad.	Tratamientos físicos, químicos y biológicos: adsorción, electrodiálisis, osmosis inversa, procesos de oxidación avanzada, intercambio iónico, electrólisis.	Mineralizan contaminantes pero pueden generar subproductos	Parcial / Sí
------------------	--	---	--	--------------

Debido a su baja concentración (por lo general, de mg/L), solubilidad y resistencia a la biodegradación, los CE no suelen ser eliminados eficazmente en las etapas primaria y secundaria. Por esto, su remoción ocurre principalmente en el tratamiento terciario, el cual incorpora tecnologías avanzadas, diseñadas para actuar sobre este tipo de estructuras químicas complejas. Entre estas se encuentran la adsorción con carbón activado, la filtración por membranas, la ozonización y diversos procesos de oxidación avanzada, capaces de degradar químicamente contaminantes orgánicos.

Aunque estas tecnologías han demostrado una alta eficiencia en la eliminación de CE, su implementación aún es limitada debido a los elevados costos de operación y mantenimiento. La efectividad del tratamiento terciario depende en gran medida del tipo de tecnología utilizada y de la composición específica de los contaminantes presentes en el agua residual [7, 9]. Una de las alternativas más prometedoras como tratamiento terciario son los procesos de oxidación avanzada (POA) que, dependiendo el sistema empleado, logran la mineralización del contaminante en menor tiempo y minimizando la posible generación de lodos residuales.

1.2 Procesos de oxidación avanzada

Los POAs constituyen una familia de tratamientos capaces de degradar contaminantes orgánicos hasta su completa mineralización, es decir, su conversión en dióxido de carbono (CO_2) y agua. Este tipo de procesos involucra la generación de radicales oxidantes, principalmente los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), y los radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), ambos con potencial de oxidación elevado que le permite degradar los compuestos orgánicos presentes en el medio [10, 11]. Es

de hecho el $\cdot\text{OH}$ la especie altamente reactiva de mayor interés, con un elevado potencial de oxidación de 2.80 V (superado solo por el flúor, Tabla 2).

Tabla 2. Potenciales de oxidación de los agentes oxidantes más comunes.

Adaptado de: Ameta S. *et al.* [12]

Agente oxidante	E (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Ferrato	2.20
Ozono	2.08
Peróxido de hidrógeno	1.78
Dióxido de cloro	1.27

+ oxidante

+ reductor

Existen diversos tipos de POA, clasificados según la vía utilizada para generar el radical $\cdot\text{OH}$. Aquellos donde la reacción sucede en la misma fase se denominan homogéneos, los cuales se dividen dependiendo del estímulo que inicia la reacción de generación: sí es que necesita energía externa (por luz, ultrasonido y/o corriente eléctrica) o no (ozonización). En contraste, los procesos heterogéneos se desarrollan en fases distintas y se fundamentan en el uso de un material catalítico que facilita y acelera la reacción. La Figura 1 presenta un esquema general de esta clasificación.

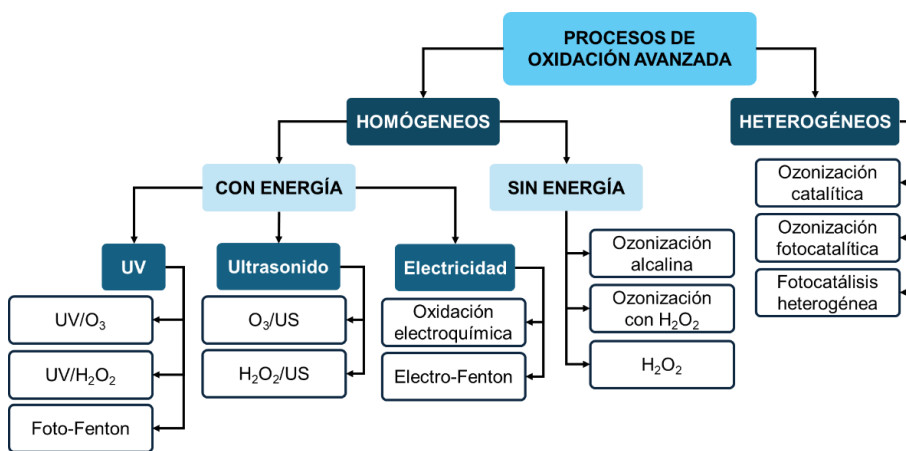


Figura 1. Clasificación de los POA. Adaptado de Andrzej Biń y Sobera-Madej (2012) [10].

Si bien los procesos de oxidación avanzada comprenden una amplia gama de tecnologías orientadas a la eliminación de contaminantes recalcitrantes, uno de los métodos más destacados por su versatilidad, eficiencia y potencial proceso sustentable es la fotocatálisis heterogénea.

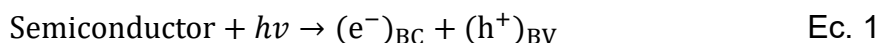
1.2.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es la reacción provocada por la irradiación de luz visible, ultravioleta o infrarroja sobre un material semiconductor, conocido como fotocatalizador. Este proceso se explica por la teoría de bandas electrónicas del material y la migración de las cargas entre ellas.

Cuando el semiconductor se irradia con luz, su superficie absorbe fotones ($h\nu$). Si la energía de estos fotones es igual o superior a la del ancho de banda prohibida (*band gap*, BG), los electrones (e^-) en la banda de valencia (BV) se excitan y migran hacia la banda de mayor energía, conocida como de conducción (BC), que se encuentra vacía, generando vacantes en la BV, conocidas como huecos (h^+). El valor del BG está determinado por la separación energética entre la BV y la BC, siendo una característica intrínseca de cada material (Ec. 1) [11, 13].

La formación de los pares electrón/hueco (e^-/h^+), conocidos también como portadores de carga, desencadena reacciones de reducción/oxidación con el medio: en la BC, el electrón reduce al oxígeno (Ec. 2), mientras que en la BV, el hueco oxida al agua (Ec. 3). Esta reacción redox genera los radicales superóxido ($\cdot O_2^-$) e hidroxilo ($\cdot OH$), encargados de degradar los compuestos orgánicos presentes a otros compuestos de menor toxicidad o incluso, hasta su mineralización (Ec. 4) [14].

Generación de los pares e^-/h^+ :

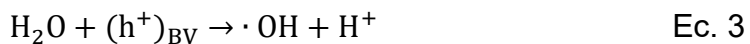


Formación de los radicales:

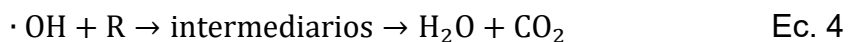
a) Reducción del oxígeno al radical superóxido



b) Oxidación del agua al radical hidroxilo



Degradación de contaminantes (R):



Si bien estas son las reacciones principales, el $\cdot \text{O}_2^-$ tiene la cualidad de fomentar la generación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), una ruta secundaria de POA por la generación del radical $\cdot \text{OH}$ a una menor escala que la oxidación de agua. Este mecanismo se describe en las ecuaciones 5 a 7.

Protonación del radical superóxido a radical hidroperoxilo



Dismutación del radical hidroperoxilo en oxígeno y peróxido de hidrógeno



Generación del radical hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno



Sin embargo, antes de que estos mecanismos ocurran, el par e^-/h^+ puede recombinarse, generando calor para disipar el exceso de energía. Esta reacción es indeseable ya que disminuye la cantidad de radicales generados y, por consiguiente, la degradación de los contaminantes [15]. La Figura 2 muestra el diagrama general del proceso.

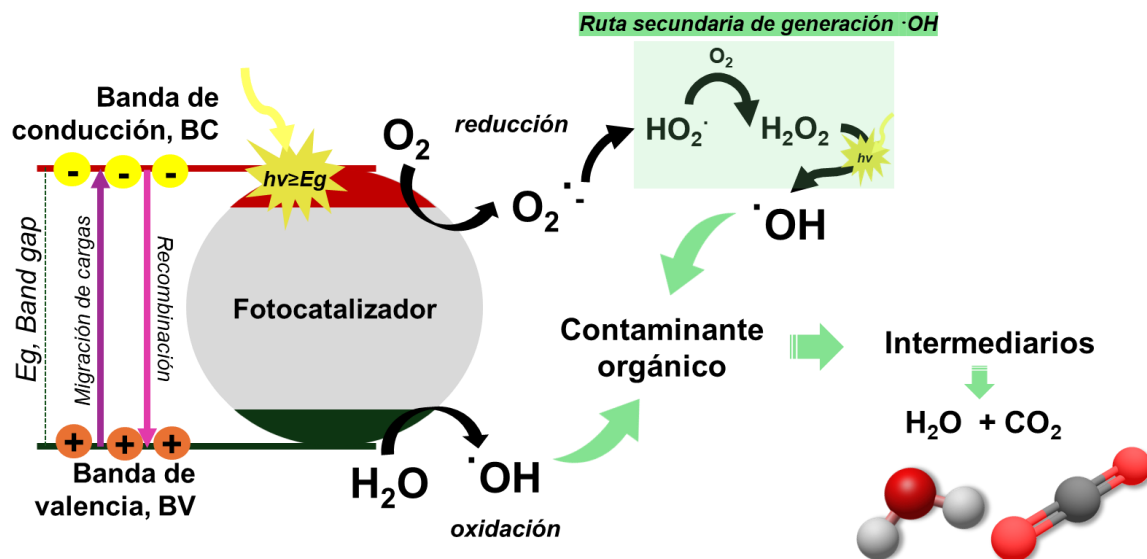


Figura 2. Proceso general de la fotocatalisis heterogenea.

1.3 Semiconductores como fotocatalizadores

En el proceso de la fotocatalisis intervienen tres factores fundamentales: el material semiconductor, los fotones y la solución contaminada. Para mejorar un sistema fotocatalítico es esencial considerar el tipo de material utilizado como fotocatalizador, ya que sus propiedades fisicoquímicas y ópticas influyen directamente en su eficiencia. Además, la posición relativa de la BV y la BC del material influye en la generación de los portadores de carga: los semiconductores tipo *p* generan mayor concentración de h^+ , mientras que los tipo *n* producen e^- (Figura 3). El fundamento de la distinción entre semiconductores tipo *n* y tipo *p* es el dopaje intencional del material intrínseco con impurezas donadoras para crear un exceso de electrones libres (tipo *n*), o con impurezas aceptoras para crear un exceso de huecos (tipo *p*), definiendo así el portador de carga mayoritario [16].

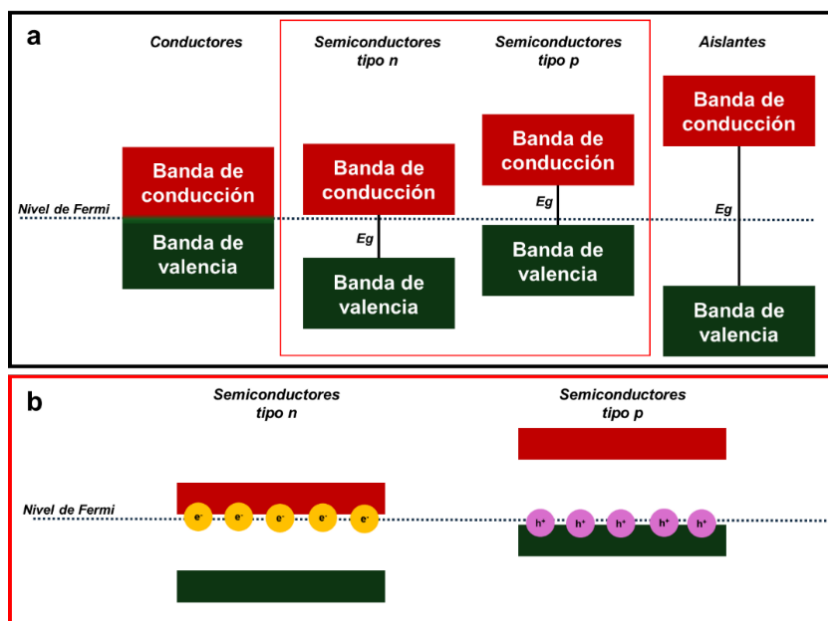


Figura 3. Diagrama de bandas de los materiales a) general, b) acercamiento en las bandas de los semiconductores. Adaptado de Hernández-Ramírez *et al.* (2015) [16].

Esta distinción afecta directamente la capacidad del material para inducir reacciones redox en el medio (Figura 4). Un fotocatalizador semiconductor ideal debe mantener un área superficial activa que sea químicamente estable, eficiente y ser sensible a la luz visible (400 a 700 nm) y/o ultravioleta (UV, 250 a 390 nm) para su activación. El más empleado es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su estabilidad y ancho de la BG de 3.2 eV, lo que le permite ser activado bajo irradiación de luz ultravioleta (~ 350 nm) [16]. Sin embargo, esta limitación en su activación no le permite ser operativo bajo condiciones de luz solar, lo que ha motivado la búsqueda de nuevos materiales que, manteniendo la alta eficiencia del TiO_2 , puedan ser activados con longitudes de onda mayores, como el caso de los óxidos de cobre (Cu_xO ~ 480 -560 nm), los óxidos de hierro (Fe_2O_3 ~ 550 nm) y el trióxido de wolframio (WO_3 ~ 440 nm).

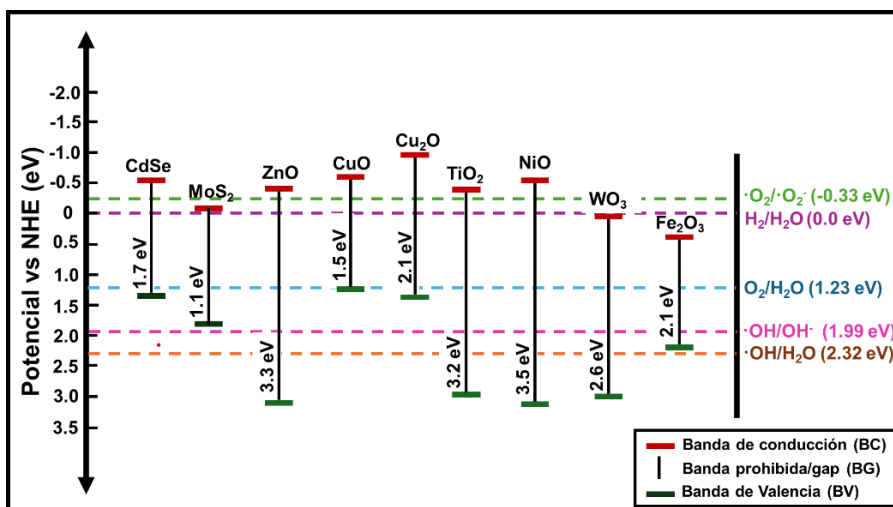


Figura 4. Valores de bandas prohibidas de los semiconductores más usados en fotocatalisis. Adaptado de: Lu *et al.* (2015) [17] y S. Das *et al.* (2022) [18].

En este sentido, los óxidos de cobre I y II (Cu_2O y CuO , respectivamente) han ganado un creciente interés como fotocatalizadores, gracias a su alta abundancia en la naturaleza, así como a sus propiedades químicas, eléctricas, que incluye su activación bajo luz visible y su comportamiento como semiconductores tipo *p*.

1.3.1 Fotocatalizadores de Cu_xO

El cobre es un metal que presenta dos estados de oxidación principales, lo que da lugar a dos óxidos: el óxido de cobre(I) o cuproso (Cu_2O) y el óxido de cobre(II) o cúprico (CuO). Ambos compuestos actúan como semiconductores tipo *p*, generando una alta concentración de h^+ como portadores de carga. Esta característica, junto con sus anchos de banda prohibida relativamente bajos (2.1 y 1.5 eV para Cu_2O y CuO , respectivamente), les atribuye una destacada actividad fotocatalítica bajo irradiación visible [19]. Otra cualidad importante derivada de la posición de sus BV y BC (Figura 4) es que ellos no producen directamente el radical $\cdot\text{OH}$, ya que no logran cruzar la línea de potencial +2.3 eV de la reacción, sino que lo producen por la ruta secundaria del radical $\cdot\text{O}_2^-$.

Para mejorar la estabilidad fotoquímica y optimizar la eficiencia en el proceso fotocatalítico, es común emplear una combinación de ambos óxidos, formando heterouniones de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Esta mezcla no solo ajusta el ancho de banda en aproximadamente a 1.8 – 2 eV, sino que también favorece la separación de

cargas, lo que disminuye la recombinación de pares e^-/h^+ y reduce la susceptibilidad a la fotocorrosión, fenómeno indeseable que ocurre en materiales de esta índole.

1.4 Obtención de fotocatalizadores

En la fotocatálisis heterogénea es común utilizar los fotocatalizadores en forma de polvo suspendido en el efluente contaminado, lo que ofrece ventajas como una mayor área de contacto y facilidad de aplicación. Sin embargo, su separación tras el tratamiento suele ser complicada, requiriendo etapas adicionales como la decantación, filtración o centrifugación. Incluso con esto, una fracción significativa del fotocatalizador puede perderse. Ante esto, los polvos pueden inmovilizarse en sustratos sólidos, como vidrios, metales o plásticos, lo que permite su reutilización y evita la dispersión del semiconductor en el agua tratada, con la desventaja de una reducción considerable del área en contacto con la solución.

La elección de la ruta adecuada de síntesis permite controlar aspectos clave del material, como el tamaño de partícula y porosidad, en el caso de fotocatalizadores en suspensión; o la distribución de fases y área activa para los fotocatalizadores inmovilizados sobre sustratos. Estos parámetros son especialmente importantes en la fabricación de materiales fotocatalíticos para encontrar un equilibrio entre eficiencia, escalabilidad y sustentabilidad del sistema.

1.4.1 Rutas químicas

La síntesis de fotocatalizadores se ha reportado mayormente por rutas químicas, donde destacan técnicas como sol-gel, la coprecipitación y la síntesis solvo/hidrotermal, cada una con ventajas particulares en cuanto a escalabilidad, morfología del material e impacto ambiental. La Tabla 3 describe brevemente dichas técnicas.

Tabla 3. Rutas químicas comunes para la obtención de fotocatalizadores [16, 20].

Técnica	Descripción	Ventajas	Desventajas
Sol – gel	Formación a partir de la dispersión de precursores, soluciones de sales metálicas. Las partículas suspendidas pasan a geles viscosos previo a materiales sólidos.	Materiales de alta pureza, control estequiométrico.	Proceso de larga duración, generación de residuos y consumo energético por calcinación.
Deposición Química de Vapor (DQV)	El precursor en vapor reacciona sobre un sustrato caliente formando películas delgadas del material.	Provee películas uniformes y control en la composición de la fase cubierta con alta pureza, escalable.	Requiere alta energía, uso de precursores costosos y/o tóxicos, equipo específico.
Solvotermal	Síntesis por reacción heterogénea mediante solventes acuosos a presión y temperatura elevadas en una autoclave	Control preciso de morfología.	Equipamiento especial y proceso lento
Combustión	Reacción exotérmica de precursores metálicos con combustibles orgánicos	Síntesis rápida	Control limitado y emisión de gases contaminantes
Impregnación	Deposición de especies sobre el soporte mediante el contacto con soluciones precursoras	Versatilidad en la aplicación de sustratos, facilidad de dopar y económica	Control limitado en la distribución, numerosos pasos secuenciales, requerimiento de la calcinación y una adherencia no uniforme.

Uno de los principales inconvenientes asociados a estas rutas es la cantidad de etapas secuenciales involucradas, muchas de las cuales requieren el uso de reactivos específicos y condiciones controladas. Estas etapas, además de ser demandantes en tiempo y recursos, generan residuos que deben ser tratados adecuadamente, lo que incrementa el impacto ambiental del proceso.

1.4.2 Rutas electroquímicas

Una alternativa para disminuir la demanda energética y la generación de residuos químicos peligrosos (RQP) de las técnicas químicas convencionales es el empleo de rutas electroquímicas, donde se induce una reacción redox. Estos procesos se realizan en celdas de dos o tres electrodos en presencia de un electrolito, una solución rica en iones, que permite el intercambio de e^- entre el cátodo (la reacción de reducción) y el ánodo (reacción de oxidación) al aplicarse un estímulo eléctrico (Figura 5). Estas condiciones de síntesis ofrecen un mayor control

morfológico sin necesidad de altas temperaturas y/o presiones durante largos periodos.

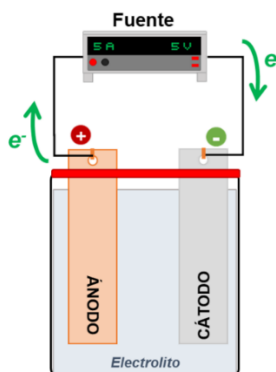


Figura 5. Esquema general de una celda electroquímica.

En la industria metalúrgica, se ha reportado la técnica superficial del anodizado, un proceso que promueve el crecimiento controlado de capas de óxido sobre la superficie del material. Este procedimiento presenta ventajas atractivas que lo convierten en una alternativa de síntesis prometedora, como la posibilidad de operar bajo condiciones experimentales estándar, el uso de reactivos de baja toxicidad y la formación de capas con mayor control morfológico y área superficial. A su vez, estas capas mejoran propiedades como la dureza y protegen al material de medios corrosivos [19].

El anodizado consiste en la oxidación electroquímica de un material previamente tratado (mediante limpieza y pulido, según el material), el cual trabaja como ánodo en una celda electroquímica. Las características de la capa formada dependen principalmente de la composición del electrolito y las condiciones de operación, logrando obtener tanto recubrimientos compactos y homogéneos (anodizado de barrera), como la formación de nanoestructuras con morfologías diversas (tales como hojas, flores, tubos) [21, 22].

En el caso de los óxidos de cobre, se ha tratado de explicar el mecanismo de reacción en el anodizado bajo distintas variables como el pH, el voltaje aplicado, la temperatura y el tiempo de tratamiento. Sin embargo, sigue siendo complejo explicar la ruta que sigue el proceso. La Figura 6 muestra un resumen de los posibles caminos.

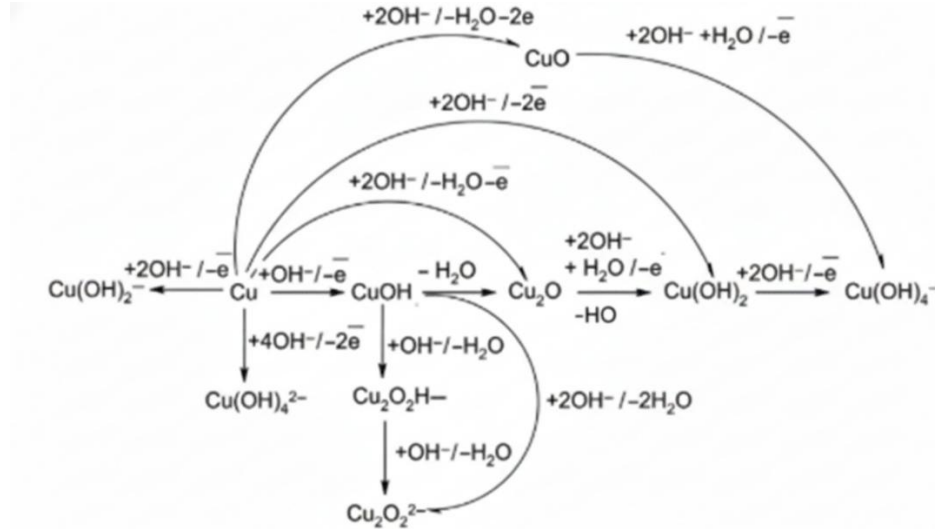
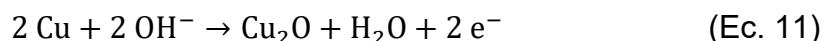


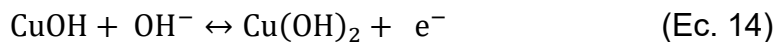
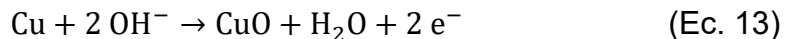
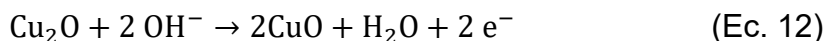
Figura 6. Esquema de la ruta de reacciones de oxidación de Cu.
Reimpreso de: Stepniowski y Misiolek (2020) [23].

