



Universidad del Bío-Bío.
Facultad de Educación y Humanidades.
Departamento de Ciencias Básicas.
Pedagogía en Ciencias Naturales, Mención Química.

Evaluación de las propiedades foto-catalíticas de películas de YTiO_3 y YTiO_3/Ag para la degradación de tintas orgánicas tales como Rodamina B y Verde Brillante

Nombre Alumno: Felipe Bustos Hormazábal
Profesor Guía: Dr. Gerardo Cabello Guzmán.

Chillán, 2022

Resumen

La contaminación de las aguas es un problema grave de esta generación, por lo que encontrar métodos eficientes de recuperar estas mismas es una de las prioridades del siglo XXI, un tipo común de contaminante de agua dulce son los distintos tintes o colorantes que se emplean para muchos productos, desde alimenticios hasta textiles, es por ello que en este trabajo se plantea la formación de un óxido mixto de YTiO_3 en fase sólida con estructura de perovskita, la cual posee propiedades foto-catalíticas en presencia de luz UV-Visible, en la degradación de estos tintes. Para la preparación de estos foto-depositos se sintetizaron $\text{Y}(\text{dbm})_3$ y $\text{Ti}(\text{dbm})_4$ como complejos precursores en la formación de YTiO_3 . Los complejos propuestos fueron evaluados en su foto-reactividad tanto en solución y en estado sólido, que es un requisito clave para su uso, en la deposición fotoquímica en la síntesis de las perovskitas.

Soluciones equivalentes de los complejos de Itrio, titanio y proporciones variables de $\text{Ag}(\text{acac})$ fueron mezclados y depositados sobre sustratos de Si, los que fueron expuestos bajo lámparas UV (254nm) en la formación de los óxidos mixtos los que posteriormente fueron calcinados a 900°C en la formación de las perovskitas de YTiO_3 y YTiO_3 dopado con Ag.

Finalmente, estos foto-depositos lograron la degradación de dos tintes específicos, Rodamina B y Verde Brillante, donde al paso de 300 minutos, irradiado como luz artificial que simula la luz solar y oxigenación forzada se logró una disminución considerable en la concentración de estos contaminantes, probando la efectividad como fotocatalizador en la generación de especies radicalarias que degradan componentes orgánicos en solución acuosa.

Agradecimientos

La realización y finalización de esta tesis no es solo mérito propio, pues a lo largo de este proceso han participado una gran cantidad de personas e instituciones que tuvieron un rol importante dentro del mismo.

Primeramente, mencionar al proyecto INES UBB N° Ines I+D 22-16 quien financio todo el proyecto de investigación en el cual se enmarca esta tesis, al igual que a mi profesor guía Dr. Gerardo Cabello Guzmán y todos quienes trabajan en el laboratorio de fotoquímica UBB, quienes estuvieron presentes durante todo el proceso de investigación, siendo un apoyo primordial para el mismo, pues la cantidad de conocimiento adquirido en este tiempo será de gran importancia para futuras investigaciones.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a mi familia, quien en su núcleo principal por mencionar algunos considero a María Hormazábal mi madre, Ariel Paz como un padre, Jorge Paz y Benjamín Paz ambos hermanos quienes son uno de los pilares principales de mi vida, quienes estuvieron presentes durante los 6 años de carrera, también no puedo dejar pasar a mi padre Ricardo Bustos, quien a pesar de no poder estar presente en todo momento sus palabras de aliento y consejo fueron de importancia personal ante mis decisiones.

También es imperativo agradecer las personas que conocí durante la carrera, pero destacando a mis amigos con quienes conviví, entre ellos Hair Arévalo, Matias Silva, Fernanda Parra Gabriela Parra y Manuel Parra.

Finalmente, pero no menos importante agradecer a mi pareja Margory Vásquez, quien desde ya 6 años me a acompañado en este largo, difícil y bonito proceso, siendo un apoyo incondicional ante las dificultades, y formando una contención emocional importante que no puedo dejar de mencionar, pues es una de las personas mas importantes en mi vida.

1. Introducción.

Entre los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) podemos encontrar varias subcategorías importantes, dentro de las cuales se localiza la Fotocatálisis Heterogénea, a grandes rasgos estas técnicas no convencionales consisten en la remoción o degradación de contaminantes orgánicos debido a su alta estabilidad química [1].

La fotocatalisis heterogénea se puede definir como una tecnología basada en la eliminación de contaminantes presentes en efluentes tanto gaseosos como acuosos por medio de una reacción que ocurre en una superficie foto-catalítica activada mediante luz con una longitud de onda específica. La superficie foto-catalítica por lo general es un material semiconductor que al foto-excitarse actúa en la limpieza de aguas contaminadas con concentraciones ambientales de especies orgánicas e inorgánicas de sistemas acuosos o gaseosos [2].