El mecanismo más aceptado inicia con la adsorción de iones hidroxilo (OH^-) sobre la superficie del cobre metálico (Cu^0), esto mediante un electrolito alcalino. Esta etapa superficial favorece la formación de una capa de hidróxido de cobre Cu(OH)_2 , que puede transformarse en CuO bajo condiciones de oxidación. Las ecuaciones 8 - 10 muestran este mecanismo.



Sin embargo, varios estudios han señalado la posibilidad de un mecanismo alternativo o paralelo, en el cual se forma inicialmente Cu_2O como producto intermedio [24, 25]. En esta ruta, el Cu^0 se oxida primero a Cu^+ (formando Cu_2O , Ec. 11), y mediante una oxidación adicional, se obtiene CuO (Ec. 12). Ambas fases pueden coexistir dependiendo del voltaje y el tiempo de anodizado, además de la posible formación simultánea del hidróxido (Ec. 14). Las reacciones 11 - 14 describen el mecanismo.





La coexistencia de las distintas fases del material y su evolución en las etapas del anodizado deja evidencia que el mecanismo puede generar rutas múltiples dependientes de las condiciones experimentales, principalmente de la composición del electrolito y periodo total del proceso. Además, la nucleación y el crecimiento controlado permiten diseñar morfologías que puedan tener un efecto en el comportamiento fotoelectroquímico del material. Por tanto, comprender y dominar los mecanismos de formación de óxidos mediante anodizado es fundamental en la optimización de las capas de Cu_xO .

1.4.3 Manufactura aditiva en la fabricación de fotocatalizadores

Uno de los enfoques más innovadores para incrementar el área de contacto en fotocatalizadores inmovilizados es la modificación de la geometría del sustrato, lo que permite contrarrestar la pérdida de superficie activa ocasionada por las limitaciones de transferencia de masa. Este interés ha aumentado desde la introducción de técnicas avanzadas de manufactura que posibilitan la fabricación personalizada de materiales. Entre estas técnicas, la manufactura aditiva ha permitido el desarrollo de estructuras mejoradas de manera fácil y rápida, lo que permite explorar su empleo en la fabricación de fotocatalizadores.

La manufactura aditiva, también conocida como impresión 3D, consiste en un proceso de fabricación basado en la superposición de capas sucesivas de material, comúnmente un polímero, a partir de diseños digitales. Este método proporciona flexibilidad y libertad de diseño, permitiendo la creación de geometrías complejas que difícilmente podrían ser obtenidas mediante técnicas convencionales[26, 27]. Gracias a sus ventajas, la impresión 3D ha experimentado un crecimiento significativo en diversas áreas de investigación y desarrollo durante la última década, con aplicaciones en ámbitos académicos,

industriales y médicos, como la producción de piezas automotrices, prótesis personalizadas y figuras coleccionables [28–31].

En este sentido, la manufactura aditiva representa una alternativa atractiva para el desarrollo de configuraciones geométricas complejas con aplicación como fotocatalizadores heterogéneos que permitan una mayor exposición superficial activa durante el proceso de degradación, mejorando a su vez las pérdidas por transferencia de masa atribuidas a la inmovilización del material en sustratos planos.

1.5 Evaluación ambiental de procesos

Los proyectos industriales y de investigación se enmarcan actualmente en los lineamientos establecidos por la Agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la cual propone 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) orientados a enfrentar los principales desafíos globales. En estos objetivos se involucran los tres aspectos clave de la sustentabilidad (la economía, lo social y lo ambiental) entre los que figuran ODS como el acceso al agua limpia y saneamiento, el desarrollo de ciudades sostenibles y la promoción del bienestar social. Para evaluar el grado de sustentabilidad de un proyecto, se emplean distintas metodologías basadas en indicadores ambientales que estiman los potenciales impactos ambientales. Entre ellas, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) se ha consolidado como la herramienta más utilizada, debido a su enfoque integral y su facilidad de interpretación.

El ACV es una herramienta metodológica estandarizada por la Organización Internacional de Normalización (ISO), en la norma ISO 14040, y se define como el proceso sistemático de recopilación y evaluación de las entradas, salidas y los potenciales impactos ambientales asociados a un sistema de producto, proceso o servicio a lo largo de todas las etapas de su ciclo de vida. Este ciclo en general abarca desde la extracción y procesamiento de materias primas provenientes de recursos naturales, la etapa de manufactura y distribución, el uso o aplicación del producto, hasta su disposición final, incluyendo reciclaje [32, 33].

El propósito del ACV es proporcionar una visión holística de las cargas ambientales de un sistema, permitiendo identificar puntos críticos (conocidos como *hotspots*) de mejora y apoyar la mejora continua del sistema con enfoque hacia la sostenibilidad. Esta metodología se centra exclusivamente en el eje ambiental, excluyendo de su alcance directo las consideraciones sociales y económicas, aunque estas pueden abordarse mediante metodologías complementarias como el Análisis de Ciclo de Vida Social o Económico. Otra característica fundamental del ACV es su carácter iterativo, ya que el proceso de modelado y análisis se ajusta y refina conforme se obtiene nueva información o se mejoran las hipótesis iniciales [32–34]. La Figura 7 muestra el esquema del procedimiento establecido por la normativa previamente mencionada.

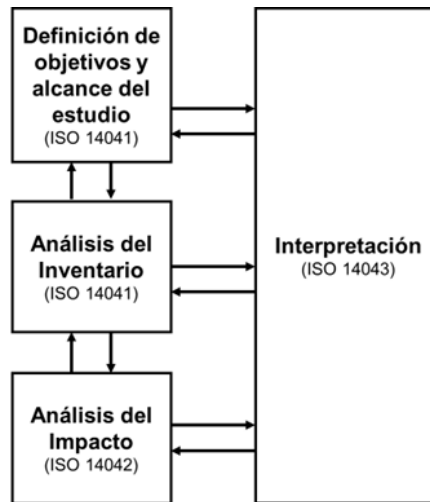


Figura 7. Etapas del ACV de acuerdo con la ISO 14040.

La primera etapa corresponde a la definición de objetivos y alcance, en la cual se establece la finalidad del estudio y responde a preguntas clave como “¿*qué se quiere analizar?*”. En esta fase se determinan los límites del sistema, es decir, que procesos y flujos estarán incluidos o excluidos del ciclo de vida bajo estudio. Dentro de esta etapa también se define la unidad funcional (UF), que constituye la medida cuantitativa de la función del sistema y sirve como referencia para garantizar la comparabilidad entre diferentes alternativas.

Posteriormente, en la segunda etapa se lleva a cabo el análisis de inventario, que consiste en la recopilación de los datos de entrada y salida asociado al sistema establecido. Dichos datos abarcan, por ejemplo, consumos de materias primas, energía, agua, emisiones al aire, descargas a cuerpos de agua, generación de residuos y otros flujos relevantes que puedan tener un impacto ambiental.

La tercera etapa corresponde a la evaluación de impactos, en la que los datos de inventario se traducen en indicadores ambientales mediante metodologías específicas, tales como ReCiPe®[35]. Esta metodología asigna factores de caracterización que permiten relacionar los flujos inventariados con categorías de impacto como calentamiento global, acidificación, eutrofización, toxicidad humana o agotamiento de recursos, entre otras. Esto para que, finalmente, la interpretación integre los resultados obtenidos en las etapas anteriores, lo que permite identificar puntos críticos y comparar escenarios. Dado el carácter holístico del ACV, la interpretación no se limita a la fase final, sino que retroalimenta todo el proceso.

La incorporación de criterios de sustentabilidad en proyectos de investigación resulta esencial para garantizar la viabilidad en los tres ejes de la sustentabilidad. En este sentido, estas métricas aportan una visión integral del desempeño de la tecnología más allá de su eficacia química y facilitan su comparación con otros procesos.

ANTECEDENTES

2.1 Impresión 3D de fotocatalizadores

La impresión 3D, cuyos orígenes se remontan a la década de 1980, experimentó su mayor impulso de crecimiento hasta el año 2017, extendiendo su aplicación a diversos sectores industriales claves como el automotriz, aeroespacial, electrónico, robótico y biotecnológico, entre otros. En la actualidad, esta tecnología se posiciona como una herramienta sólida, que ha posibilitado avances significativos en el diseño y control de procesos [27]. En el ámbito de la fotocatálisis heterogénea, se han desarrollado múltiples estructuras y soportes mediante esta técnica, con objetivos específicos orientados hacia la sostenibilidad y la eficiencia en los procesos.

La manufactura aditiva ha revolucionado la fabricación de nuevos materiales por medio de un proceso de extrusión por capas, lo que permite un mayor control en la creación de la pieza. Esta técnica ha demostrado ventajas significativas en la reducción de residuos, el tiempo y el costo total de producción al evitar el uso de procesos de manufactura sustractiva como el taladrado y el fresado. Se han realizado investigaciones que comprueban la eficiencia de esta metodología en la fotocatálisis.

Por ejemplo, Tubio *et al.* (2016) [36] lograron sintetizar estructuras $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diseñadas con impresión 3D para la reacción de Ullmann, proceso catalítico en presencia de cobre para la formación de enlaces C–C. Los catalizadores fabricados lograron mantener estabilidad y reutilización tras un tratamiento térmico sin residuos ni lixiviación al medio, lo que demostró la eficiencia de la manufactura aditiva en su aplicación en la síntesis de sustratos catalíticos.

Por otro lado, Elgoro *et al.* (2019) [37] fabricaron una microestructura de Au/TiO_2 mediante el uso de filamentos de titanio como soporte, con nanopartículas de oro adheridas antes y después de la impresión 3D para su aplicación en la producción de hidrógeno fotocatalítica a partir de mezclas gaseosas de agua/etanol. En su

trabajo evalúan la cantidad de material impregnado, la temperatura de calcinación y el diámetro de los microfilamentos del soporte, siendo este último el parámetro de mayor impacto en la reacción de hidrógeno ya que condiciona el área geométrica total expuesta.

Estos estudios demuestran que la tecnología de modelado e impresión 3D permite la generación de materiales reproducibles y eficientes con el aumento del contacto de los reactivos con el material catalizador.

2.2 Geometría de fotocatalizadores heterogéneos inmovilizados

Para la degradación de contaminantes orgánicos, se ha logrado la fabricación de soportes de configuraciones geométricas. Hui Mei *et al.* (2019) [38] diseñaron mallas con distintos arreglos huecos (circulares, cuadrados y romboides) impresos en moldes para soportes cerámicos de MoS₂. Ellos obtuvieron resultados prometedores en geometrías con ángulos rectos, obteniendo porcentajes de degradación del colorante rodamina B superiores al 45.95% en comparación con geometrías circulares (20-33%). Por otro lado, Soomin-Son *et al.* (2018) [39] sintetizaron columnas con termoplásticos y nanopartículas de ZnO para la descomposición de azul de metileno, logrando degradación del 70% después de dos horas de exposición atribuida al aumento del área de los soportes unidos al fotocatalizador.

Además de la configuración geométrica del fotocatalizador, se han reportado estudios enfocados en otros aspectos. Peñas-Garzón *et al.* (2023) [40] diseñaron cilindros de ácido poliláctico (APL) donde se sintetizaron nitratos de carbono (NC) tomando como variable principal la altura del cilindro (<50 mm) y distintos ángulos de inclinación de la estructura. Estos autores encontraron que el efecto de este último repercute en mayor medida sobre el área activa de contacto con el efluente contaminado debido a la dirección del movimiento de la solución (eje horizontal) con el fotocatalizador (vertical), lo que favorece el contacto con las moléculas orgánicas. Del mismo modo, Lawson *et al.* (2020) [41] diseñaron monolitos con distinto grado de porosidad, densidad y un área superficial promedio de 560 mm² g⁻¹, obteniendo una alta selectividad en la adsorción de CO₂. Sin embargo, el

grueso de la pared del monolito no presentó diferencias significativas en la capacidad de captura.

En este sentido, la literatura reporta que el sustrato utilizado para la inmovilización de materiales fotocatalíticos tiene un factor importante en su desempeño, tanto por efectos directos (como las modificaciones en la porosidad y el área superficial expuesta) como por efectos indirectos asociados al transporte del efluente a través de la superficie activa. Estos antecedentes resaltan la relevancia de evaluar la geometría del sustrato con el fin de optimizar el diseño de los fotocatalizadores y establecer criterios para el desarrollo de materiales.

2.3 Síntesis de óxidos de cobre en sustratos 3D

En la síntesis de semiconductores de cobre en impresiones 3D se han reportados distintas metodologías. Ahamad Salea *et al.* (2017) [42] lograron adherir partículas de cobre con el filamento de ácido poliláctico (APL) en una relación 8:2, respectivamente. La pasta obtenida se empleó como filamento de extrusión en una impresora 3D generando placas sólidas, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico de 200 a 900 °C por 4 horas, para descomponer el polímero presente. Las moléculas de CuO obtenidas fueron de baja densidad con estructuras amorfas. Sin embargo, entre las desventajas de este método incluyen la exigencia térmica por prolongados periodos, las emisiones de plástico emitidas dentro del horno y la inestabilidad de la pieza durante el tratamiento.

En otro estudio reciente, Márquez *et al.* (2022) [43] desarrollaron una metodología para la fabricación de electrodos mediante impresión 3D por sinterizado selectivo por láser (SSL) recubiertos con capas metálicas de cobre y níquel mediante deposición química (*electroless*) y electrodeposición, respectivamente para la reacción de *water splitting*. La metodología presentada destaca por la capacidad de generar capas de material reproducibles en distintos sustratos (cónicos, ovalados y rectos). No obstante, presenta posibles inconvenientes que incluye el proceso multietapa controlado y la lixiviación de impurezas al electrolito de trabajo.

Por el contrario, las técnicas electroquímicas disminuyen el impacto energético que representa la síntesis o posterior funcionalización del material, ya que operan a condiciones moderadas y con electrolitos de baja toxicidad. De acuerdo con Allam y Grimes (2011) [44], las estructuras anodizadas varían con respecto a los aditivos presentes en el electrolito, los cuales suelen ser sales de hidróxido, como el NaOH y el KOH, disueltas en solventes orgánicos.

Esto fue llevado a cabo por Shu *et al.* (2017) [45] con la síntesis de óxidos de cobre mediante una solución de polietilenglicol (PEG) y sales a distintas condiciones de corriente aplicada, adición de PEG, temperatura y tiempo de anodizado. En su trabajo, lograron obtener nanohojas de cobre de 40 nm con una fotocorriente máxima de 0.4 mA cm^{-2} bajo luz visible con la aplicación de una densidad de corriente de 1 A dm^{-2} durante 5 minutos a 80°C y una concentración de PEG de 0.5 g L^{-1} . A su vez, Acuña-Bedoya *et al.* (2022) [46] reportan distintas condiciones de anodizado en soluciones de NaOH y NH_4F ; concluyeron que con electrolitos de NH_4F y a temperaturas alrededor de los 70°C se logran películas de Cu_xO más estables a la irradiación de luz, con valores de band gap entre 1.6 y 2.3 eV.

Las técnicas de electrodeposición y anodizado aprovechan las propiedades de los materiales, ofreciendo un proceso práctico y sostenible, ya que se reduce el empleo de reactivos altamente contaminantes y la demanda energética en comparación con otras metodologías. Meléndez *et al.* (2024) [25] demostraron la eficacia de la obtención de óxidos de cobre mediante estas estrategias, destacando que su combinación con sustratos obtenidos por impresión 3D permite desarrollar materiales con mayor potencial como fotocatalizadores inmovilizados, debido al incremento del área de trabajo accesible.

En dicho estudio, se sintetizaron fotocatalizadores basados en la mezcla $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ sobre sustratos de distintos tamaños, alcanzando superficies de 1 cm^2 hasta 20 cm^2 , límite impuesto por las dimensiones del equipo disponible. El aumento del área efectiva de trabajo se reflejó directamente en mayores porcentajes de degradación del contaminante, lo cual se atribuye a la presencia

de un mayor número de sitios activos en contacto con el efluente, favoreciendo así la eficiencia global del proceso fotocatalítico.

En conjunto, estos hallazgos evidencian que no solo el incremento del área de trabajo influye en la eficiencia de los fotocatalizadores inmovilizados, sino que también la geometría del sustrato desempeña un papel determinante en el acceso a sitios activos y en la interacción con el efluente. Por ello, resulta fundamental profundizar en el estudio de estructuras que mejoren simultáneamente la superficie expuesta y el desempeño fotocatalítico, con el fin de establecer diseños que maximicen la eficiencia del proceso.

2.4 Sustentabilidad de los materiales fotocatalíticos

Se han realizado estudios de ACV comparativos enfocados en la presentación, síntesis y aplicación de diferentes fotocatalizadores. Por ejemplo, Gowland *et al.* (2024) [47] reportaron que el tratamiento de 1 L de agua utilizando fotocatalizadores de TiO_2 en suspensión reduce en un 87% la huella de carbono en comparación con aquellos inmovilizados en vidrio. Esta diferencia se atribuye principalmente al método de síntesis empleado para la inmovilización (en este caso, la impregnación química), que requiere etapas de calcinación y el uso de precursores, cuya producción incrementa el impacto ambiental. Sin embargo, mencionan que el formato inmovilizado presenta ventajas significativas frente al polvo, ya que facilita la recuperación del material y permite ciclos de reúso, mejorando la relación entre el volumen de agua tratada y la cantidad de fotocatalizador recuperado. En este sentido, los fotocatalizadores inmovilizados podrían ofrecer un mejor desempeño ambiental si se opta por una metodología de síntesis más amigable.

Bajo esta premisa, Fan Wu *et al.* (2019) [48] realizaron un análisis comparativo de la síntesis de 1 kg de nanopartículas de TiO_2 mediante rutas físicas, químicas y biológicas. Los resultados mostraron que, desde una perspectiva ambiental, las rutas biológicas presentan el menor impacto en distintos indicadores, seguidas de las físicas, mientras que las químicas ocupan la última posición, debido al uso de precursores. Sin embargo, los autores señalan que la escalabilidad de los

biorreactores aún representa un desafío, lo cual limita actualmente la rentabilidad de esta alternativa, a pesar de su potencial como ruta más sostenible.

En este contexto, las técnicas electroquímicas ofrecen ventajas relevantes al reducir el consumo de precursores y facilitar su escalabilidad en la industria metalúrgica. Diamanti *et al.* (2025) [49] realizaron un análisis comparativo frente a la técnica sol-gel para la fabricación de TiO_2 . Sus resultados muestran que los materiales obtenidos por anodizado no solo presentan mayores capacidades de remoción y fotoactividad en comparación con los sintetizados por vía química, sino que, desde una perspectiva de ACV de la cuna a la tumba, esta metodología permite la regeneración de la capa anódica, favoreciendo la reutilización del sustrato y reduciendo su impacto ambiental.

En este sentido, el anodizado es una alternativa prometedora de síntesis, no solo por la disminución de posibles efectos en el medio ambiente, sino por su relación con la aplicación y recuperabilidad del material.

JUSTIFICACIÓN

3.1 Hipótesis

La degradación fotocatalítica del sulfametoxazol será más efectiva al inmovilizar fotocatalizadores de óxido de cobre en geometrías modificadas, ya que condiciona la superficie activa expuesta, la proporción de fases Cu_xO y la eficiencia de la interacción en la interfaz contaminante – fotocatalizador.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Analizar el efecto de diferentes diseños geométricos de sustratos impresos en 3D sobre el crecimiento de semiconductores de óxido cobre y evaluar su impacto en el desempeño como fotocatalizadores para la degradación de un contaminante emergente del agua (sulfametoxazol).

3.2.2 Objetivos específicos

- I. Diseñar tres estructuras con el software AUTODESK Fusion360® con una misma área superficial, pero con diferente arreglo geométrico.
- II. Obtener y caracterizar semiconductores de cobre combinando la impresión 3D de filamento polimérico con las técnicas de electrodeposición y anodizado.
- III. Analizar la eficiencia de los fotocatalizadores con respecto a su geometría para la degradación de sulfametoxazol (contaminante emergente del agua).
- IV. Evaluar la metodología de fabricación de fotocatalizadores inmovilizados mediante un análisis de ciclo de vida.

3.3 Aportación científica

Este proyecto pretende identificar geometrías que maximicen el área electroquímicamente activa para la mejora de los procesos fotocatalíticos. La metodología será evaluada mediante ACV, mientras que los materiales obtenidos contribuirán a la mitigación de la concentración de contaminantes emergentes en agua a través de la fotocatálisis con semiconductores de óxidos de cobre.

METODOLOGÍA

El proyecto se estructura en cuatro fases: la etapa I, que abarca el diseño de sustratos plásticos y la obtención del semiconductor; la etapa II, centrada en la caracterización física y electroquímica del material como fotocatalizador; la etapa III, que consiste en la evaluación fotocatalítica de la eliminación del antibiótico sulfametoxazol (SMX) bajo irradiación de luz visible; finalmente, la etapa IV incluye el análisis de ciclo de vida de la síntesis de un fotocatalizador. La Figura 8 ilustra de manera esquemática de las etapas mencionadas.

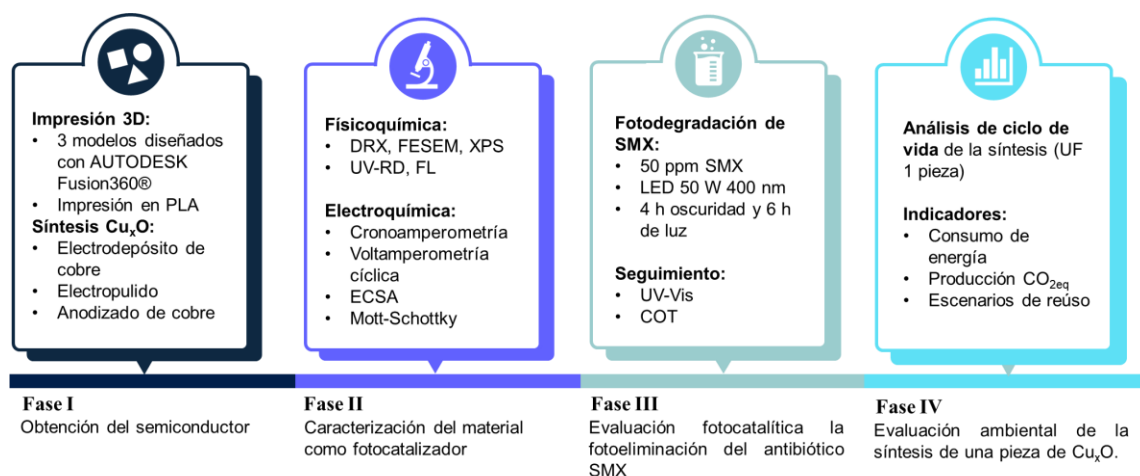


Figura 8. Resumen de la metodología.

Los residuos se dispondrán de acuerdo con los lineamientos establecidos en el Reglamento de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

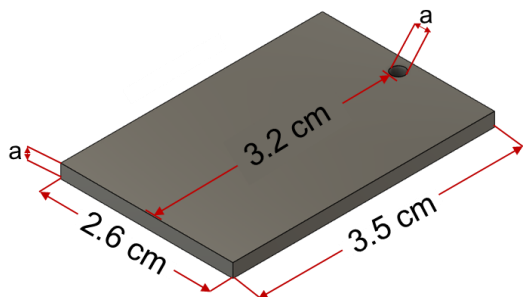
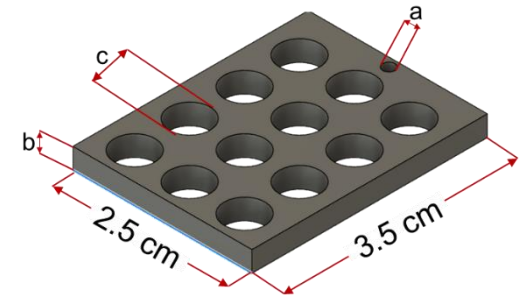
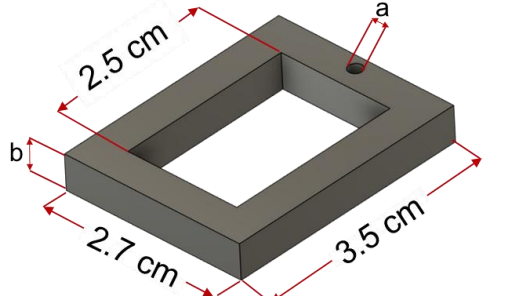
4.1 Obtención del fotocatalizador

4.1.1 Diseño e impresión de los sustratos

Se diseñaron tres sustratos 3D en el software AUTODESK Fusion360®, manteniendo un área geométrica fija de 21 cm², pero con distintas configuraciones. Cada pieza fue identificada como "M#", donde # es un número del 1 al 3, como se detalla en la Tabla 4. La impresión de las piezas se llevó a cabo mediante fabricación por deposición de material fundido (FDM, por sus

siglas en inglés) en la impresora EDER V3®, utilizando ácido poliláctico (APL) genérico como material termoplástico.

Tabla 4. Nomenclatura y medidas de las tres estructuras.

NOMBRE	ÁREA	DISEÑO
M1 – PLACA		 a) 0.2 cm
M2 – MALLA	21 cm ²	 a) 0.2 cm b) 0.3 cm c) 0.6 cm
M3 – PLACA HUECA		 a) 0.2 cm b) 0.5 cm

El APL es un compuesto polimérico de baja densidad, cuyas propiedades de punto de fusión lo colocan como el material predilecto por excelencia para las impresiones 3D. Sin embargo, como todo plástico, no posee conductividad. Para realizar la síntesis del semiconductor por la ruta electroquímica, se fabricó una pintura de base de grafito para obtener esqueletos plásticos conductores que permitan ser empleados como electrodos en una celda.

La pintura conductora se preparó mediante la mezcla de grafito en polvo, con un tamaño promedio de partícula menor a 20 μm , esmalte acrílico y alcohol

isopropílico en una proporción de 1 g:3 mL:2 mL, respectivamente. La suspensión se sometió a ultrasonido durante 5 minutos para obtener una consistencia líquida homogénea y evitar la obstrucción de la boquilla del aerógrafo. Para mejorar la eficiencia del material como electrodo, se aplicaron múltiples capas hasta alcanzar una resistencia eléctrica inferior a 100 Ω , medida con un multímetro en distintos puntos de las piezas. Finalmente, los recubrimientos se dejaron secar a temperatura ambiente y se lijaron con papel de carburo de silicio #1200 para obtener una superficie de grafito uniforme.

4.1.2 Síntesis del fotocatalizador

4.1.2.1 Electrodeposición de cobre

Posteriormente a la obtención de los esqueletos conductores, se llevó a cabo el electrodeposición de cobre en una celda electroquímica de doble electrodo usando el esqueleto conductor como cátodo y láminas de cobre como ánodo en un electrolito de 1.5 M de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 0.5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) [25]. Para mejorar la conductividad de la solución, se añadió una solución de 0.95 mM de NaCl. La Figura 9 muestra un esquema de la celda.

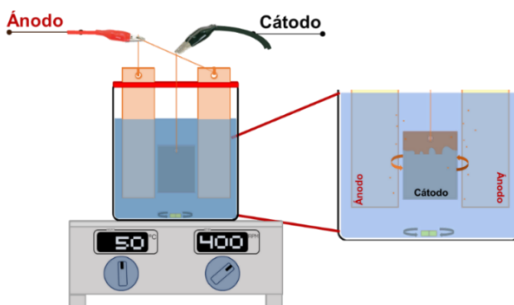


Figura 9. Esquema de la celda para el proceso de electrodeposición de cobre.

Las piezas se electrodepositaron primero mediante un pretratamiento, el cual consistió en un barrido de corriente desde los 400 mA hasta los 1000 mA durante 30 minutos para obtener una primera capa delgada y uniforme en toda la superficie. Después, para asegurar un espesor de capa deseado de 200 μm , se aplicó una corriente constante de 700 mA por 5 horas, siguiendo el análisis dimensional del principio de electrólisis de Faraday (Ecuación 8).

$$W = \frac{ItM}{nF} \quad \text{Ec.8.a}$$

Donde **W** es la cantidad de masa depositada o corroída en gramos; **I** es la corriente aplicada en Amperes; **t** el tiempo que dura el proceso en segundos; **M** la masa atómica del metal en gramos mol⁻¹; **n** los electrones de valencia del metal; **F** la constante de Faraday, 96500 Coulomb mol⁻¹. Por lo tanto, la ecuación 8.a aplicada para el electrodeposición de cobre realizado en este trabajo se muestra en la ecuación 8.b:

$$\underbrace{\left| \frac{X \text{ A}}{a \text{ cm}^2} \right|}_{\text{Corriente aplicada}} \underbrace{\left| \frac{1 \text{ C}}{\text{A-s}} \right|}_{\text{Constante de Faraday}} \underbrace{\left| \frac{1 \text{ eq}}{96500 \text{ C}} \right|}_{\text{Cu e}^-} \underbrace{\left| \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ eq}} \right|}_{\text{Peso molar Cu}} \underbrace{\left| \frac{63.55 \text{ g}}{\text{mol}} \right|}_{\text{Densidad Cu}} \underbrace{\left| \frac{\text{cm}^3}{8.9 \text{ g}} \right|}_{\text{Densidad Cu}} \underbrace{|Y \text{ s}|}_{\text{Tiempo aplicado}} = \text{espesor en cm} \quad \text{Ec.8.b}$$

Donde **X** es la variable de corriente aplicada al proceso en Amperes; **a** es el área del electrodo en cm², **Y** es la variable del tiempo total del proceso en segundos.

Se mantuvo una agitación constante de 400 rpm y una temperatura 35 °C del sistema durante todo el proceso. Las piezas electrodepositadas se lavaron con abundante agua destilada y se dejaron secar a 40 °C.

4.1.2.2 Electropulido

Posterior a la obtención de la capa deseada de cobre, se realizó un electropulido en la misma celda de doble electrodo, empleando esta vez la pieza previamente electrodepositada como ánodo y una lámina de cobre como cátodo, en un baño ácido de 104 mL de ácido fosfórico (H₂PO₄) en 96 mL de agua. Se aplicó un potencial de 4 V durante 3 minutos hasta observar una capa brillante. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y agitación de 300 rpm. Este paso permite obtener una capa más homogénea de cobre (~200 μm), lo que garantiza el crecimiento uniforme de los óxidos de cobre en la superficie en el proceso de anodizado.

4.1.2.3 Anodizado

Para el anodizado se empleó nuevamente una celda de doble electrodo. En este caso, la pieza fue el ánodo y como cátodo se emplearon placas de acero inoxidable. El electrolito fue una solución de 1 mM de polietilenglicol (PEG), 2.5

M de NaCl y 1 M de NaOH. Se aplicó una corriente de 10 mA cm⁻² durante 5 minutos a 80 °C y una agitación constante de 300 rpm, de acuerdo con la metodología reportada por Shu *et al.* [45].

Las piezas se lavaron con abundante agua destilada y se dejaron secar a 40 °C hasta que la capa de óxidos formada tuviera un aspecto aterciopelado.

Todos los procesos electroquímicos se llevaron a cabo con la fuente de poder de BK Precision® 9171B.

4.2 Caracterización fisicoquímica

Para determinar las fases cristalinas de los Cu_xO sobre la superficie, se analizó el material con la difracción de rayos X (DRX). La prueba se realizó en incidencia normal empleando el equipo D8 Discover® con rendija rectangular de 1 mm en ángulos 2θ de 40 a 120°.

Posteriormente, se empleó espectroscopía de fotoelectrón (XPS) para evaluar los estados de oxidación en las distintas piezas. Los parámetros se ajustaron al pico de carbono a 284.4 eV en la región de C1 s [25].

Siguiendo con la morfología de los óxidos en el material, así como el mapeo elemental, se empleó microscopia electrónica de barrido (FE-SEM). Se tomaron imágenes a magnificaciones de x1000, x5000 y x50000 en distintos puntos de las estructuras. A su vez, se estimó el espesor de las capas formadas.

La energía de banda prohibida se obtuvo mediante espectroscopía UV-Vis acoplada a reflectancia difusa (UV-DRS), empleando un espectrofotómetro Agilent Technologies UV-vis-NIR (modelo Cary 5000 Series) equipado con una esfera integradora. Los espectros de reflectancia se transformaron utilizando la función de Kubelka–Munk (ecuación 9).

$$[F(R) * hv]^n = A(hv - E_g) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde **F(R)** es la función de Kubelka–Munk, **hν** la energía del fotón en eV, **E_g** la energía de banda prohibida, **A** es una constante del material y **n** es una constante que depende del tipo de transición de banda (para semiconductores, suele ser

de 0.5, ya que presentan bandas indirectas). Para determinar E_g , se utilizó la curva de Tauc, donde se grafica en el eje de abscisas los datos de energía ($h\nu$) contra la función $[F(R) * h\nu]^n$ en el eje de ordenadas. El valor de la E_g corresponde a la extrapolación de la curva cuando $[F(R) * h\nu]^n = 0$.

Asimismo, se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia para analizar el comportamiento en la transferencia de carga empleando un espectrofotómetro Cary Eclipse con una lámpara de Xenon. Las mediciones se realizaron excitando las muestras a 300 nm, con una velocidad de barrido de 600 nm min⁻¹ y una rendija de emisión de 10 nm. Estas condiciones permitieron evaluar la eficiencia de recombinación de los portadores fotogenerados por los materiales estudiados

4.3 Caracterización fotoelectroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato BioLogic® SP150 y una celda de 3 electrodos, compuesta por un electrodo de trabajo (ET), uno de referencia (ER) de calomelanos (SCE, Hg/Hg₂Cl₂) o cloruro de plata (Ag/AgCl), según el caso; y un contraelectrodo (CE) de platino. Dependiendo el propósito de cada prueba, se empleó un electrolito de 0.1 M de Na₂SO₄ o 0.1 M de NaOH. Los potenciales son reportados con la conversión al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE) y la corrección del pH con la relación del Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE). La Figura 10 muestra un esquema general de la celda mencionada.

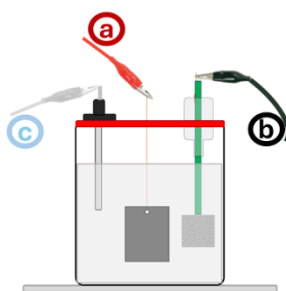


Figura 10. Celda de tres electrodos donde a) el fotocatalizador de Cu_xO como electrodo de trabajo; b) un electrodo de referencia de Ag/AgCl o Hg/HgCl y c) una malla de platino como contraelectrodo.

Previo a cada prueba, se midió el potencial de circuito abierto (OCV/OCP) de la celda durante 30 minutos o hasta su estabilidad.

4.3.1 Pruebas de fotocorriente (cronoamperometría)

Se realizaron pruebas de cronoamperometría (CA) bajo la irradiación de dos lámparas LED de 50 W (400 – 700 nm) empleando como electrolito una solución de 0.1 M de Na₂SO₄. Se alternaron los intervalos de luz y oscuridad cada 50 segundos durante un período de 10 minutos para analizar la sensibilidad del material a los estímulos luminosos.

4.3.2 Curvas de Mott-Schottky

Para identificar el tipo de semiconductor, se estimó la densidad de portadores de carga con la técnica electroquímica de Mott-Schottky. Se realizó esta prueba en la misma celda bajo oscuridad y con irradiación de luz visible, con el fin de evaluar la mejora en la generación de los portadores de carga. Los parámetros se fijaron a frecuencia de 500 Hz y una amplitud de 5 mV, en un rango de -0.4 a 0.4 V vs Ag/AgCl. Los valores se obtuvieron de acuerdo con la ecuación 10, graficando la capacitancia contra el voltaje y obteniendo la pendiente correspondiente.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{A^2 \epsilon \epsilon_0 q N} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right] \quad \text{Ec. 10}$$

Donde: **C** es la capacitancia en Coulomb, **A** el área de la pieza (21 cm²), ϵ la permitividad en el vacío (8.85x10⁻¹⁴ Faradios cm⁻¹), ϵ_0 la permitividad adimensional del semiconductor (aproximadamente de 10.2 para CuO y 7.6 para Cu₂O [50]), **q** la carga del electrón (1.602x10⁻¹⁹ Coulombs), **N** la concentración de portadores de carga (cm⁻³), **E** el potencial aplicado en Voltios, **E_{fb}** el potencial de la banda plana (*flat band*) en Voltios, **k** la constante de Boltzmann (1.3x10⁻²³ Joules K⁻¹) y **T** la temperatura en K.

4.3.3 Área electroquímicamente activa

El área electroquímicamente activa, AEA (conocida como ECSA, por sus siglas en inglés), se obtuvo como punto comparativo entre los distintos materiales fotocatalíticos fabricados. Para estimarla, se empleó la ecuación 11.

$$AEA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad \text{Ec.11}$$

Donde: C_{dl} es la capacitancia de doble capa en mF y C_s la capacitancia específica en mF cm⁻² (0.04 mF cm⁻² para metales en medio alcalino [51]), la cual describe la capacitancia de la superficie del material.

Para obtener la C_{dl} , se siguió la metodología del método capacitivo de la doble capa [52, 53]. Se realizaron ciclovoltamperometrías (CV) en una ventana de potencial de -0.8 a 0.3 V vs SCE a distintas velocidades de barrido (10, 20, 40, 60, 80 y 100 mV s⁻¹) en una solución de 0.1 M de NaOH. Esta ventana limita las reacciones del agua: la oxidación en la zona anódica (0.8 V vs SCE) y la reducción en la catódica (-1 V vs SCE), centrándose únicamente en las reacciones redox del material.

Posteriormente, se estableció el rango de potencial donde no se observa un evento Faradaico, es decir, la región donde no ocurre ninguna reacción; y se repitió el proceso anterior en esa ventana. Para este caso, se encontró entre los -0.2 a -0.04 V vs SCE. Esto permitió aplicar el método de capacitancias mediante el análisis de las corrientes anódicas y catódicas a cada velocidad y, siguiendo la ecuación 12, la estimación del parámetro.

$$I_c = \frac{(I_{anodica} - I_{catódica})}{2} \quad \text{Ec.12}$$

Se puede obtener la C_{dl} graficando la corriente (A) vs la velocidad de barrido (V s⁻¹) y calculando la pendiente con la ecuación 13.

$$m = C_{dl} = \frac{\Delta I_c}{\Delta v} \quad \text{Ec.13}$$

4.4 Degradación de sulfametoxazol (SMX)

4.4.1 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para las pruebas de degradación del SMX se utilizaron 50 mg L⁻¹ en un reactor de 150 mL. Las pruebas se llevaron a cabo durante 4 h en oscuridad y 6 h expuestas a dos lámparas LED de 50 W (λ =400 – 700 nm), ubicadas a una distancia de 10 cm del sistema, a temperatura ambiente y una agitación constante de 300 rpm.

Se tomaron muestras de 2 mL cada hora para su análisis por espectroscopía ultravioleta (UV-Vis) usando el espectrofotómetro DR6000 HACH® a longitud de onda de 266 nm [25], con el fin de medir la concentración del SMX con respecto al tiempo. Al finalizar el ciclo, se guardó la solución restante y se midió el carbono orgánico total (COT) para estimar el porcentaje de mineralización.

Para el estudio de la estabilidad y reúso de los fotocatalizadores, el material se lavó con agua destilada dejándolo secar a 40 °C para ser reutilizado inmediatamente. Este proceso se repitió durante 3 ciclos completos.

4.5 Evaluación del impacto ambiental

Se realizó un ACV de la cuna a la puerta de los fotocatalizadores de Cu_xO bajo el sistema de límites descrito en la Figura 11. En este se consideraron emisiones directas provenientes de la fabricación de los reactivos y el uso de electricidad como combustible. No se consideraron los potenciales impactos provenientes de la fabricación de la maquinaria, el transporte, equipos ni otras actividades de dicha índole. Se definió la UF como una pieza de 21 cm² de Cu_xO .

Para evaluar los potenciales impactos ambientales, se empleó la metodología ReCiPe 2016 bajo el indicador *midpoint* de cambio climático (ICC) que se reporta en kg CO₂ equivalente.

$$\text{ICC} = \text{GWP}_i m_i \quad \text{Ec.14}$$

Donde: **GWP** son las siglas en inglés del factor de *Global Warming Potential* (para CO₂, no es necesario multiplicar por un factor ya que es la unidad) y **m** es la cantidad de masa emitida en kg CO₂.

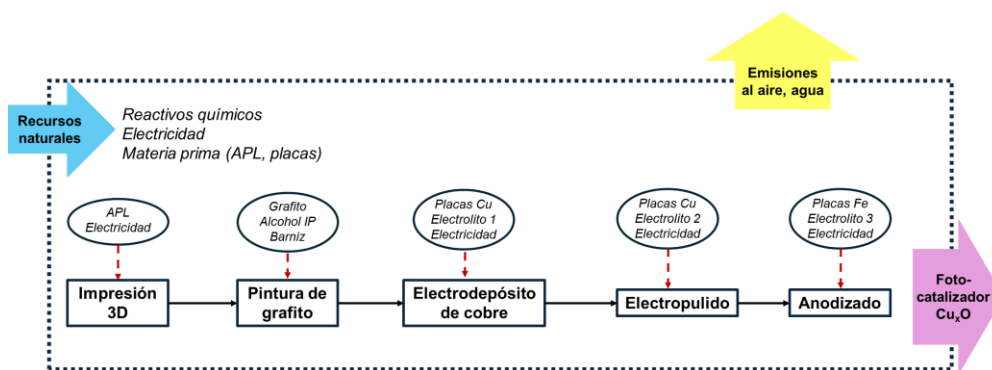


Figura 11. Diagrama de límites para la ruta electroquímica.

En el Anexo 1 se muestra un resumen de las entradas y salidas de cada etapa del proceso, así como los factores pertinentes. Se emplearon los softwares Ecolnvent® y SimaPro® para obtener los datos de las emisiones y evaluar los indicadores, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Obtención de las capas de Cu_xO

La Figura 12 muestra las tres estructuras fabricadas en cada capa del semiconductor en el sustrato plástico.

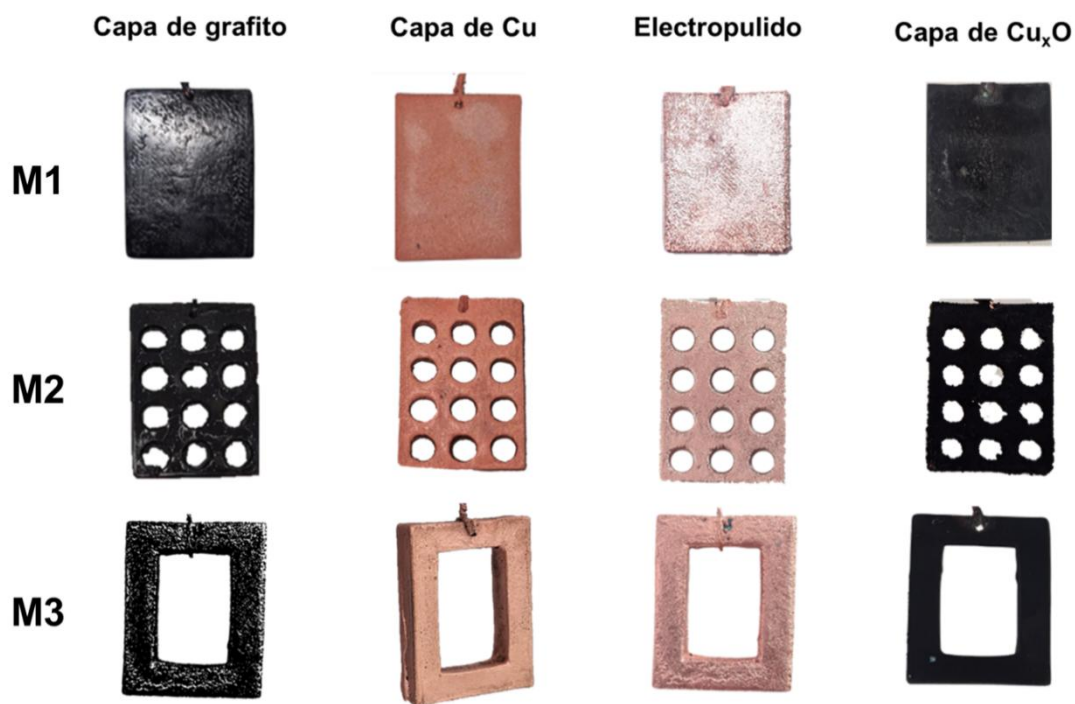


Figura 12. Visualización de las distintas capas del fotocatalizador.

Comenzando con el proceso de electrodeposición de cobre, se estimó un espesor de capa teórico de $240 \mu\text{m}$, de acuerdo con la ecuación 8.b (Capítulo IV, Sección 4.1). La contribución del barrido de corriente y el tratamiento al espesor teórico total se muestra en la Tabla 5. El propósito del barrido inicial es obtener un primer recubrimiento fino ($\sim 10 \mu\text{m}$) que permita la uniformidad en la adherencia y conductividad para el depósito siguiente.

Tabla 5. Espesor teórico de la capa de cobre electropositado.

Etapa	Corriente aplicada (mA)	Tiempo (min)	Espesor teórico estimado (μm)
	400	10	4.20
	500	5	2.63

Barrido de primera capa	600	5	3.15
	700	3.5	2.57
	800	3.5	2.94
	900	3.5	3.31
Tratamiento	700	300	220.5
Total		1835 (5 h, 30 min)	240

Para el tratamiento de 5 h se fijó a una corriente de 700 mA, ya que se observó una acumulación de cobre en las esquinas de las piezas cuando la corriente superaba los 800 mA, como se observa en la Figura 13.

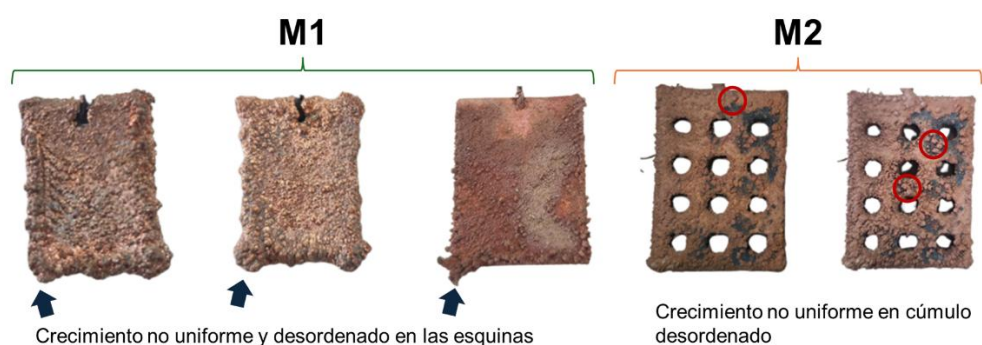


Figura 13. Crecimiento no uniforme de la capa de cobre bajo un corriente de 900 mA durante 3 horas.

Después del proceso de electrodeposición, se realizaron cortes transversales en distintos puntos de las muestras, como se muestra en la Figura 14. La Tabla 6 presenta los espesores obtenidos experimentalmente y su comparación con los valores teóricos. Los tres sustratos mostraron una eficiencia de depósito superior al 98 %, esto debido a que la celda electroquímica proporciona un medio enriquecido en cobre, tanto por el electrolito como por los ánodos de cobre puro. La incorporación de un medio ácido favorece la cinética de transferencia de carga, además de reducir la posibilidad de formación de precipitados, manteniendo así una concentración estable de especies Cu^{2+} durante todo el proceso [54].

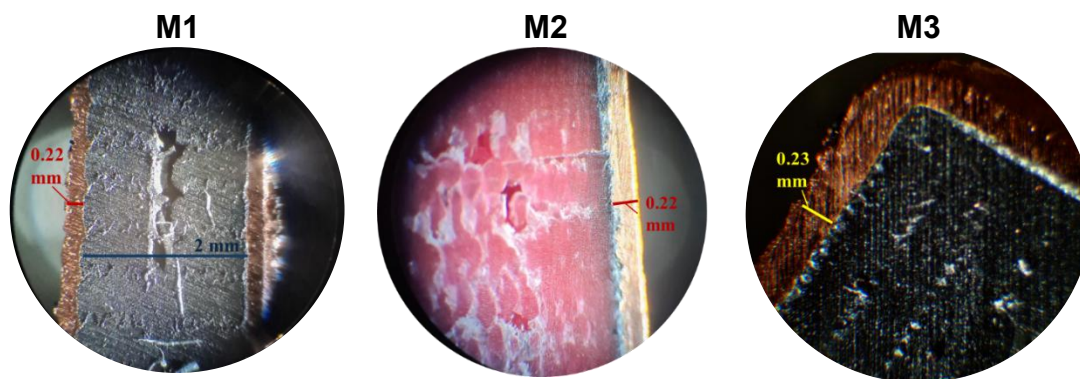


Figura 14. Cortes transversales de las piezas electrodepositadas.

Tabla 6. Espesores de la capa de electrodepósito.

	M1	M2	M3
Teórico total (mm)	0.24		
Real (mm)	0.22±0.01	0.22±0.01	0.23±0.01
Eficiencia (%)	98.59 %		99.30 %

En las esquinas de las piezas se observó una mayor deposición de cobre, a lo que se le atribuye a la concentración de líneas de campo y, por consiguiente, al aumento local de la densidad de corriente en estas regiones, favoreciendo el proceso. Este fenómeno se ha reportado principalmente para materiales porosos, donde se ha concluido que la modificación de las líneas de campo no es arbitraria, sino que pueden estar gobernadas por la estructura del material [55], por lo tanto, zonas con mayor curvatura, intersecciones o vértices generan localmente un campo más intenso. Esto explicaría, en consecuencia, el efecto en la pieza con el aumento de la corriente (Figura 13) y el espesor obtenido en el sustrato M3 en las zonas cerradas.

La Figura 15 muestra las posibles trayectorias de las líneas de campo que induce el campo eléctrico sobre las piezas.

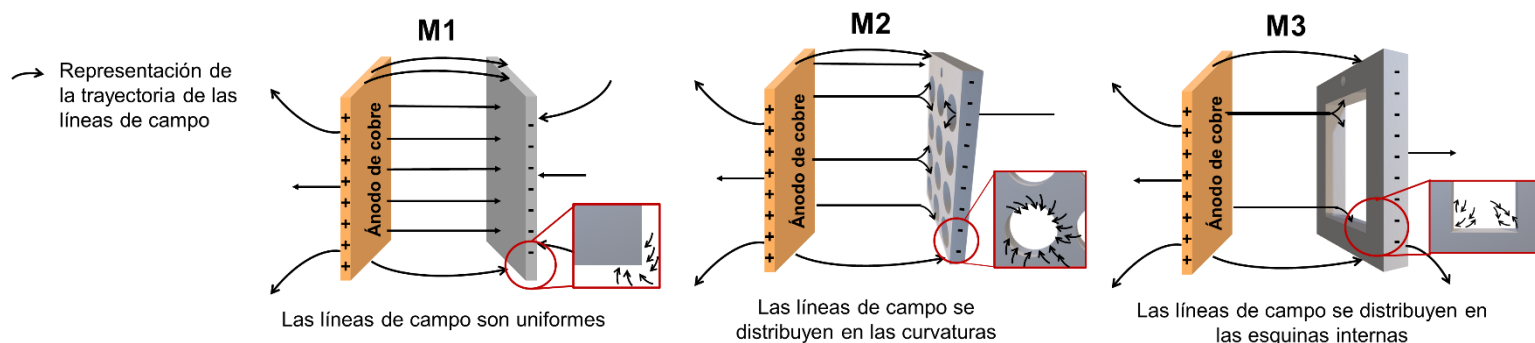


Figura 15. Líneas de campo de las piezas en una celda electroquímica.

Posteriormente, se trazaron las curvas galvanostáticas correspondientes al proceso de anodizado (Figura 16). En ellas se observan dos incrementos de potencial de magnitud similar para las tres estructuras. Estos saltos permiten distinguir claramente las etapas de crecimiento del óxido cuproso (primer salto, estabilizándose en 1 V) y el cúprico (segundo salto, en 1.7 V), según lo propuesto por Shu *et al.* (2017) [45] y Meléndez *et al.* (2024) [25].

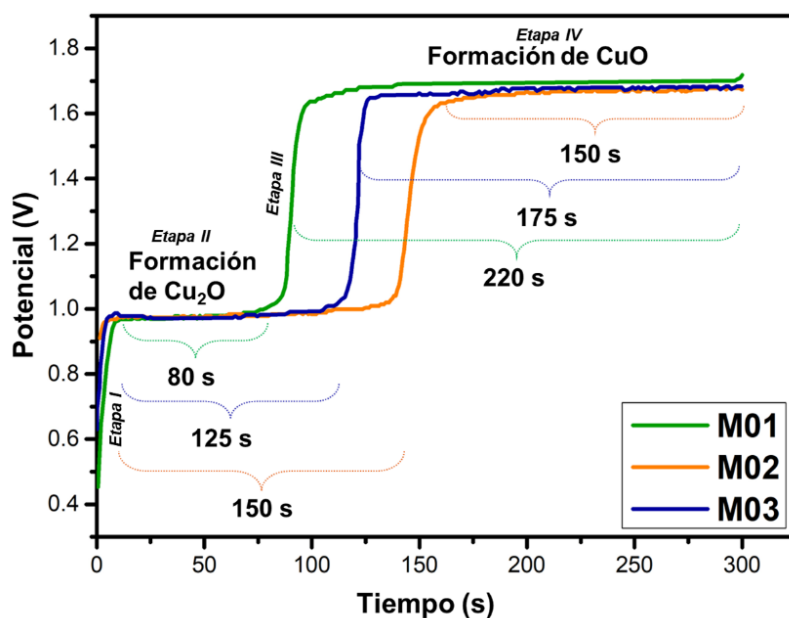
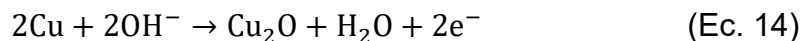


Figura 16. Curvas galvanostáticas de anodizado a 0.21 A.

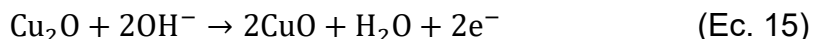
El mecanismo que siguen las curvas propuestas es de la oxidación por partes, explicado con anterioridad en el capítulo I. Por lo que, se asume que las reacciones que gobiernan este proceso es la formación de Cu_2O para luego

oxidarse a CuO, suponiendo una oxidación total sin la generación de Cu(OH)₂ (Ec.14-15).

Etapas I-II (1 V):



Etapas III-IV (1.7 V):



El rasgo más relevante de estas curvas es la duración de cada etapa según el sustrato. Se puede concluir que existe una relación directa entre la geometría y la velocidad de formación de las capas de óxido en la superficie. El sustrato M1 finaliza la etapa de crecimiento de Cu₂O a los 80 segundos, mientras que las muestras M3 y M2 lo hacen a los 125 y 150 segundos, respectivamente. Esta clara diferencia puede deberse a la distribución de los campos eléctricos (previamente discutido con el electrodeposición), fenómenos difusivos y de transporte de masa. El efecto del campo eléctrico influye en la generación inicial de la capa de Cu₂O, principalmente a través de la formación del poro y la película inicial de óxido. Esta primera reacción de oxidación (Ec. 14) consume los iones OH⁻ cercanos [56]. Por consiguiente, la subsiguiente reacción para formar CuO (Ec. 15) depende principalmente de la transferencia de masa y la difusión de estos iones hacia la superficie del material.

En electrodos con geometrías simples, como M1, la difusión de iones hacia la superficie ocurre de manera más homogénea. Esto facilita que las especies OH⁻ en el electrolito lleguen rápidamente a toda la superficie expuesta, acelerando la transición etapas de crecimiento II a III. Por el contrario, en M2 y M3 la presencia de canales o zonas hundidas modifica el campo de difusión, generando regiones donde el transporte de masa es más lento debido a los gradientes de concentración [57, 58]. En consecuencia, la difusión en los huecos limita la llegada inmediata de especies activas y prolonga el tiempo necesario para iniciar la nucleación y crecimiento de la siguiente fase de CuO.

Después del proceso de anodizado, los espesores de las capas de óxidos obtenidos se encontraron en el rango de 2 a 3 μm (Figura 17). La capa producida es comparable con lo reportado en la literatura en sustratos másicos planos [45] con valores de 4 μm . No obstante, la muestra M3 presentó un crecimiento significativamente mayor en las esquinas y vértices, alcanzando espesores cercanos a 9 μm (Tabla 7). Este comportamiento es consistente con lo observado en el electrodeposición, donde ciertas regiones concentran una mayor densidad de corriente, lo que favorece una mayor tasa de crecimiento, dando lugar a la acumulación de material observada.

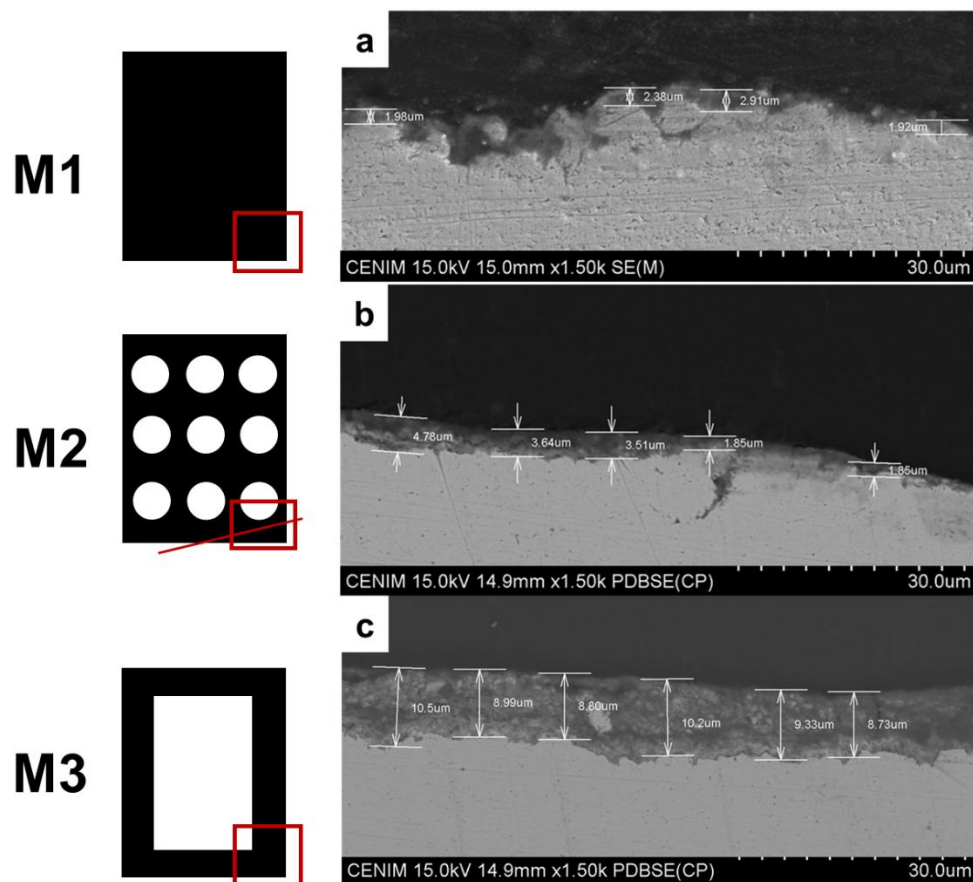


Figura 17. Espesores de la capa anódica generada en las geometrías a) M1, b) M2 y c) M3, en el corte realizado.

Tabla 7. Espesores promedio de Cu_xO en μm .

M1	M2	M3
2.28	3.12	9.41

5.2 Caracterización fisicoquímica

Las imágenes de FE-SEM muestran que, independientemente de las diferencias en el tiempo de tratamiento, los tres sustratos presentan una morfología tipo nanohojas, característica del crecimiento anódico del cobre [23, 25, 45, 56, 59] (Figura 18c.1-3). No obstante, se observan diferencias claras en su distribución, las cuales pueden atribuirse a la influencia de la geometría del sustrato sobre la dispersión local del campo eléctrico durante la oxidación.

La nucleación del óxido (entendida como la aparición de nuevos centros de crecimiento) depende de la densidad de carga en cada región. Como se discutió previamente, en superficies con curvaturas pronunciadas, bordes o cavidades, el campo eléctrico tiende a concentrarse, correspondiendo al efecto de intensificación geométrica, que modifica localmente la densidad de corriente y, por consiguiente, la tasa de nucleación del óxido [60].

En el caso del sustrato M1, siendo una superficie completamente plana, se observó una cobertura uniforme con acumulación visible de nanohojas (Figura 18.1). A mayores aumentos, las estructuras exhiben un crecimiento relativamente organizado, lo que sugiere un proceso de nucleación desarrollado simultáneamente sobre una superficie uniformemente activa, más que por una intensificación puntual del campo, donde los núcleos se encuentren distribuidos homogéneamente. Esto explica los cúmulos formados (Figura 18a.1).

En contraste, las geometrías irregulares de M2 y M3 generan regiones donde el campo eléctrico se concentra, como los bordes, esquinas internas y dentro de los orificios. Esto produce una nucleación preferencial y localizada, coherente con la mayor densidad de nanohojas y el crecimiento desordenado observado especialmente en M3. En el caso de M2, se identificaron cúmulos localizados en zonas más planas, como los bordes o laterales de los orificios, donde el crecimiento puede seguir un patrón más similar al observado en M1, aunque en menor tamaño.

En la muestra M3 se observó una mayor densidad en la formación de nanohojas (Figura 18b.3). Estas crecen en distintas direcciones e incluso superpuestas, lo

que se atribuye a la restricción del área en los bordes y esquinas. La acumulación de nanohojas superpuestas y su orientación variable son consistentes con zonas donde la densidad de corriente es localmente mayor y los sitios de crecimiento disponibles se saturan rápidamente (Figura 18c.3).

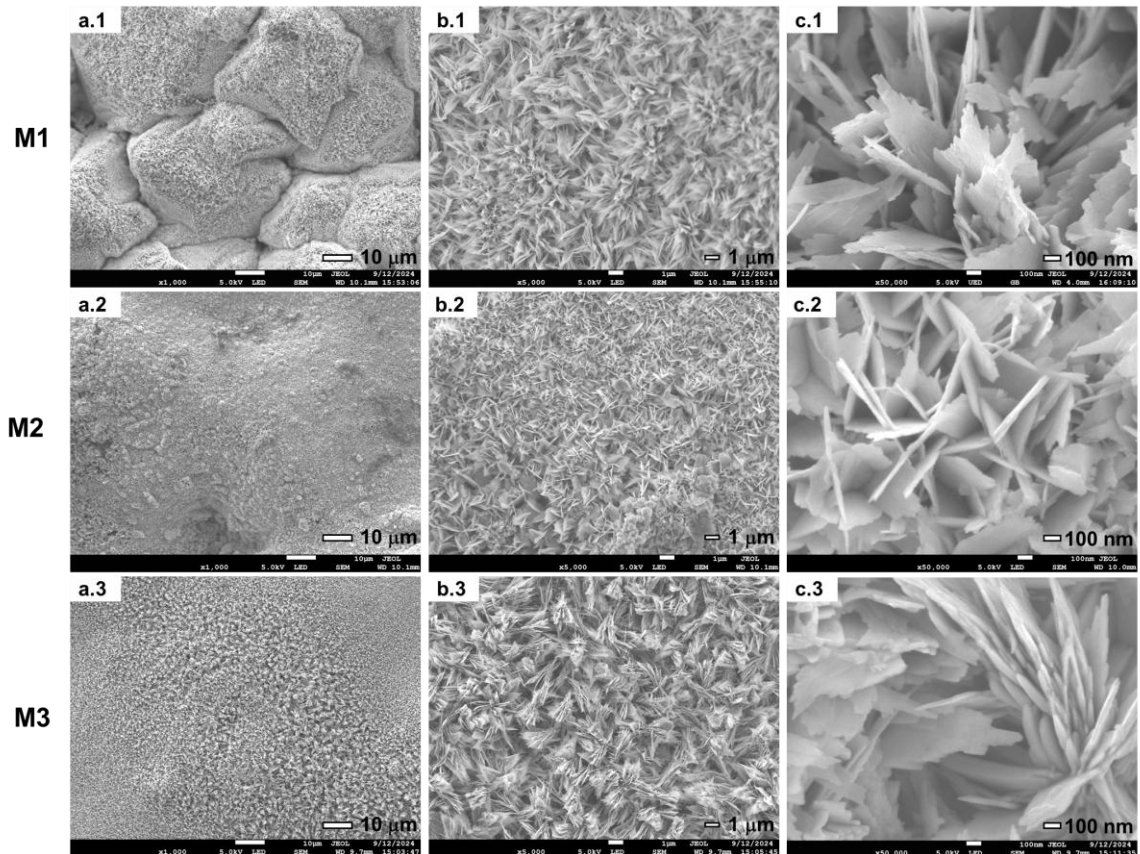


Figura 18. Imágenes de FE-SEM a distintas magnificaciones: a) x1000, b) x5000, y c) x50000 para M1, M2 and M3, respectivamente.

Basado en esto, la Figura 19 muestra una propuesta de cómo se lleva a cabo cada una de la generación y concentración de nanohojas para cada sustrato, tomando en cuenta la dispersión de los núcleos y, a su vez, las líneas de campo eléctrico previamente discutidas en la sección anterior.

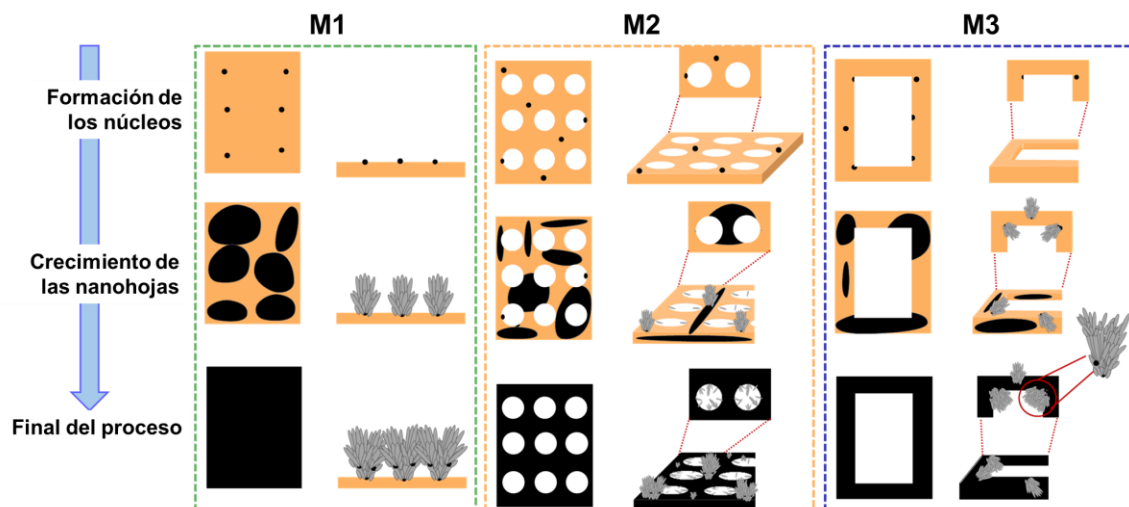


Figura 19. Visualización de la nucleación de los óxidos en las estructuras de cobre.

La Figura 20 muestra el mapeo elemental de las piezas y se estimó el porcentaje atómico de las especies de los óxidos (Figura 20b), cobre (Figura 20c) y oxígeno (Figura 20d) para cada una de las muestras, respectivamente. En los tres casos se confirma que toda la nanoestructura está compuesta por óxidos, sin evidencia de regiones metálicas expuestas, con composiciones cercanos a una proporción de 1:1 de Cu y O, correspondiente a los óxidos y la capa de cobre formadas (Tabla 8), siendo comparable a trabajo en literatura [25]. En conjunto, estos resultados evidencian un recubrimiento homogéneo, con diferencias morfológicas sutiles que pueden atribuirse a efectos geométricos específicos de cada sustrato, previamente ya discutidos.

Tabla 8. Composición elemental de Cu – O para cada uno de los sustratos.

Sustrato	% atómico de Cu	% atómico de O
M1	51	49
M2	49	50
M3	50	50

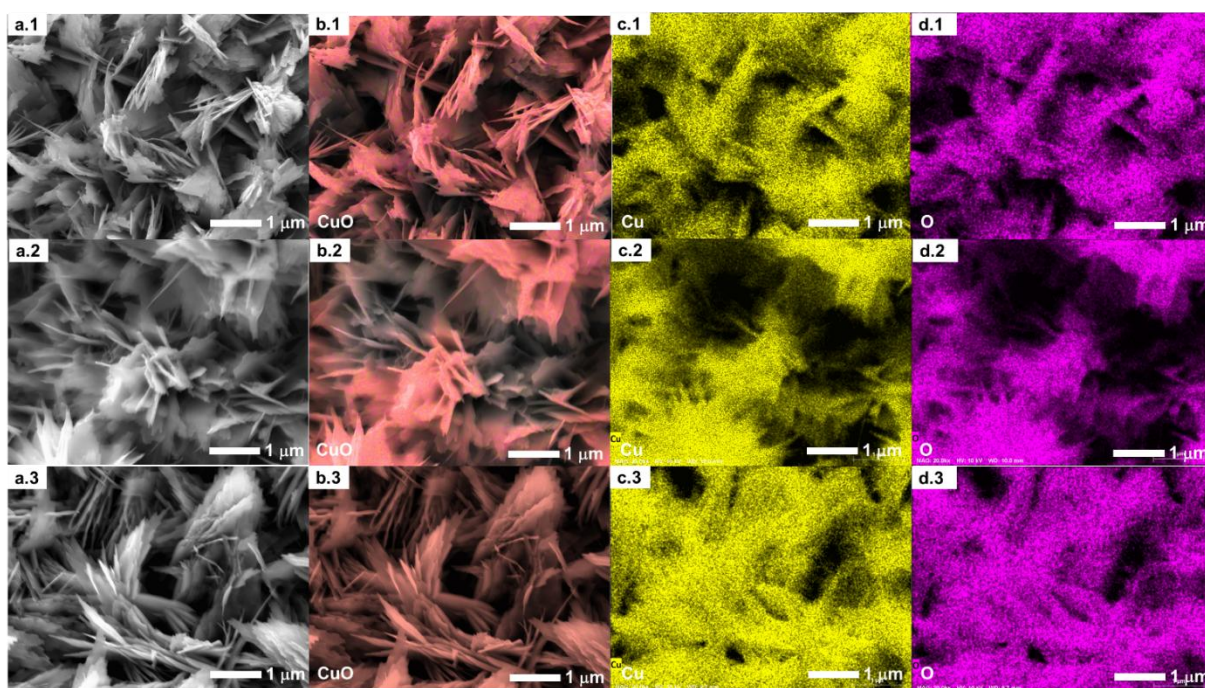


Figura 20. a) Imagen FE-SEM, mapeo elemental de b) mezcla de CuO, c) Cu and d) O para M1, M2 and M3.

La Figura 21 muestra los difractogramas de rayos X de los tres sustratos. En todas las muestras se identifican picos de difracción correspondientes al cobre metálico Cu^0 (PDF-00-004-0836), Cu_2O (PDF-00-005-0667) y CuO (PDF-00-045-0937), lo que indica la coexistencia de múltiples estados de oxidación del cobre en las estructuras sintetizadas. Entre ellos, M1 y M3 presentan una mayor intensidad relativa de los picos asociados al CuO . En contraste, solo M2 muestra señales de Cu_2O en las posiciones (111) y (020), lo que corrobora la formación de una estructura cristalina tipo cuprita. Esta variación en la composición de fases puede atribuirse a las condiciones de anodizado previamente discutidas. En M2 la etapa de formación de Cu_2O fue más prolongada, lo que permitió su desarrollo en mayor proporción antes de la oxidación hacia CuO . La ausencia de picos correspondientes a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (comúnmente en el rango de 20° a 30°) indica que, de formarse, este se presenta en fase amorfa [61].

Con base en la intensidad relativa de los picos asignados a Cu^0 , la contribución del cobre metálico sigue la tendencia $M2 = M3 > M1$. Tanto en M2 como en M3, los picos (111) y (200) muestran intensidades más elevadas, lo que indica que una fracción del sustrato permaneció sin oxidarse completamente a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Esta tendencia es coherente con el anodizado: en M1 la nucleación más uniforme a lo largo del sustrato favorece la oxidación continua y reduce la presencia de Cu^0 residual. En contraste, las geometrías de M2 y M3 generan una distribución más heterogénea, con zonas con carga concentrada mientras que otras donde su intensidad es menor, en las cuales la oxidación se ve limitada, lo que se refleja en una mayor cantidad de cobre metálico sin transformar.

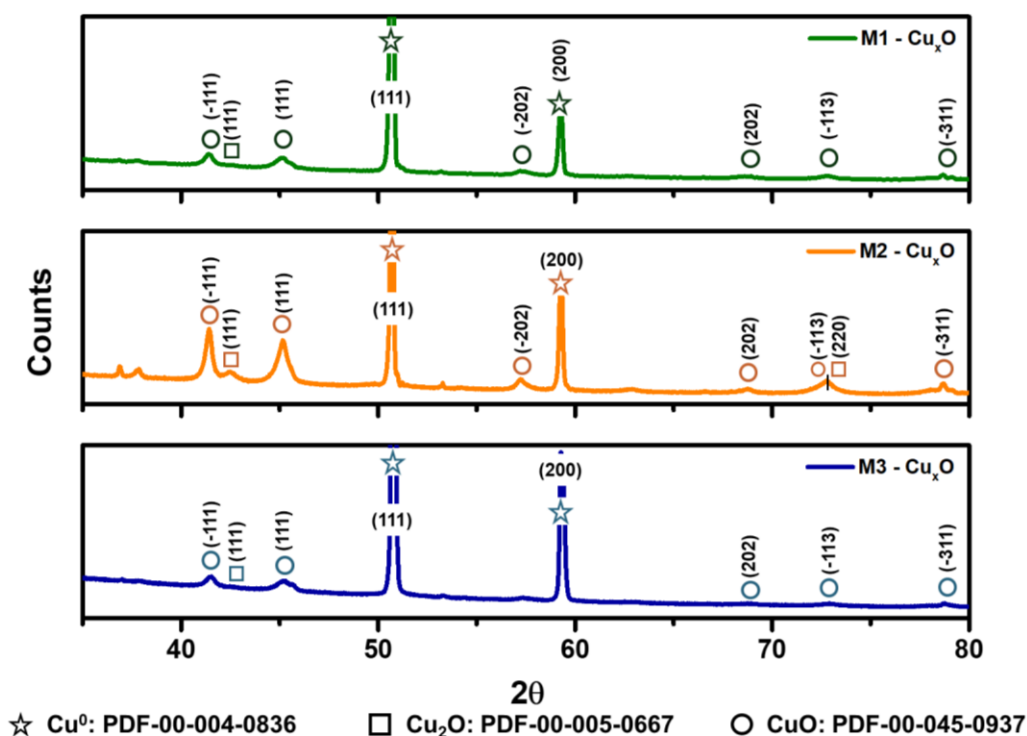


Figura 21. Difractograma de las tres estructuras de Cu_xO tras anodizado. Picos indexados a los patrones de (☆) cobre, (□) Cu_2O y (○) CuO .

Si bien las muestras presentan una morfología similar y comparten la presencia de estructuras cristalinas del cobre y sus óxidos, los análisis por XPS revelan diferencias en su composición superficial atómica relativa (Figura 22). Se realizó la deconvolución de los espectros en las regiones Cu 2p y O 1s para estimar la contribución relativa de cada especie química. La presencia de los dobletes y

satélites característicos en Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} confirma la coexistencia de CuO y Cu₂O [25, 62]. En M1 se observa una distribución equilibrada entre ambas especies, con composiciones relativas de 49 % y 51 % de CuO y de Cu₂O, respectivamente. Por el contrario, M2 presenta un predominio claro de Cu₂O (65 %) sobre el CuO (34 %); mientras que M3 exhibe una composición similar a M1, con proporciones relativas de 44 % de CuO y 56 % de Cu₂O, respectivamente. La Tabla 9 resume la composición superficial determinada para cada una de las especies en los tres sustratos.

Las diferencias observadas se atribuyen principalmente al tiempo de anodizado, ya que la composición del óxido depende de la duración relativa de las etapas II y IV. Se infiere que, al prolongar la etapa IV, la fracción de Cu₂O disminuye progresivamente hasta obtener en su totalidad CuO. No obstante, esta conversión presenta limitaciones.

Bajo condiciones galvanostáticas, la evolución del potencial muestra dos cambios de potencial asociados a la formación secuencial de Cu₂O y CuO (Sección 5.1, Figura 16). Sin embargo, una vez alcanzada la Etapa IV, el crecimiento de CuO llega a un estado de equilibrio. Esto se debe a la acumulación de Cu₂O y a las nanohojas formadas, que limitan la difusión de especies oxidantes (OH⁻) hacia la superficie activa. En consecuencia, el proceso pasa a estar controlado por transporte de masa y, como lo reporta Shu *et al.* [45], la reacción predominante se desplaza hacia la reducción del oxígeno disuelto, lo que explica la ausencia del incremento en el espesor de la capa o la proporción de CuO para tiempos superiores a los 30 minutos.

En el caso de M2, aunque la concentración del campo eléctrico dentro de los orificios favorece localmente la migración de especies, la geometría perforada introduce una limitación en el transporte de masa. Los huecos generan trayectorias difusionales más largas desde el electrolito, lo que reduce el suministro efectivo de OH⁻ y retrasa la transición de Cu₂O a CuO. Por ello, M2 presenta un retardo en el segundo salto de potencial y una mayor proporción final de Cu₂O.

Por su parte, M3 también muestra un desfase en el segundo salto; sin embargo, su composición es comparable al sustrato plano. A diferencia de M2, la geometría de M3 consiste en un marco abierto que no introduce trayectorias difusionales prolongadas, permitiendo un abastecimiento más eficiente de especies oxidantes. Esto favorece la conversión hacia CuO y minimiza el retraso en el segundo salto de potencial.

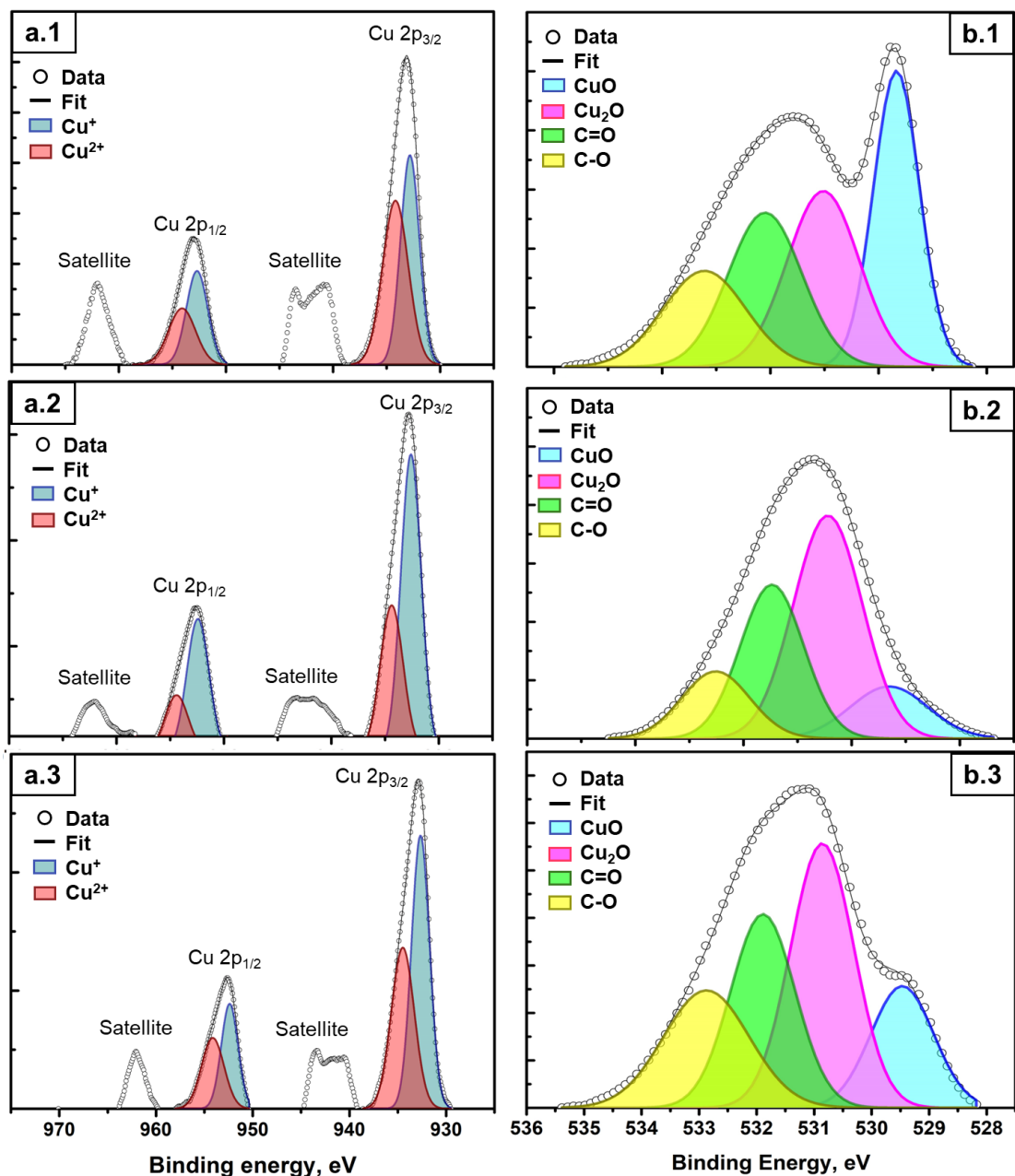


Figura 22. XPS de los sustratos M1, M2 y M3 en la a) región Cu2p, b) región O1s, respectivamente

Tabla 9. Parámetros de XPS con su respectiva composición atómica relativa.

Sustrato	Estado	Especie	BE, eV	Composición at. relativa %
M1	Cu 2p _{3/2}	Cu ⁺	932.9	33.8
		Cu ²⁺	934.2	36.1
		Satélite	943.5	
	Cu 2p _{1/2}	Cu ⁺	952.7	17.1
		Cu ²⁺	954.1	13.0
		Satélite	964.5	
	O1s	CuO	529.7	30.0
		Cu ₂ O	531.0	27.8
		C=O	532.1	24.9
		C-O	533.2	17.4
M2	Cu 2p _{3/2}	Cu ⁺	932.6	44.1
		Cu ²⁺	934.4	24.6
		Satélite	942	
	Cu 2p _{1/2}	Cu ⁺	952.4	21.6
		Cu ²⁺	954.4	9.7
		Satélite	965	
	O1s	CuO	529.3	12.0
		Cu ₂ O	530.4	45.5
		C=O	531.5	28.9
		C-O	532.5	13.5
M3	Cu 2p _{3/2}	Cu ⁺	932.6	41.2
		Cu ²⁺	934.5	30.9
		Satélite	942.4	
	Cu 2p _{1/2}	Cu ⁺	952.4	14.7
		Cu ²⁺	954.1	13.3
		Satélite	962.5	
	O1s	CuO	529.5	16.3
		Cu ₂ O	530.9	35.7
		C=O	531.9	26.6
		C-O	532.9	21.4

Como última caracterización fisicoquímica, se determinó la banda prohibida de los diferentes sustratos de Cu_xO a partir de los espectros de espectroscopía UV acoplado con reflectancia difusa (Figura 23). Se obtuvieron valores de 2 a 2.5 eV, correspondiente a las mezclas de Cu₂O/CuO en los tres casos, corroborando la presencia de estas fases y sus propiedades electrónicas [46]. Para M1 y M3, la energía es sutilmente menor, atribuido a la composición mayoritaria de CuO (cuya BG es ~1.8 eV), mientras que M2 tiene un comportamiento más similar al Cu₂O, con una BG de 2.5 eV. Estos valores son proporcionales a la estimación relativa de la composición atómica previamente mencionadas.

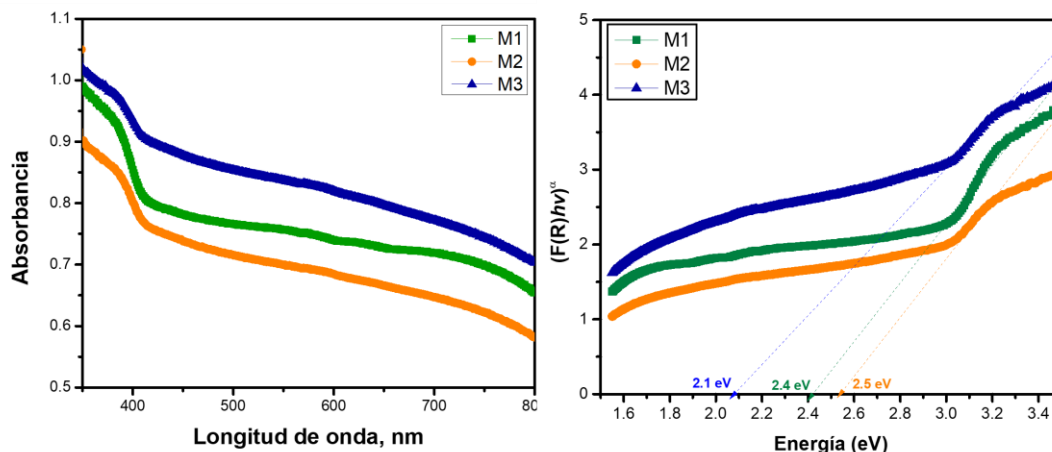


Figura 23. Estimación del ancho de banda prohibida mediante la función de Kubelka-Munk (Ec.9).

En la Figura 24 se muestra el comportamiento de fotoluminiscencia de los tres sustratos, donde un mayor pico de intensidad se relaciona con mayor recombinación de los pares e^-/h^+ . Se observa que M2 presenta menor intensidad, seguido de M1 con una diferencia mínima; en contraste, M3 exhibe la mayor tasa de recombinación, evidenciada por las perturbaciones en el rango de 600 a 700 nm. Esto se puede atribuir a la presencia mayoritaria de CuO, que es el óxido más activo, y a la acumulación de nanohojas en la superficie de M3, lo que concentra CuO en ciertas zonas y, por lo tanto, aumenta su actividad e inestabilidad bajo irradiación. Estos resultados sugieren que M3 es más eficiente en la generación de pares e^-/h^+ , sin embargo gran parte de ellos se recombinará antes de participar en la oxidación del contaminante, lo que es indeseable en la fotocatalisis.

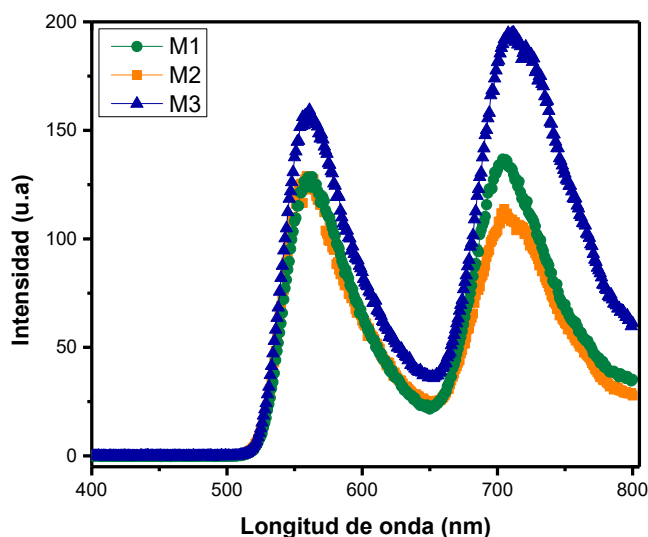


Figura 24. Fotoluminiscencia para las muestras M1, M2 y M3.

Conclusiones de la sección

- Se observaron diferencias en la formación de las capas anódicas en los tres sustratos asociadas a la geometría y a sus efectos sobre el campo eléctrico, transporte de masa y el tiempo de anodizado. En todos los casos se formaron nanohojas con composición mixta de CuO/Cu₂O.
- En el sustrato plano (M1) la formación de nanohojas y composición del óxido fueron uniformes en toda la superficie, lo que se traduce en una generación eficiente de pares e^-/h^+ bajo irradiaciones con energía de 2.2 eV ($\sim \lambda = 520$ nm) con velocidades de recombinación moderadas.
- En sustratos perforados (M2 y M3), la geometría induce una redistribución del campo eléctrico y limitaciones en el transporte de masa, lo que provoca un retardo en la oxidación de Cu₂O a CuO. En M3, la mayor acumulación local de CuO se refleja en un incremento de la intensidad de fotoluminiscencia, indicando una mayor velocidad de recombinación de los pares e^-/h^+ generados, indeseable en aplicaciones fotocatalíticas.
- Para una evaluación más precisa del desempeño fotónico de los materiales, es necesario complementar con técnicas electroquímicas que permita estimar el área realmente activa de los sustratos.

5.3 Caracterización fotoelectroquímica

La respuesta bajo luz visible se observa en las curvas de cronoamperometría (Figura 25), evidenciando la sensibilidad de los materiales frente a la irradiación. Los sustratos M1 y M3 presentan una mayor densidad de corriente fotoinducida en un rango de 10 a 13 $\mu\text{A cm}^{-2}$; sin embargo, ambos muestran cierta inestabilidad, reflejada en fluctuaciones durante los periodos de irradiación, atribuida a la mayor actividad del CuO y los procesos de recombinación de la carga. En contraste, el sustrato M2 exhibe una menor densidad de corriente de $\sim 6 \mu\text{A cm}^{-2}$, pero con una respuesta más estable y constante a lo largo del tiempo (Tabla 10). Esto demuestra que los tres materiales son activos bajo luz visible y, por lo tanto, aplicables como fotocatalizadores. Aún así, los valores obtenidos son menores a los reportados en literatura [23, 44, 45, 63], donde se alcanzan densidades de corriente de 0.5 a 10 mA cm^{-2} ; aunque en el rango de $\mu\text{A cm}^{-2}$ [25, 46].

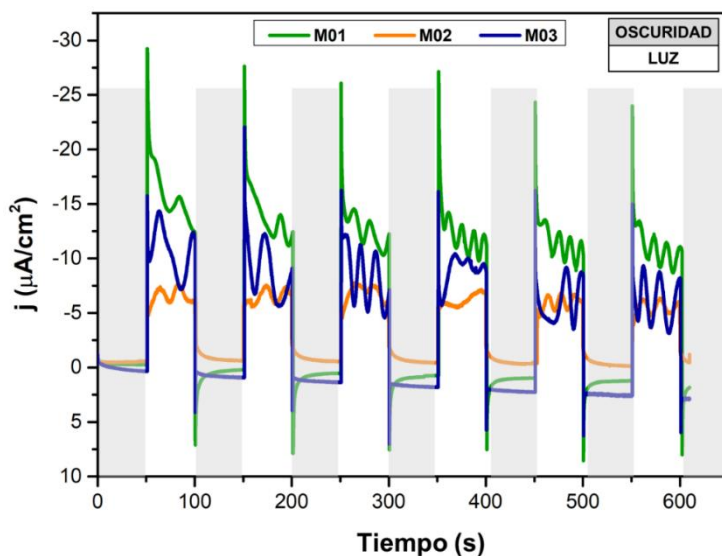


Figura 25. Cronoamperometría de los sustratos.

Tabla 10. Densidad de corriente promedio (j) exhibida por cada pieza.

Sustrato	Δj ($\mu\text{A/cm}^2$)
M1	12.57
M2	6.15
M3	11.20

La diferencia en el comportamiento bajo irradiación puede influir directamente en el rendimiento fotocatalítico de los materiales. La inestabilidad observada en los sustratos M1 y M3 en los ciclos lumínicos está asociada con una mayor tasa de recombinación de pares e^-/h^+ , lo que limita la generación de especies responsables de la ruptura de enlaces orgánicos en el proceso de fotodegradación. De acuerdo con los resultados de XPS, la mayor proporción de CuO en estos sustratos podría explicar este comportamiento, ya que este óxido, aunque más activo, tiende a presentar procesos de recombinación y fotoreducción bajo irradiación.

En contraste, la mayor estabilidad de M2 se atribuye a su mayor contenido de Cu_2O . Aunque este óxido presenta menor actividad intrínseca, su mayor ancho de banda prohibida (~ 2.2 eV) en comparación con el CuO (~ 1.5 eV) favorece una mejor separación de cargas y reduce la probabilidad de recombinación, lo que se traduce en un comportamiento más estable bajo ciclos de irradiación.

La coexistencia de fases $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ permite la formación de heterouniones que combinan la actividad del CuO con las propiedades electrónicas del Cu_2O , disminuyendo los procesos de recombinación y prolongando la vida útil del material. En este sentido, aunque M2 presenta una menor actividad inicial, su mayor estabilidad podría conferirle una eficiencia fotocatalítica superior a largo plazo en comparación con M1 y M3.

Las curvas de Mott-Schottky confirmaron el comportamiento de los semiconductores tipo- p de los Cu_xO (Figura 26). La Tabla 11 muestra un resumen de los valores de pendiente (m), densidad de portadores de carga (N) y energía de banda plana (E_{fb}) obtenidos de la Ecuación 10. La densidad de portadores de carga obtenida se encuentra dentro del rango reportado para Cu_xO , que varía de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ en materiales de alta cristalinidad hasta $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en materiales con defectos, característica común en óxidos formados por anodizado [50, 64–66].

Se observa un aumento considerable en la densidad de los portadores de carga al irradiar los tres materiales. La pieza M2 alcanza la mayor cantidad, con

$2.63 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; sin embargo, su tasa de incremento es menor en comparación con M3, que presenta un aumento de 2.22×10^{19} a $6.14 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, tres veces el valor inicial. En contraste, M1 solo presenta el 12 % de mejora en la generación de portadores.

Estos resultados sugieren que la geometría en M2 y M3 permite un aumento considerable en toda la superficie fotocatalítica, principalmente en esta última, debido al efecto que tiene esta sobre el crecimiento de la capa anódica en dichos sustratos. No obstante, esta característica también favorece los procesos de recombinación de pares e^-/h^+ , lo cual concuerda con los ensayos de fotoluminiscencia.

La energía de banda plana E_{fb} es un parámetro fundamental para estimar la posición de las bandas electrónicas de un semiconductor. En el caso de los Cu_xO , materiales de naturaleza tipo- p , el nivel de Fermi se encuentra situado próximo a la BV, por lo que el valor de E_{fb} puede emplearse como una aproximación directa de la posición de dicha banda. A partir de los diagramas de Mott-Schottky, se determinaron valores de E_{fb} en el intervalo de 0.60 a 0.70 V vs RHE (Electrodo Reversible de Hidrógeno, corregido a pH 7), lo cual coincide con los rangos comúnmente reportados en la literatura para Cu_2O y CuO en medio alcalino [16, 25]. La posición de la BV indica que, cercanos al 1 V, se oxida el agua para generar los radicales $\cdot\text{OH}$. Para los Cu_xO , la energía de los huecos no es lo suficiente para cruzar ese límite termodinámico. Por lo tanto, ellos participan en fotocátalisis con la generación del radical $\cdot\text{O}_2^-$ y la ruta indirecta de OH (Capítulo I, sección 1.2.1).

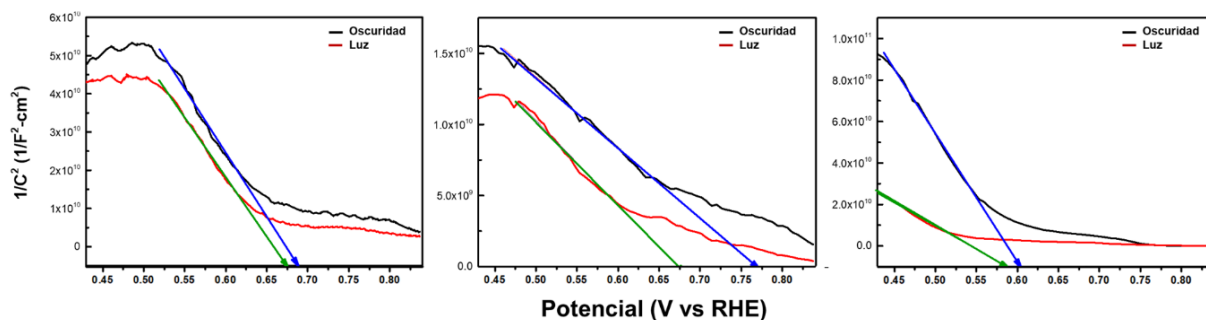


Figura 26. Curvas de MottSchottky en oscuridad y luz para M1, M2 y M3, respectivamente.

Tabla 11. Parámetros de Mott-Schottky.

	OSCURIDAD			LUZ		
	$m (F^{-2} cm^{-4} V^{-1})$	$N (cm^{-3})$	$E_{fb} (V vs RHE)$	$m (F^{-2} cm^{-4} V^{-1})$	$N (cm^{-3})$	$E_{fb} (V vs RHE)$
M1	-3.46×10^{11}	4.08×10^{19}	0.690	-3.16×10^{11}	4.47×10^{19}	0.675
M2	-6.37×10^{10}	2.21×10^{20}	0.780	-5.37×10^{10}	2.63×10^{20}	0.675
M3	-6.36×10^{11}	2.22×10^{19}	0.605	-2.30×10^{11}	6.14×10^{19}	0.581

La Figura 27 muestra las ciclovoltamperometrías de cada sustrato. En las tres estructuras se observan picos de magnitud similar a diferentes velocidades de barrido en la ventana de potencial de 0.1 a 1.3 V vs RHE (Electrodo Reversible de Hidrógeno, con corrección de pH 13). La principal diferencia entre ellas es el ancho de la región anódica dentro de la ventana de 0.9 a 1.2 V vs RHE. En particular, se observa que M1 y M2 tienen mayor área debajo la curva, mientras que M3 no exhibe una curvatura tan pronunciada. Hay distintos factores que se le atribuyen a este tipo de comportamiento en las ciclovoltamperometrías: una menor superficie electroquímica activa, producto de una menor rugosidad o porosidad, una disminución de la capacitancia de doble capa relacionada con la densidad de defectos y sitios activos o diferencias en la resistencia al intercambio de carga [67, 68]. En este caso, es posible que M3 presente estas características por una menor área activa que impide el intercambio de carga.

En la región anódica se distinguen dos picos, a 0.56 V vs RHE se muestra la oxidación del Cu^0 a Cu^+ , mientras que la zona más pronunciada entre 0.8 a 1.1

V vs RHE corresponde a la adsorción de OH^- proveniente del electrolito y la oxidación del agua. A velocidades de barrido más lentas, se observa una señal a 0.85 V vs RHE asociada a la oxidación de Cu^{1+} a Cu^{2+} . Del lado catódico, a 0.48 V vs RHE se identifica la reducción del Cu^+ a Cu^0 , mientras que la reducción de Cu^{2+} a Cu^{1+} , típicamente observada a 0.6 V [69–71], puede estar solapada en esta misma zona o no estar presente.

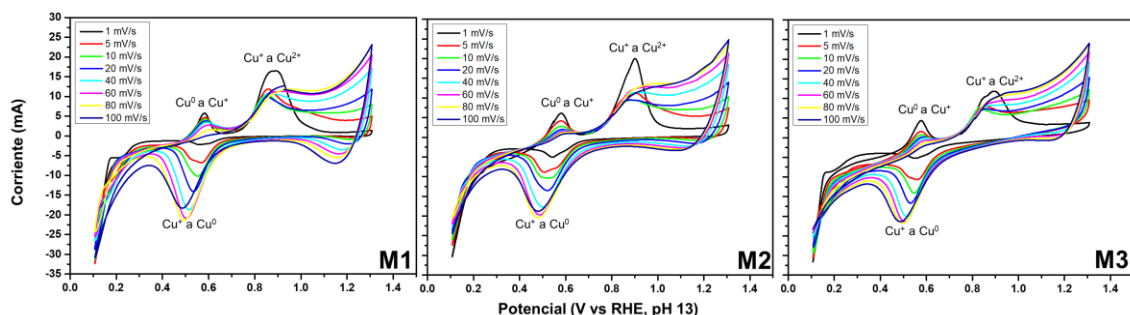


Figura 27. Ciclovoltamperometrías en 0 a 1.3 V (vs RHE a pH 13) para M1, M2 y M3, respectivamente.

De las ciclovoltamperometrías anteriores se acotó la ventana de voltaje para obtener un área no faradaica y estimar el área activa, es decir, el área de trabajo que esta participando en la capacidad de almacenar y transportar carga. En este caso, se realiza como fin comparativo de cuantificar y comparar entre los tres materiales el Área Electroquímicamente Activa (AEA, *ECSA* por sus siglas en inglés). En fotocátalisis, la AEA proveerá la información para determinar que pieza tendrá mayores sitios activos que participen en la generación de los portadores e^-/h^+ .

Se obtuvieron los ciclovoltamperogramas correspondientes a cada sustrato, donde se observa que M3 presenta un área bajo la curva considerablemente menor, mientras que M1 y M2 muestran una mayor deformación al final del ciclo (Figura 28). Para este tipo de ensayos, la respuesta ideal es obtener un ciclovoltamperograma con forma rectangular, característico de un comportamiento capacitivo, donde la corriente se encuentra dominada por procesos no faradaicos. En este contexto, una curva más rectangular y con mayor área asociada a los procesos capacitivos se traduce en una mayor superficie

electroquímicamente activa, ya que implica una mayor capacidad de acumulación de carga en la interfase electrodo-electrolito.

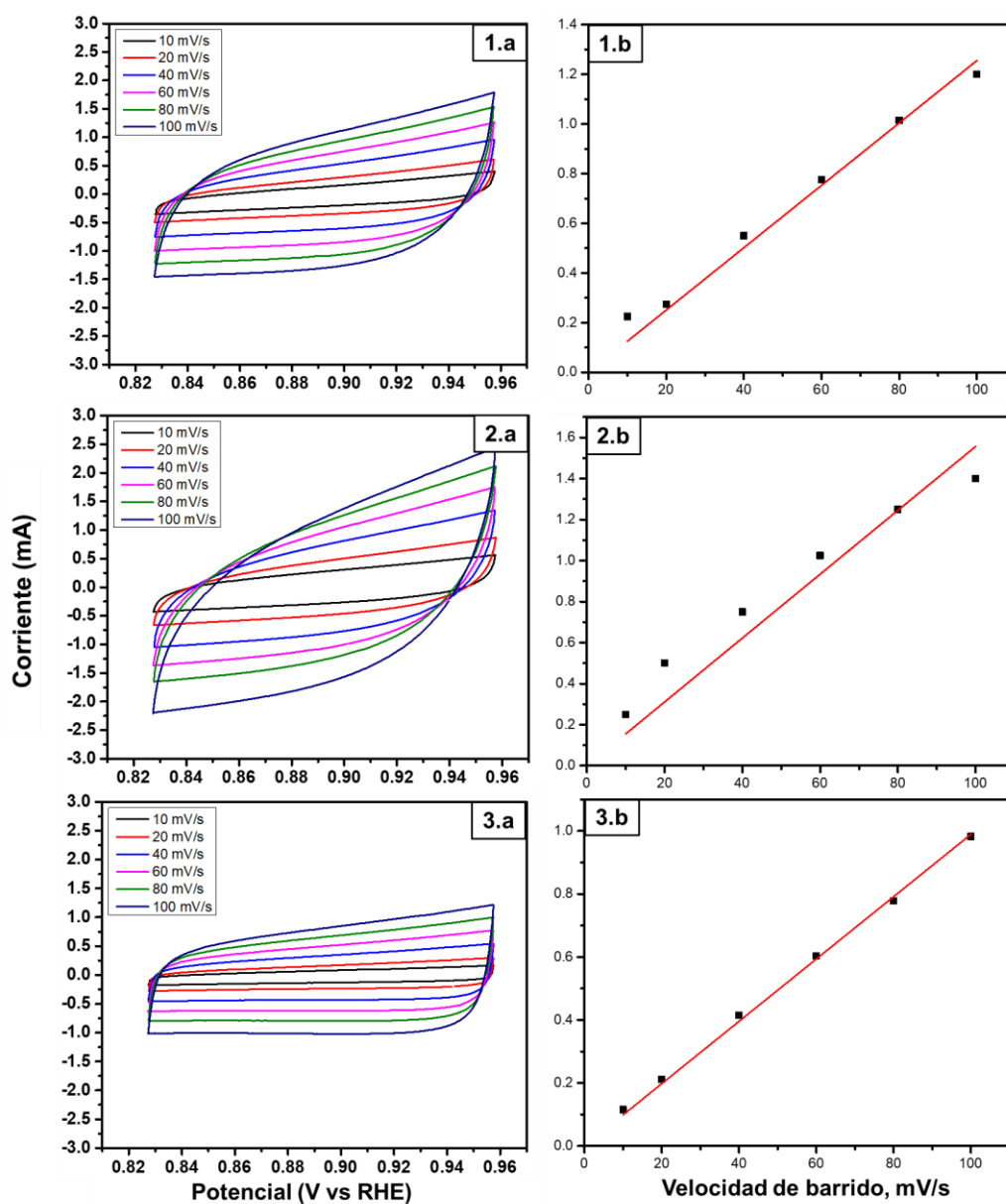


Figura 28. a) Ciclovoltamperometrías en -0.18 a -0.04 V (vs RHE) y b) relación de la corriente con la velocidad de barrido para M1, M2 y M3, respectivamente.

Tabla 12. Valores de AEA para cada pieza.

	C_{dl} (mF)	AEA (cm ²)
M1	12.55	560
M2	15.57	695
M3	9.89	442

En las curvas obtenidas, M1 y M3 presentan un comportamiento cercano al capacitivo ideal, con perfiles casi rectangulares y ligeras deformaciones a velocidades superiores a 40 mV/s. Sin embargo, M3 exhibe corrientes considerablemente menores y un perfil más plano, lo que sugiere una menor AEA o una limitación en la transferencia de carga.

Aunque los análisis de Mott-Schottky indican que M3 presenta una alta densidad de portadores de carga, las ciclovoltamperometrías revelan que no todos estos participan efectivamente en los procesos electroquímicos. Esta discrepancia puede atribuirse principalmente a fenómenos de recombinación y a restricciones en la accesibilidad de la superficie activa, lo que reduce el número de sitios disponibles para la transferencia de carga. Este comportamiento concuerda con los resultados de fotoluminiscencia, donde M3 mostró mayor tenencia a la recombinación. En conjunto, estos resultados indican que, pese a su alta generación de portadores, M3 presenta un desempeño electroquímico limitado para aplicaciones fotocatalíticas.

Por su parte, M2 muestra curvas más deformadas, con perfiles elípticos, lo que indica un comportamiento capacitivo no ideal asociado a una mayor AEA y a un carácter ligeramente resistivo. La presencia de huecos favorece la acumulación y adsorción de especies iónicas, actuando como reservorios que incrementan la superficie electroquímicamente activa y explican el aumento observado en la respuesta capacitiva.

Conclusiones de la sección

- Las tres muestras presentan actividad fotoelectroquímica bajo irradiación visible, aunque con comportamientos diferenciados. M1 y M3, con mayor proporción de CuO, muestran respuestas de fotocorriente menos estables asociadas a procesos de recombinación, mientras que M2 presenta una señal más estable, coherente con su mayor contenido de Cu₂O y una separación de cargas más eficiente.
- Los análisis de Mott-Schottky confirmaron el carácter tipo-*p* de todos los Cu_xO estudiados y evidenciaron un incremento en la densidad de

portadores bajo irradiación. M2 genera la mayor cantidad absoluta de huecos, mientras que M3 presenta la mayor variación relativa.

- El análisis del área electroquímicamente activa (AEA) mostró la tendencia $M2 > M1 > M3$, indicando una mayor disponibilidad de sitios activos para la transferencia de carga en M2.
- En conjunto, los resultados indican que M1 y M2 son los sustratos con mayor potencial para aplicaciones fotocatalíticas, al combinar una elevada actividad fotoelectroquímica (M1) y una mayor área activa y estabilidad bajo irradiación (M2).
- Aunque M3 presenta una generación significativa de portadores, su menor AEA y los procesos de recombinación limitan el aprovechamiento efectivo de la carga, lo que reduce su desempeño global como fotocatalizador.

5.4 Degradación de sulfametoxazol (SMX)

La Figura 29 muestra la remoción del contaminante durante las 10 h de tratamiento (4 h en oscuridad, 6 bajo luz visible) para las tres estructuras, comparándolo con el proceso de fotólisis de la molécula.

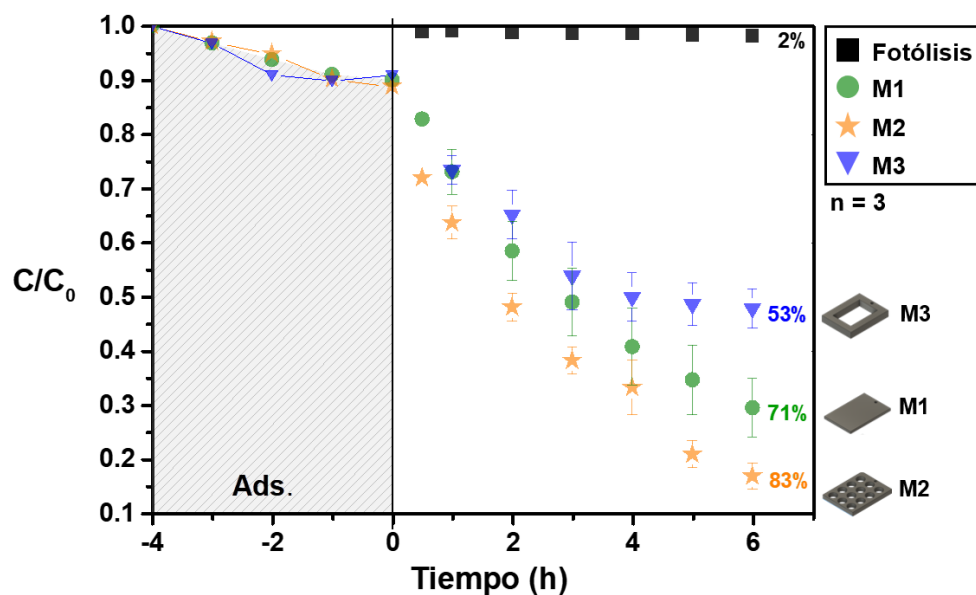


Figura 29. Fotodegradación de SMX bajo luz visible.

Para las tres geometrías, se observó una etapa inicial de adsorción de contaminante bajo oscuridad, alcanzando aproximadamente un 10 %. Una vez iniciada la irradiación de luz visible, se observó una clara diferencia en el desempeño fotocatalítico entre las geometrías. El sustrato M2 muestra la mayor eficiencia, alcanzando una degradación del 83 % del contaminante en 6 horas. Le sigue M1, con una remoción del 71 %, mientras que M3 alcanza solo un 53 %. Además, después de un ciclo de degradación las muestras adquirieron un tono grisáceo como se observa en la Figura 30. Esto puede deberse al contacto del material con el contaminante, dejando una capa ligera de SMX en la superficie o a la reducción de la capa de CuO a Cu₂O y, posiblemente, Cu⁰.

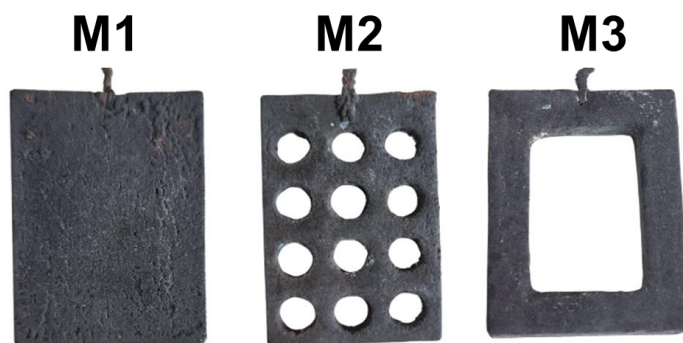


Figura 30. Capa anodizada de Cu_xO en las tres piezas después de un ciclo completo.

Este comportamiento puede explicarse a partir de las diferencias en el transporte de masa inducidas por la geometría de cada sustrato. En M2, la presencia de aberturas amplias favorece la circulación de la solución y el contacto efectivo entre el fotocatalizador y el contaminante. Asimismo, los huecos actúan como zonas de retención que incrementan el tiempo de residencia de las moléculas cerca de los sitios activos, favoreciendo la interacción con las especies oxidantes generadas y mejorando la eficiencia del proceso.

En contraste, en M3, la actividad fotocatalítica se concentra en los vértices y bordes, donde se acumulan las nanohojas, dando lugar a una distribución no uniforme de sitios activos. Esta configuración limita el transporte de masa y explica el bajo rendimiento observado después de 4 horas de irradiación, en las que ya no se evidencia una mejora significativa. A ello se suma una mayor

recombinación de los pares e^-/h^+ y la posible saturación de los sitios activos, coherente con que M3 presentaba la menor área activa. Estos factores podrían favorecer procesos de fotorreducción de CuO a Cu_2O , contribuyendo a la desactivación parcial del material.

Por su parte, M1 presenta un comportamiento intermedio, asociado al crecimiento homogéneo de las nanohojas sobre toda su superficie. Su geometría plana permite una irradiación uniforme y una exposición constante de los sitios activos al contaminante, favoreciendo una generación sostenida de especies oxidantes. Aunque el transporte de masa no es tan eficiente como en geometrías abiertas como M2, esta configuración evita zonas poco accesibles y mantiene una actividad fotocatalítica constante, reflejada en la disminución lineal de la concentración del contaminante con el tiempo.

La Figura 31 ejemplifica el transporte de masa en las piezas, donde en M2 se favorece por los canales que presenta.

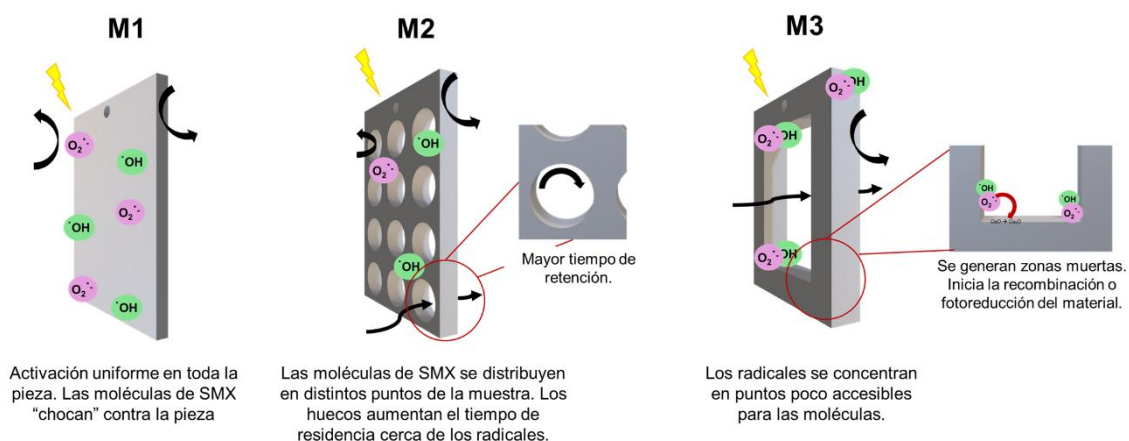


Figura 31. Proceso de fotocatalisis en las piezas.

Se determinó la mineralización del contaminante mediante la estimación del carbono orgánico total (COT) de la solución después del proceso. La Tabla 13 muestra un resumen de los resultados obtenidos, los cuales demuestran la mineralización del contaminante en los tres escenarios corroborando la tendencia previa de degradación. Sin embargo, se observan valores de mineralización superiores al 70 %, alcanzando hasta el 90 % en el caso del fotocatalizador M2.

En general, se espera un porcentaje menor de mineralización (rompimiento de la molécula original en CO₂ y H₂O) que de degradación (rompimiento de la molécula original), ya que el primero contabiliza también los posibles intermediarios orgánicos que se generen derivado de la degradación.

En los tres materiales se presenta un porcentaje mayor que el de degradación, lo cual se puede atribuir principalmente a la técnica empleada para el seguimiento de la degradación con espectroscopía UV-Vis. Esta técnica cuantifica la desaparición de la molécula original de SMX a partir de su banda característica de absorción a 266 nm, pero no la distingue de los productos intermedios orgánicos formados durante el proceso fotocatalítico, los cuales pueden presentar absorciones en un rango similar de longitudes de onda. Esto puede corroborarse con el empleo de técnicas más especializadas, como el HPLC, donde se observaría las señales correspondientes a estos compuestos.

Tabla 13. Análisis de COT.

	Porcentaje de degradación (C ₀ -C _f)/ C ₀	COT inicial (COT ₀ , mg L ⁻¹)	COT final (COT _f , mg L ⁻¹)	Porcentaje de mineralización (COT ₀ -COT _f)/ COT ₀
M1	71 %	27.32	3.68	85 %
M2	83 %		2.70	90 %
M3	53 %		7.05	74 %

De acuerdo con la literatura, la molécula de SMX sufre inicialmente la ruptura del enlace S-N, dando lugar a derivados de tipo sulfamida y compuestos aromáticos hidroxilados provenientes del anillo anilina (Anexo 2). Estos intermediarios pueden posteriormente oxidarse a productos finales mayormente inorgánicos, tales como sulfatos (SO₄²⁻), nitratos (NO₃⁻), amonio (NH₄⁺) y CO₂ [72–78], lo que podría explicar la notable disminución del COT observada. La Tabla 14 compara los valores obtenidos con la literatura, donde se observan porcentajes similares en la degradación del antibiótico, alcanzando incluso 100 % bajo irradiaciones ultravioleta.

Tabla 14. Comparación de porcentajes de degradación y mineralización con la literatura.

Ref.	Fotocatalizador	Condiciones	Tiempo	% deg.	% min.
Este trabajo	Cu _x O anodizado (21 cm ²)	50 ppm SMX 150 mL Lámparas LED 50 W 400 a 700 nm Seguimiento por UV-Vis	6 h	83 %	90 %
[78]	TiO ₂ suspendido 0.25 g L ⁻¹	100 ppm SMX 1 L Simulador solar 290 nm Seguimiento por HPLC	6 h	90 %	41 %
[79]	TiO ₂ suspendido P25	10 ppm SMX Lámpara UV 9 W Seguimiento por HPLC	120 min	100 %	90 %
[80]	Composites WO ₃ /MWCNT	10 mg dm ⁻³ SMX Simulador solar 420 – 630 nm	3 h	40 – 88 %	NA

Se realizaron los ajustes cinéticos de los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (Figura 32 y Tabla 15) de acuerdo con el mecanismo de Langmuir – Hinshelwood, donde se considera que la cinética depende únicamente de la concentración del contaminante, suponiendo la concentración de los radicales en exceso (Anexo 3). Para el caso de los sustratos M1 y M2, los cuales no presentaron desactivación durante el proceso, indican que el modelo de pseudo-primer orden describe de mejor manera el comportamiento observado, característico de los procesos fotocatalíticos.

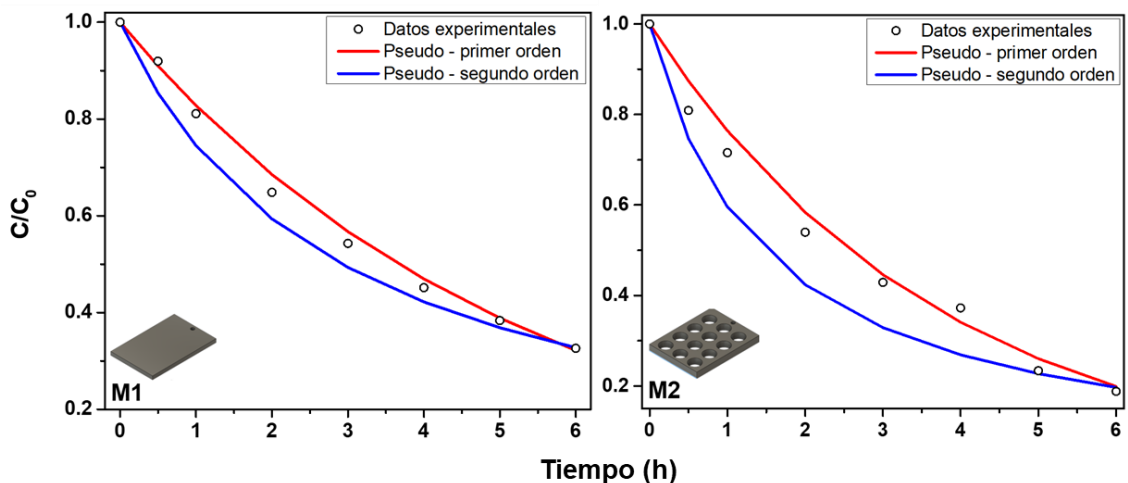


Figura 32. Ajuste de modelos cinéticos a la fotodegradación de SMX.

Tabla 15. Parámetros del ajuste de los modelos cinéticos.

Sustrato	Pseudo - primer orden		Pseudo - segundo orden	
	$\ln C_{SMX} = k_{ap}t - \ln C_{SMX0}$		$\frac{1}{C_{SMX}} - \frac{1}{C_{SMX0}} = k_{ap}t$	
	$k_{ap} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2	$k_{ap} \text{ (L mg}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	R^2
M1	0.189	0.99	0.006	0.97
M2	0.270	0.99	0.015	0.96

En ambos casos, el modelo de pseudo-primer orden mostró los valores más altos de coeficiente R^2 , alcanzando 0.99 para M1 y M2, lo que indica una excelente correlación con los datos experimentales y sugiere que la velocidad de degradación depende linealmente de la concentración del contaminante. Este comportamiento es característico de sistemas fotocatalíticos que siguen un mecanismo tipo Langmuir–Hinshelwood (L-H) bajo la suposición de que $K_{abs}C_{SMX} \ll 1$ (el desarrollo de los modelos se encuentra en el Anexo 3). Los valores de la constante cinética (k) del modelo pseudo-primer orden evidencian que M2 presentó la mayor velocidad de degradación ($k_{ap} = 0.269 \text{ h}^{-1}$), seguida por M1 (0.189 h^{-1}).

La Figura 33 muestra los resultados de cronoamperometría obtenidos para las tres piezas después del primer ciclo de degradación. Se observa que las muestras M1 y M3 presentan una señal más estable bajo irradiación de luz (líneas

punteadas) que en las pruebas iniciales (líneas sólidas), mientras que M2 no mostró cambios apreciables. Esta variación en M1 y M3 puede asociarse a la reducción parcial de CuO a Cu₂O, fase con menor actividad fotocatalítica lo que explica porque M2 no presenta gran diferencia, ya que originalmente su composición era en mayor parte del óxido cuproso a diferencia de las otras dos. Aunado a esto, M3 presenta la mayor caída en la respuesta fotocatalítica, corroborando el comportamiento previamente descrito (Tabla 16).

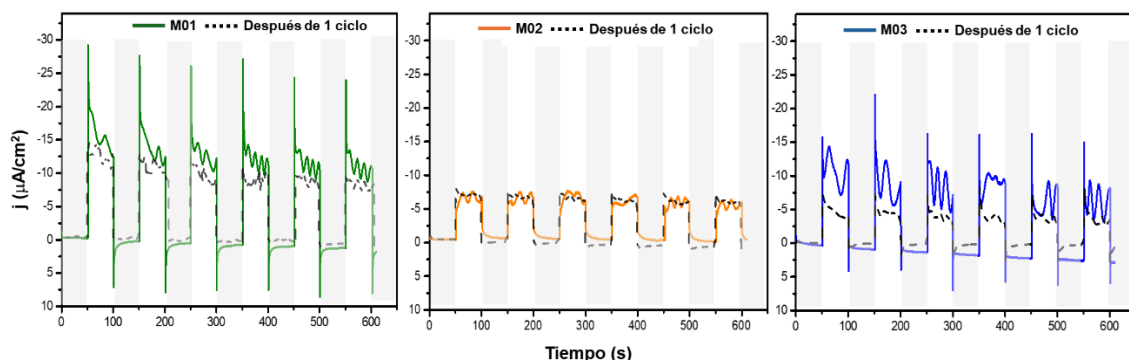


Figura 33. Cronoamperometría de las tres piezas después de un ciclo de degradación.

Tabla 16. Densidad de corriente de las piezas después de un ciclo de degradación.

	Ciclo 0	Ciclo 1	% pérdida
Sustrato	Δj ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		
M1	12.57	10.20	19 %
M2	6.15	6.10	1 %
M3	11.20	6.13	43 %

Con el objetivo de evaluar la estabilidad del material después de su uso, se realizaron tres ciclos de degradación empleando la muestra M2. En la Figura 34 se presentan los porcentajes de degradación obtenidos, donde se observa una ligera disminución en la eficiencia a partir del segundo ciclo. Aun con esta pérdida, el material conserva actividad fotocatalítica, lo que demuestra su funcionalidad tras la reutilización. Esta leve diferencia puede deberse a la saturación de la superficie con el contaminante, lo que reduce el área reactiva disponible. Asimismo, es posible que después de 12 horas de irradiación con luz visible parte del CuO se haya reducido en Cu₂O, fase menos activa, o que haya ocurrido fotocorrosión de la capa de óxido. Esta hipótesis se respalda en los

resultados de cronoamperometría, donde se observa una disminución en la densidad de corriente, atribuible a la respuesta de la actividad fotocatalítica.

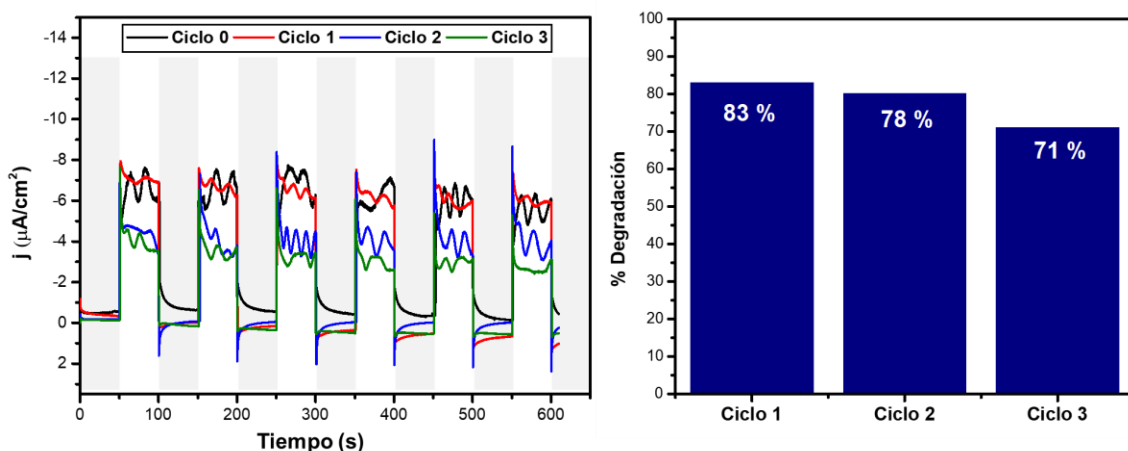


Figura 34. Cronoamperometrías después de 3 ciclos de reúso de M2 y porcentajes obtenidos en cada ciclo.

Los resultados muestran que una sola pieza sintetizada de Cu_xO puede ser reutilizada por lo menos 3 veces. Para el caso de M2, se registró una eficiencia en la degradación del 70 % del contaminante después de 18 horas de empleo y una disminución de la densidad de carga del 20 %.

Conclusiones de la sección

- Las piezas fueron aplicadas como fotocatalizadores en la degradación del antibiótico SMX con concentración inicial de 50 ppm, alcanzando entre el 52 a 83 % de remoción y 75 a 90 % de mineralización, demostrando una alta eficiencia en el tratamiento del efluente.
- Es necesario estudiar el mecanismo del rompimiento de la molécula para determinar los intermediarios formados durante el proceso.
- Los sustratos presentan vida útil para, por lo menos, 4 ciclos de 10 horas de uso, con cinéticas de degradación ajustadas a pseudo-primer orden.
- Es necesario modificar las condiciones del reactor, principalmente para analizar los fenómenos relacionados al transporte en las piezas.

5.5 Evaluación ambiental

La Figura 35 muestra la estimación de los indicadores de cambio climático, consumo de agua y consumo energético asociados a las diferentes etapas involucradas en la síntesis de una muestra fotocatalítica de 21 cm².

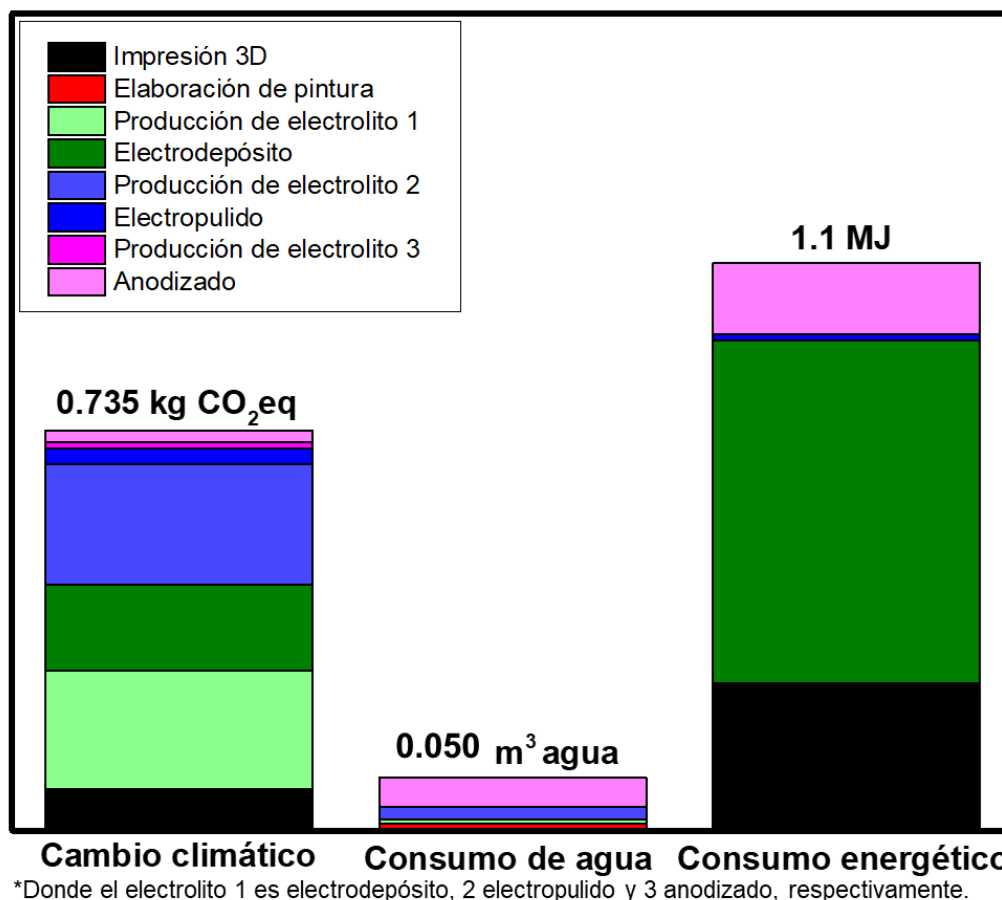


Figura 35. Estimación de los indicadores de potencial impacto en cambio climático, consumo de agua y energético para el proceso de síntesis propuesto por etapas.

En términos de impacto climático, las etapas de electrodeposición y electropulido contribuyen en mayor medida a las emisiones de dióxido de carbono equivalente (CO₂eq.) por pieza fotocatalítica. Sin embargo, gran parte de las emisiones no provienen directamente del tratamiento, sino de la producción de los reactivos utilizados en electrolito, particularmente de los ácidos, cuya síntesis a nivel industrial se basa en reacciones de combustión o por tratamiento por vía húmeda [81, 82], por lo que es importante considerar este factor en el análisis en la búsqueda de estrategias de reducción de emisiones.

Respecto al consumo de agua, se estimó un total de 0.05 m³ (50 L) necesarios para obtener una sola pieza. Este volumen se relaciona con la preparación de los electrolitos, así como los lavados intermedios de la pieza en cada etapa del tratamiento. Por consiguiente, las etapas que involucran desde el crecimiento de la capa de cobre hasta el anodizado resultan las más demandantes. Además, en el proceso de anodizado se requieren placas de acero, cuya manufactura requiere cerca de 5 m³ de agua por kg de acero, lo que contribuye al consumo en el análisis.

Por otro lado, el consumo energético total fue de 1.1 MJ (~0.3 kW), principalmente concentrándose en las etapas electroquímicas. Se observa que la impresión 3D del sustrato muestra una demanda energética solo superada el tratamiento electroquímico de mayor duración, lo que evidencia que, a pesar de no contribuir en el resto de los indicadores, su potencial impacto no es despreciable. Aun así, este valor es relativamente bajo. Basado en el precio de la electricidad en Nuevo León, México (\$ 1.388 MXN por kWh), se estimó que el costo eléctrico de la obtención de una sola pieza fotocatalítica es de \$ 0.62 MXN.

En conjunto, los resultados sugieren que los impactos ambientales más relevantes no provienen únicamente del consumo energético directo, sino de la producción de los reactivos requeridos para la síntesis. Por lo tanto, es importante resaltar la búsqueda de la reducción del uso de electrolitos o en la sustitución por alternativas de menor huella ambiental, más que en la disminución de la energía operativa. Ante esto, el siguiente escenario B analizado fue la del reúso de las soluciones electrolíticas para la fabricación de al menos 10 piezas.

Otro escenario interesante por analizar es la regeneración de las capas en una única pieza 3D. Es decir, mientras que en el escenario B de *reúso* previamente descrito solo se consideró la reutilización de las soluciones electrolíticas para la fabricación de 10 piezas diferentes, este escenario C plantea la reutilización de la propia muestra impresa. La Figura 36 muestra la comparación de ambos escenarios, considerando la impresión de una sola pieza con la capacidad de

regenerar las capas de Cu y Cu_xO hasta 10 veces, lo que equivale al uso de dicha cantidad de estructuras 3D.

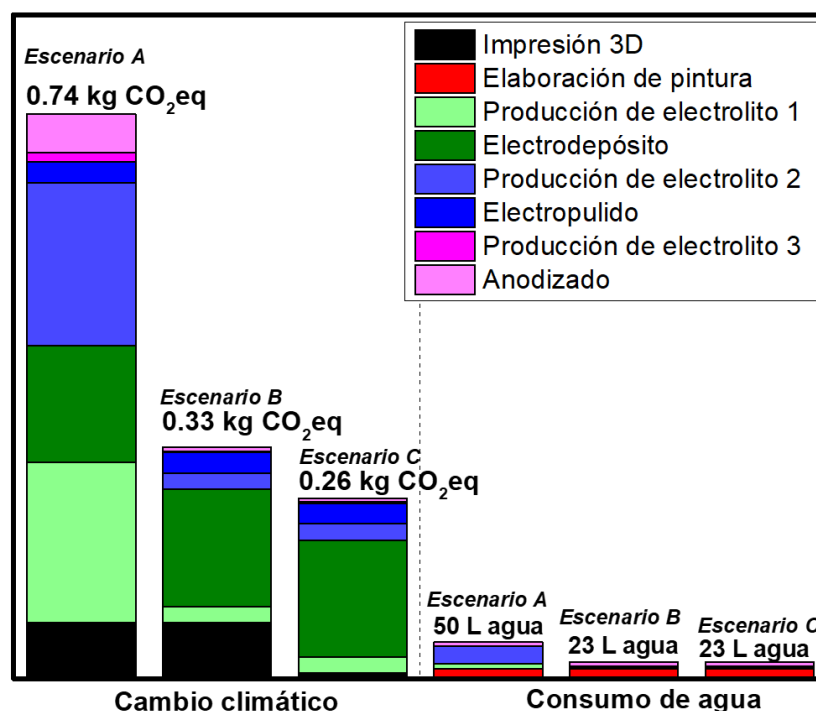


Figura 36. Estimación de los indicadores de CC y consumo de agua donde el electrolito se reusa para la obtención de 10 piezas.

Al considerar el reúso de los electrolitos en la fabricación de al menos 10 piezas, el impacto se redujo de manera significativa hasta 0.33 kg CO₂eq., acompañado de una disminución en el consumo de agua a 23 L. El desglose por etapas muestra que, aun con el reúso, etapas como el electropulido y anodizado continúan contribuyendo de manera notable a los potenciales impactos ambientales; sin embargo, la magnitud de su aporte se ve considerablemente menor en comparación con el escenario sin reúso. Esto confirma que la producción de los electrolitos es el principal factor determinante de los impactos, y que la optimización de su uso tiene un efecto más marcado que la reducción del consumo energético de las técnicas electroquímicas. Por otro lado, las emisiones pueden disminuirse hasta 0.26 kg CO₂eq con la regeneración de las piezas, disminuyendo la contribución por la impresión 3D.

En este sentido, los resultados evidencian que las técnicas electroquímicas, junto al reúso de soluciones electrolíticas y del mismo sustrato, representan una estrategia efectiva para reducir los impactos ambientales asociados a la síntesis de fotocatalizadores inmovilizados por otras técnicas que emplean precursores o mayor número de pasos (Figura 37). No solo permiten minimizar el consumo de agua y la generación de emisiones, sino que también favorece la eficiencia en el uso de materiales, contribuyendo a la sostenibilidad del proceso sin comprometer la operatividad del sistema.

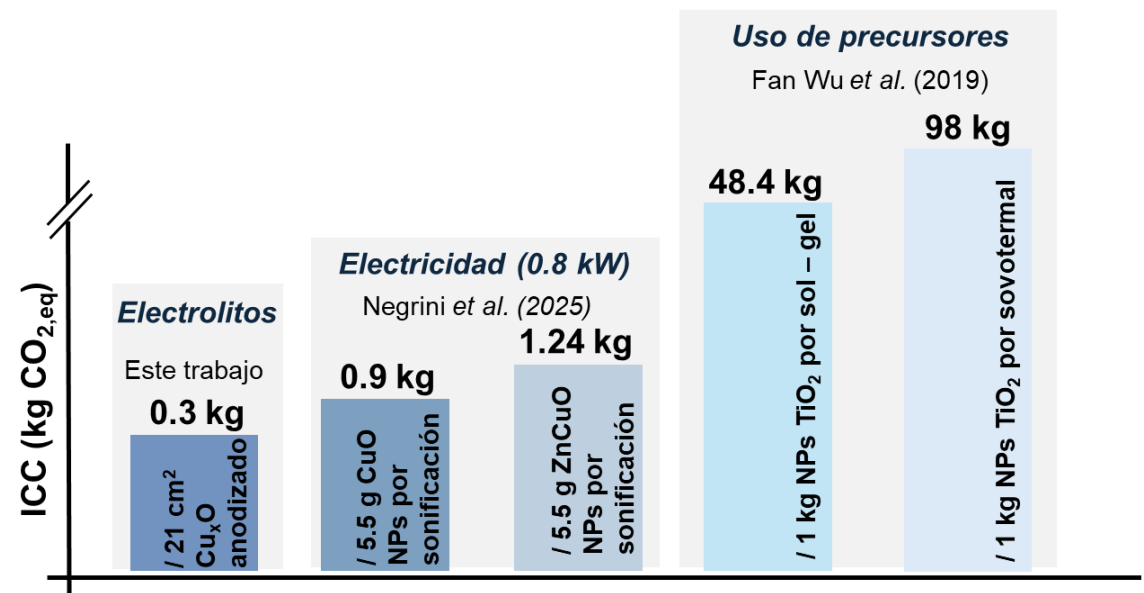


Figura 37. Comparación del indicador de cambio climático (ICC) en la obtención de fotocatalizadores por distintas técnicas.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron capas de Cu_xO sobre tres distintas estructuras 3D mediante el anodizado, obteniendo la morfología de tipo nanohojas en ellas con características electroquímicas correspondientes a semiconductores de tipo-*p*. Las curvas de anodizado y las imágenes FE-SEM revelaron una clara relación entre la geometría del sustrato y la formación de las capas anódicas.
- Se propusieron tres mecanismos de nucleación de Cu_xO del proceso de anodizado de cada una de las piezas, mostrando un desfase del tiempo de generación de los óxidos. Las geometrías planas permitieron una nucleación más homogénea, promoviendo una buena distribución de sitios activos con relaciones 1:1 de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$; mientras que las geometrías complejas o con huecos modifican el arreglo, lo que resulta en un desfase de las reacciones de formación de CuO y su disminución en la composición final, obteniendo tasas de 2:1 de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.
- Las piezas exhibieron variación en las propiedades electroquímicas relacionadas con la actividad de los óxidos generados, ya que modifican el área activa y el transporte de carga del material, esto basado en las pruebas de cronoamperometría, Mott-Schottky y ciclovoltamperometrías evaluadas.
- Las piezas fueron aplicadas como fotocatalizadores en la degradación del antibiótico SMX con concentración inicial de 50 ppm, alcanzando entre el 52 a 83 % de remoción y 75 a 90 % de mineralización, demostrando una alta eficiencia en el tratamiento del efluente. Sin embargo, es necesario estudiar el mecanismo del rompimiento de la molécula para determinar los intermediarios formados durante el proceso.
- Los fotocatalizadores inmovilizados de óxido de cobre sintetizados presentan buena estabilidad y reutilización, lo que los hace adecuados

para aplicaciones ambientales. Se lograron tres ciclos de reúso en la degradación del contaminante, obteniendo pérdidas en la densidad de corriente del 15 % y alcanzando porcentajes del 70 % de remoción en cada ciclo.

- Se estimó que la síntesis de una sola pieza genera 0.7 kg CO₂-eq., principalmente por el uso de ácidos en los electrolitos de la etapa de electrodeposición y anodizado. Es posible reducir esta emisión hasta 0.20 kg CO₂-eq. si las soluciones son reusadas por lo menos 10 veces, al mismo tiempo que se reutiliza el sustrato polimérico.
- Es necesario explorar nuevas geometrías manteniendo los canales abiertos, de manera que se beneficie mediante la mejora del transporte del contaminante y la interfaz fotocatalizador – solución, además de analizar a profundidad el mecanismo de nucleación sobre ellas. En conjunto, el estudio demuestra que optimizar la geometría del fotocatalizador es una estrategia efectiva para potenciar la actividad fotocatalítica sin necesidad de dopajes y/o heterouniones complejas.

BIBLIOGRAFÍA

1. US Environmental Protection Agency. Clean Water Act Section 502: General Definitions. (2025, March 5).
2. SEMARNAT. (2015). *De Estadística E Información Ambiental, D. G. (n.d.). Informe del Medio Ambiente*. Ciudad de México.
3. Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., & Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
4. Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018, December 1). Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>
5. Babuji, P., Thirumalaisamy, S., Duraisamy, K., & Periyasamy, G. (2023, July 1). Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. *Water (Switzerland)*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/w15142532>
6. Mustafa, B. M., & Hassan, N. E. (2024). Water Contamination and Its Effects on Human Health: A Review. *Journal of Geography, Environment and Earth Science International*, 28(1), 38–49. <https://doi.org/10.9734/jgeesi/2024/v28i1743>
7. Torres, A., Rodríguez, H. A., & Ayala, M. (2023). Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica. *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 26. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2023.590>
8. Ahmed, S. F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Uddin, M. A., ... Show, P. L. (2021). Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>
9. Sharma, S., & Bhattacharya, A. (2017, June 1). Drinking water contamination and treatment techniques. *Applied Water Science*. Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0455-7>
10. Biń, A. K., & Sobera-Madej, S. (2012). Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. *Ozone: Science and Engineering*, 34(2), 136–139. <https://doi.org/10.1080/01919512.2012.650130>
11. Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., ... Yang, L. (2021, July 1). Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>
12. Ameta, S. C. (2018). Introduction. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 1–12). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2>
13. Saravanan, R., Gracia F., & Stephen, A. (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. In M. M. Khan, D. Pradhan, & Y. Sohn (Eds.), *Springer Series on Polymer and Composite Materials Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 19–35). Gewerbestrasse: Springer.
14. Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., & Wang, S. (2017, February 15). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>

15. Li, X., Chen, Y., Tao, Y., Shen, L., Xu, Z., Bian, Z., & Li, H. (2022, June 16). Challenges of photocatalysis and their coping strategies. *Chem Catalysis*. Cell Press. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.04.007>
16. Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*.
17. Lu, Q., Yu, Y., Ma, Q., Chen, B., & Zhang, H. (2016, March 9). 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201503270>
18. Das, S., Deka, T., Ningthoukhangjam, P., Chowdhury, A., & Nair, R. G. (2022). A critical review on prospects and challenges of metal-oxide embedded g-C₃N₄-based direct Z-scheme photocatalysts for water splitting and environmental remediation. *Applied Surface Science Advances*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100273>
19. Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., ... Ronning, C. (2012). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *physica status solidi (b)*, 249(8), 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/PSSB.201248128>
20. Fouad, K., Bassyouni, M., Alalm, M. G., & Saleh, M. Y. (2021). Recent developments in recalcitrant organic pollutants degradation using immobilized photocatalysts. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 127(8). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04724-1>
21. Santos, J. S., Araújo, P. D. S., Pissolitto, Y. B., Lopes, P. P., Simon, A. P., Sikora, M. de S., & Trivinho-Strixino, F. (2021, January 2). The use of anodic oxides in practical and sustainable devices for energy conversion and storage. *Materials*. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma14020383>
22. Wang, M., Liu, Y., & Yang, H. (2012). A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures. *Electrochimica Acta*, 62, 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.054>
23. Stepniowski, W. J., & Misiolek, W. Z. (2020). Nanostructured anodic films grown on copper: a review of fabrication techniques and applications. In *Nanostructured Anodic Metal Oxides: Synthesis and Applications* (pp. 415–452). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816706-9.00013-3>
24. Jonkus, G., Levinas, R., Tsyntsar, N., & Cesiulis, H. (2025). Insights into the Electrochemical Synthesis and Supercapacitive Behaviour of 3D Copper Oxide-Based Nanostructures. *Solids*, 6(2). <https://doi.org/10.3390/solids6020015>
25. Meléndez-González, P. C., Pech-Rodríguez, W. J., Luévano-Hipólito, E., Hernández-Ramírez, A., & Hernández-López, J. M. (2024). Innovative syntheses of immobilized Cu₂O semiconductors grown on 3D prints and their photoelectrochemical activity for sulfamethoxazole degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112551>
26. Kluska, E., Gruda, P., & Majca-Nowak, N. (2018). The Accuracy and the Printing Resolution Comparison of Different 3D Printing Technologies. *Transactions on Aerospace Research*, 2018(3), 69–86. <https://doi.org/10.2478/tar-2018-0023>
27. Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition*. *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Second Edition*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
28. Zhu, Z., Ng, D. W. H., Park, H. S., & McAlpine, M. C. (2021, January 1). 3D-printed multifunctional materials enabled by artificial-intelligence-assisted fabrication technologies. *Nature Reviews Materials*. Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-00235-2>
29. Shahrubudin, N., Lee, T. C., & Ramlan, R. (2019). An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications. In *Procedia Manufacturing* (Vol. 35, pp. 1286–1296). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>

30. Karkun, M. S., & Dharmalingam, S. (2022). 3D Printing Technology in Aerospace Industry – A Review. *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace*, 9(2). <https://doi.org/10.15394/ijaaa.2022.1708>
31. Beg, S., Almalki, W. H., Malik, A., Farhan, M., Aatif, M., Rahman, Z., ... Rahman, M. (2020, September 1). 3D printing for drug delivery and biomedical applications. *Drug Discovery Today*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.07.007>
32. Chau, C. K., Leung, T. M., & Ng, W. Y. (2015). A review on life cycle assessment, life cycle energy assessment and life cycle carbon emissions assessment on buildings. *Applied Energy*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.023>
33. Jolliet, Olivier. (2020). *Environmental Life Cycle Assessment*. Taylor & Francis.
34. Guinée, J. B., Heijungs, R., Huppes, G., Zamagni, A., Masoni, P., Buonamici, R., ... Rydberg, T. (2011). Life cycle assessment: Past, present, and future. *Environmental Science and Technology*, 45(1), 90–96. <https://doi.org/10.1021/es101316v>
35. Rigamonti, L., & Mancini, E. (2021, October 1). Life cycle assessment and circularity indicators. *International Journal of Life Cycle Assessment*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11367-021-01966-2>
36. Tubio, C., Azuaje, J., Escalante, L., Coelho, A., Guitián, F., Sotelo, E., & Gil, A. (2016). 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst. *Journal of Catalysis*, 334, 110. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.019>
37. Elkoro Ugarteburu, A., Soler, L., Llorca, J., & Casanova, I. (2019). 3D printed microstructured Au/TiO₂ catalyst for hydrogen photoproduction. *Applied Materials Today*, 16, 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.06.007>
38. Mei, H., Huang, W., Liu, H., Pan, L., & Cheng, L. (2019). 3D printed carbon-ceramic structures for enhancing photocatalytic properties. *Ceramics International*, 45(12), 15223–15229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.008>
39. Son, S., Jung, P. H., Park, J., Chae, D., Huh, D., Byun, M., ... Lee, H. (2018). Customizable 3D-printed architecture with ZnO-based hierarchical structures for enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale*, 10(46), 21696–21702. <https://doi.org/10.1039/c8nr06788k>
40. Peñas-Garzón, M., Sampaio, M. J., Manrique, Y., Silva, C. G., & Faria, J. L. (2023). Enhanced removal of emerging pollutants through visible light-activated carbon nitride materials immobilized over 3D printed structures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111343>
41. Lawson, S., Snarzyk, M., Hanify, D., Rownaghi, A., & Rezaei, F. (2019). Development of 3D-printed Polymer-MOF Monoliths for CO₂ Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 7151–7160. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05445>
42. Salea, A., Prathumwan, R., Junpha, J., & Subannajui, K. (2017). Metal oxide semiconductor 3D printing: Preparation of copper(II) oxide by fused deposition modelling for multi-functional semiconducting applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(19), 4614–4620. <https://doi.org/10.1039/c7tc00990a>
43. Márquez, R. A., Kawashima, K., Son, Y. J., Rose, R., Smith, L. A., Miller, N., ... Mullins, C. B. (2022). Tailoring 3D-Printed Electrodes for Enhanced Water Splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(37), 42153–42170. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c12579>
44. Allam, N., & Grimes, C. (2011). Electrochemical fabrication of complex copper oxide nanoarchitectures via copper anodization in aqueous and non-aqueous electrolytes. *Materials Letters*, 65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.105>

45. Shu, X., Zheng, H., Xu, G., Zhao, J., Cui, L., Cui, J., ... Wu, Y. (2017). The anodization synthesis of copper oxide nanosheet arrays and their photoelectrochemical properties. *Applied Surface Science*, 412, 505–516. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.267>
46. Acuña-Bedoya, J. D., Luévano-Hipólito, E., Cedillo-González, E. I., Domínguez-Jaimes, L. P., Hurtado, A. M., & Hernández-López, J. M. (2021). Boosting visible-light photocatalytic degradation of polystyrene nanoplastics with immobilized Cu₂O obtained by anodization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106208>
47. Gowland, D. C. A., Robertson, N., & Chatzisyseon, E. (2024). Life Cycle Assessment of Immobilised and Slurry Photocatalytic Systems for Removal of Natural Organic Matter in Water. *Environments - MDPI*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/environments11060114>
48. Wu, F., Zhou, Z., & Hicks, A. L. (2019). Life Cycle Impact of Titanium Dioxide Nanoparticle Synthesis through Physical, Chemical, and Biological Routes. *Environmental Science and Technology*, 53(8), 4078–4087. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06800>
49. Diamanti, M. V., Shinnur, M. V., Pedferri, M. P., Ferrari, A. M., Rosa, R., & Meroni, D. (2025). Toward Sustainable Photocatalysis: Addressing Deactivation and Environmental Impact of Anodized and Sol–Gel Photocatalysts. *Advanced Sustainable Systems*, 9(5). <https://doi.org/10.1002/adsu.202401017>
50. Yang, Y., Xu, D., Wu, Q., & Diao, P. (2016). Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep35158>
51. McCrory, C. C. L., Jung, S., Ferrer, I. M., Chatman, S. M., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2015). Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices. *Journal of the American Chemical Society*, 137(13), 4347–4357. <https://doi.org/10.1021/ja510442p>
52. Cossar, E., Houache, M. S. E., Zhang, Z., & Baranova, E. A. (2020). Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 870. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114246>
53. Johnson, A. (2025). Electrochemical Surface Area (ECSA) Evaluation in Electrocatalysis: Principles, Measurement Techniques, and Future Perspectives. *J. Eng. Ind. Res*, 6(3), 212–222. <https://doi.org/10.48309/jeires.2025.513554.1182>
54. Dini, J. W., & Snyder, D. D. (n.d.). 2 *ELECTRODEPOSITION OF COPPER*.
55. Gomez-Sanchez, J. A., de Souza Ribero Bueno, L., & Bertemes-Filho, P. (2024). Evaluation of electric field in polymeric electrodes geometries for liquid biosensing applications using COMSOL multiphysics. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2024.100663>
56. Voon, C. H., Lim, B. Y., Gopinath, S. C. B., Al-Douri, Y., Foo, K. L., Arshad, M. K. M. D., ... Tony, V. C. S. (2018). Fabrication of Cu₂O nanostructured thin film by anodizing. *Materials Science- Poland*, 36(2), 209–216. <https://doi.org/10.1515/msp-2018-0035>
57. Jaugstetter, M., Blanc, N., Kratz, M., & Tschulik, K. (2022, March 11). Electrochemistry under confinement. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1cs00789k>
58. Zhang, H., Zhang, N., & Fang, F. (2021). Investigation of mass transfer inside micro structures and its effect on replication accuracy in precision micro electroforming. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 165. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2021.103717>
59. Abd-Elnaiem, A. M., Abdel-Rahim, M. A., Abdel-Latif, A. Y., Mohamed, A. A. R., Mojsilović, K., & Stepiński, W. J. (2021). Fabrication, characterization and photocatalytic activity of copper oxide nanowires formed by anodization of copper foams. *Materials*, 14(17). <https://doi.org/10.3390/ma14175030>

60. Wang, Z., Chen, X., Zhang, Y., Ma, J., Lin, Z., Abdelkader, A., ... Deng, L. (2025). Locally Enhanced Flow and Electric Fields Through a Tip Effect for Efficient Flow-Electrode Capacitive Deionization. *Nano-Micro Letters*, 17(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01531-0>
61. Giziński, D., Brudysz, A., Santos, J. S., Trivinho-Strixino, F., Stępniewski, W. J., & Czujko, T. (2020, November 1). Nanostructured anodic copper oxides as catalysts in electrochemical and photoelectrochemical reactions. *Catalysts*. MDPI. <https://doi.org/10.3390/catal10111338>
62. Stępniewski, W. J., & Misiolek, W. Z. (2018, June 1). Review of fabrication methods, physical properties, and applications of nanostructured copper oxides formed via electrochemical oxidation. *Nanomaterials*. MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/nano8060379>
63. Mirzaei, M., Soleymani, A. P., Ashrafi, A., & Momeni, M. M. (2020). Electrochemically Enhanced Hydrothermal Production of Cupric Oxide Photoelectrode on Copper Substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(6), 066507. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab823b>
64. Caballero-Briones, F., Artés, J. M., Díez-Pérez, I., Gorostiza, P., & Sanz, F. (2009). Direct observation of the valence band edge by in situ ECSTM-ECTS in p-type Cu₂O layers prepared by copper anodization. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(3), 1028–1036. <https://doi.org/10.1021/jp805915a>
65. Nakaoka, K., Ueyama, J., & Ogura, K. (2004). Photoelectrochemical Behavior of Electrodeposited CuO and Cu₂O Thin Films on Conducting Substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), C661. <https://doi.org/10.1149/1.1789155>
66. Bera, B., Chakraborty, A., Kar, T., Leuaa, P., & Neergat, M. (2017). Density of States, Carrier Concentration, and Flat Band Potential Derived from Electrochemical Impedance Measurements of N-Doped Carbon and Their Influence on Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(38), 20850–20856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06735>
67. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
68. Kinkelin, S. J., Röder, F., Vogel, K., Steimecke, M., & Bron, M. (2024). A fundamental study on cyclic voltammetry at porous carbon thin-film electrodes. *Electrochimica Acta*, 488. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144183>
69. Wan, Y., Zhang, Y., Wang, X., & Wang, Q. (2013). Electrochemical formation and reduction of copper oxide nanostructures in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 36, 99–102. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.09.026>
70. Teo, W. Z., Ambrosi, A., & Pumera, M. (2013). Direct electrochemistry of copper oxide nanoparticles in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 28, 51–53. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.12.006>
71. Zhu, P., & Zhao, Y. (2017). Effects of electrochemical reaction and surface morphology on electroactive surface area of porous copper manufactured by Lost Carbonate Sintering. *RSC Advances*, 7(42), 26392–26400. <https://doi.org/10.1039/c7ra04204c>
72. Fauziyen, S. P., Saputera, W. H., & Sasongko, D. (2024, April 1). Advancement and prospects in photocatalytic degradation of sulfamethoxazole (SMX) pharmaceutical waste. *South African Journal of Chemical Engineering*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.03.008>
73. Yuan, R., Zhu, Y., Zhou, B., & Hu, J. (2019). Photocatalytic oxidation of sulfamethoxazole in the presence of TiO₂: Effect of matrix in aqueous solution on decomposition mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 359, 1527–1536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.019>
74. Abellán, M. N., Bayarri, B., Giménez, J., & Costa, J. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3–4), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.017>

75. Lester, Y., Avisar, D., & Mamane, H. (2010). Photodegradation of the antibiotic sulphamethoxazole in water with UV/H₂O₂ advanced oxidation process. *Environmental Technology*, 31(2), 175–183. <https://doi.org/10.1080/09593330903414238>
76. Ngouyap Mouamfon, M. V., Li, W., Lu, S., Qiu, Z., Chen, N., & Lin, K. (2010). Photodegradation of sulphamethoxazole under UV-light irradiation at 254 nm. *Environmental Technology*, 31(5), 489–494. <https://doi.org/10.1080/09593330903514854>
77. Adeyemi, J. O., Ajiboye, T., & Onwudiwe, D. C. (2021, May 1). Mineralization of Antibiotics in Wastewater Via Photocatalysis. *Water, Air, and Soil Pollution*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05167-3>
78. Abellán, M. N., Bayarri, B., Giménez, J., & Costa, J. (2007). Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(3–4), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.017>
79. Xekoukoulotakis, N. P., Drosou, C., Brebou, C., Chatzisyneon, E., Hapeshi, E., Fatta-Kassinos, D., & Mantzavinos, D. (2011). Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, 161(1), 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.027>
80. Zhu, W., Li, Z., He, C., Faqian, S., & Zhou, Y. (2018). Enhanced photodegradation of sulfamethoxazole by a novel WO₃-CNT composite under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 754, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.286>
81. Papadopoulos, A. I., & Seferlis, P. (2009). Generic modelling, design and optimization of industrial phosphoric acid production processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 493–506. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.06.011>
82. Dorozhkin, S. V. (1996). *Fundamentals of the Wet-Process Phosphoric Acid Production. 1. Kinetics and Mechanism of the Phosphate Rock Dissolution*.

ANEXOS

Anexo 1

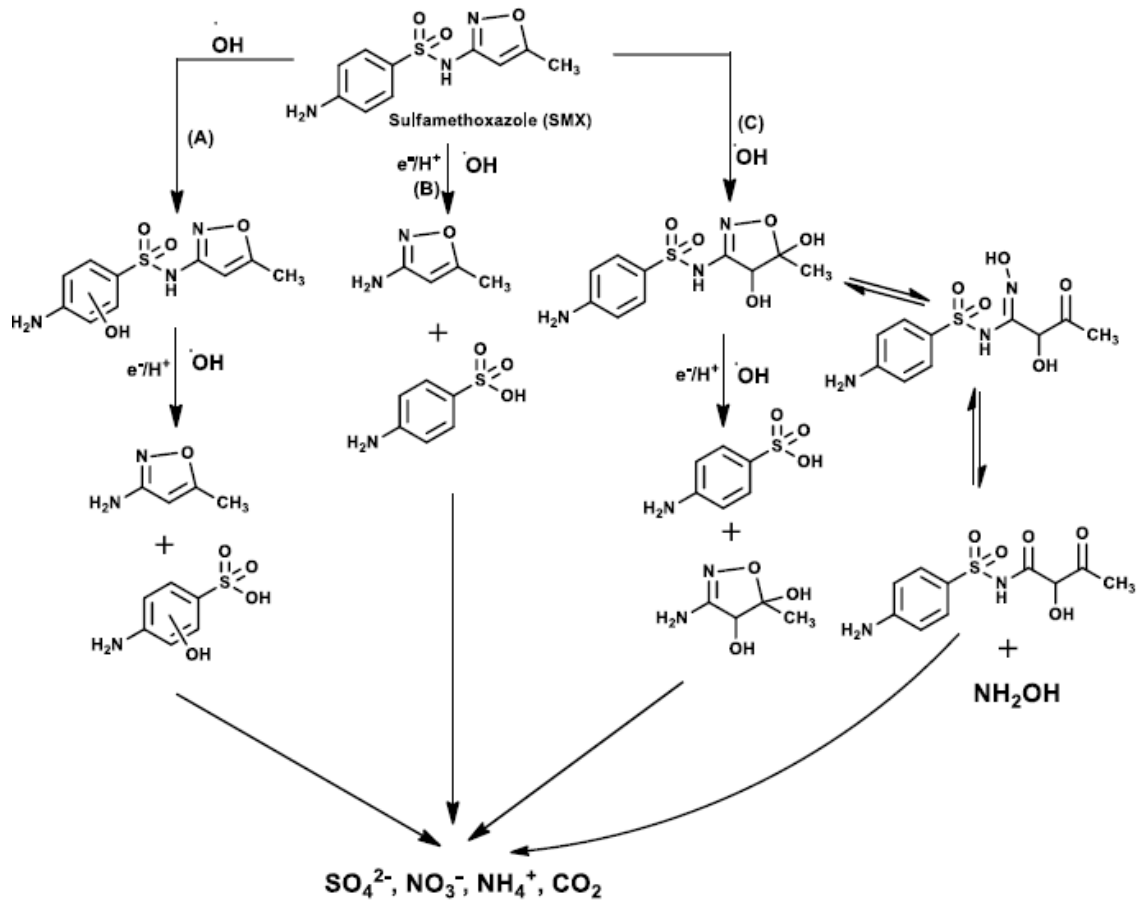
Inventario del proceso de síntesis, tomando como unidad funcional 1 pieza fotocatalítica de 21 cm².

*Valores obtenidos del Software SimaPro®.

Etapas	Parámetro	Cantidad necesaria	*Cantidad producida	*ICC (kg CO₂eq / kg X)	*Consumo de agua (m³/kg X)
Impresión 3D	Polímero APL	2 g / pieza	1 kg	2.965	0.138
	Energía (impresora)	200 W	1 MJ	0.211	3.10E-04
Pintura de grafito	Grafito	1 g / pieza	1 kg	0.037	1.65E-04
	Alcohol isopropílico	3 mL / pieza	1 kg	2.286	0.0143
	Barniz	2 mL / pieza	1 kg	2.716	0.0365
Electrodeposición	CuSO ₄ ·5H ₂ O	62.20 g / pieza	1 kg	3.465	0.1030
	H ₂ SO ₄	6.7 mL / pieza	1 kg	0.082	0.0206
	NaCl	0.14 g / pieza	1 kg	0.174	6.7E-04
	Agua destilada	250 mL / pieza	1 kg	4.22E-04	0.0010
	Placas Cu	10 g / pieza	1 kg	5.215	0.0586
	Energía (fuente)	0.63 MJ / pieza	1 MJ	0.211	1.35E-07
	Energía (tratamiento)	0.01 kWh / pieza	1 MJ		
Electropulido	H ₃ PO ₄	104 mL / pieza	1 kg	1.157	0.1215
	Agua destilada	96 mL / pieza	1 kg	0.0004	0.0010
	Placas Cu	10 g / pieza	1 kg	5.215	0.0586
	Energía (fuente)	0.63 MJ / pieza	1 MJ	0.211	3.10E-04
	Energía (tratamiento)	5.30 kWh / pieza	1 MJ		
Anodizado	NaOH	6 g / pieza	1 kg	1.385	0.0244
	PEG	60 µL / pieza	1 kg	1.982	0.0248
	NaCl	22 g / pieza	1 kg	0.174	6.69E-04
	Agua destilada	150 mL / pieza	1 kg	0.0004	0.0010
	Placas de acero	20 g / pieza	1 kg	1.46E-06	5.2786
	Energía (fuente)	0.63 MJ / pieza			
	Energía (tratamiento)	0.026 MJ / pieza	1 MJ	0.2107	3.10E-04
	Energía (calentamiento)	0.1 MJ / pieza			

Anexo 2

Ruta de rompimiento de la molécula de SMX. Reimpreso de: Hu et al.



Anexo 3

Desarrollo de los modelos cinéticos de pseudo – primer y pseudo – segundo orden.

El modelo pseudo-primer orden es una forma simplificada del modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que describe reacciones heterogéneas en las que el contaminante debe adsorberse sobre la superficie del fotocatalizador para reaccionar. El modelo general L-H se expresa como:

$$r = \frac{kKC_X}{1+KC_X} \quad \text{Ec.A.1}$$

Donde **k** es la constante cinética, **K** es el coeficiente de adsorción del contaminante, **C_x** es la concentración del contaminante en solución.

En fotocatálisis heterogénea en soluciones acuosas, normalmente se trabaja con bajas o moderadas concentraciones de contaminante, de modo que $KC_X \ll 1$. Esto implica que la superficie no está saturada y la adsorción es rápida frente a la reacción superficial, simplificando la ecuación:

$$r = \frac{kKC_X}{1+KC_X} = k_{ap}C_X \quad \text{Ec.A.2}$$

De aquí proviene el término pseudo-primer orden, pues el proceso completo puede tratarse como de primer orden respecto al contaminante, aun cuando el mecanismo real sea más complejo. La suposición clave es que las especies oxidantes, principalmente $\cdot\text{OH}$, se producen en exceso bajo irradiación, por lo que su concentración se considera aproximadamente constante durante la reacción.

Por lo tanto, el modelo de pseudo-primer orden resulta en:

$$\ln C_X = kt - \ln C_{X,0}$$

El modelo pseudo-segundo orden se utiliza cuando la suposición anterior ya no es válida, es decir, los radicales oxidantes no se encuentran en exceso, su generación o disponibilidad limita la velocidad y la cinética depende simultáneamente del contaminante y de la especie oxidante.

En ese escenario, la velocidad de reacción se expresa como:

$$r = k_{ap}C_X^1C_r^1$$

Donde **C_r** es la concentración de la especie reactiva oxidante ($\cdot\text{OH}$, h^+ , u otras), **k_{ap}** es la constante cinética aparente que engloba la generación, difusión y vida media de la especie oxidante.

Considerado que **C_r** es dependiente de la irradiancia (mayor luz, mayor generación de radicales), la expresión puede considerarse constante y agruparse en la constante aparente. De manera que el modelo cinético conduce a:

$$\frac{dC_X}{dt} = k_{ap} C_X^1 C_r^1 = k_{2,ap} C_X^2$$

$$\frac{1}{C_X} = k_{2,ap} t + \frac{1}{C_{X,0}}$$

En tales casos, la reacción deja de comportarse como pseudo-primer orden, lo que indica que el proceso está controlado por más de una especie reactiva.