En palabras más sencillas, la fotocatalisis heterogénea se basa en la utilización de un semiconductor sólido que al ser inserto en un medio acuoso o gaseoso en donde existe un contaminante, es capaz de degradarlo, utilizando radiación UV o visible. La absorción de luz por parte del semiconductor excita el material, generando portadores de carga (e^-/h^+) que en la superficie es capaz de reaccionar con el O_2 del medio, generando especies radicalarias ($O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$) que interactúan con el contaminante degradándolo en especies más inocuas [3].

Existe una gran cantidad de semiconductores que se han propuesto para la degradación de contaminantes orgánicos y desinfección bacteriana en aguas residuales, entre ellos está el TiO_2 , ZnO , SnO_2 entre otros. Para aumentar la eficiencia foto-catalítica, se han propuesto la introducción de aditivos a estos semiconductores tales como Ag , Pt , Pd etc [1]. En las últimas décadas se han propuesto la formación de óxidos mixtos tales como ZnO/CuO , TiO_2/ZnO , que favorecen la eficiencia en la degradación de los contaminantes. Estas estrategias permiten disminuir la brecha de energía del band gap, lo que conduce a que los catalizadores puedan absorber luz hacia el espectro visible y por otro lado, disminuir su tasa de recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+), la reducción de la

aniquilación de los portadores de carga, permite que ellos migren a la superficie del semiconductor y entren en contacto con el O_2 y el H_2O para la formación de los radicales que son los responsables en la degradación de las tintas.

1.1 Propiedades $YTiO_3$

Dentro de las estructuras con formación ABO_3 es común mencionar al $YTiO_3$, esta posee una simetría ortorrómbica, con un átomo de Ytrio en el centro, obteniendo una gran presencia en la fabricación de aparatos electrónicos, pues se reportan propiedades ferromagnéticas en este óxido, además de propiedades ópticas, es reportado [4] que la obtención de la forma estructural de perovskita es difícil de sintetizar, requiriéndose de temperaturas superiores a las $800^\circ C$ u $900^\circ C$ para la formación de la misma a partir de $Y_2O_3 - TiO_2$ [4]

1.2 Tintas como contaminante de aguas

Los tintes orgánicos han sido empleados en diversos aspectos de la vida cotidiana, integrando industrias de distintos aspectos, como lo son la farmacéutica, textil, de impresión, alimentaria, agrícola, control de vida salvaje por mencionar algunas, por lo mismo no he de extrañar que existan problemas asociados a estos tintes, pues el vertido de agua residuales con presencia de estos conllevan un riesgo biológico importante, debido a su estabilidad química, es difícil que estos se degraden en condiciones naturales, al estar disueltos en aguas impiden el paso libre de la luz, afectando la vida acuática presente en la misma. [5,6]

Uno de los tintes a destacar corresponde a la Rodamina-B (Rh-B) el cual tiene características fluorescentes, por lo que es ampliamente utilizado como biomarcador en distintos rubros, por ejemplo, es mezclado con herbicidas para identificar las zonas ya depositadas con el mismo, también para marcar vacunas orales en forma de cebos contra la rabia en animales salvajes, pues esta se deposita posteriormente en los dientes o bigotes de los animales que han consumido estos cebos, sumando a que es empleado en la industria textil, alimentaria y cosmética,

al ser altamente estable, es considerado un contaminante peligroso y cancerígeno.[7]

El segundo tinte relevante para este trabajo es el Verde Brillante, proveniente del grupo trifenilmetano, empleado para la tinción de seda y lana, es mezclado con alcohol para ser comercializado como antiséptico en algunos países, este tinte ha resultado ser efectivo contra bacterias Gram Positivo. Sin embargo, este tinte puede ser realmente tóxico para el ser humano y causando reacciones adversas, como inducir el vómito, además al tener contacto con los ojos puede provocar ceguera parcial o total de forma permanente. [8,9]

De este modo el propósito de esta tesis es proponer la síntesis de depósitos de YTiO_3 y YTiO_3 dopado con Ag, como fotocatalizadores en la degradación de tintas orgánicas como contaminantes tales como Rodamina B y Verde Brillante. Para lo cual se propone una metodología Fotoquímica en la síntesis de estos fotocatalizadores basados en YTiO_3 .

1.3 Método fotoquímico

El método de síntesis para la preparación del fotocatalizador consiste en depositar soluciones en proporciones equivalentes de complejos β -dicetonatos de Y(II) y Ti(IV) como precursores sobre sustratos de silicio (100), en la formación de un depósito homogéneo. Posteriormente estos depósitos se someten bajo luz UV (254nm), generando una reacción fotoquímica en la que el complejo precursor se fragmenta liberando el ion metálico que se deposita como óxido en el sustrato. La película del óxido formada se somete posteriormente a un tratamiento térmico que ayuda a cristalizar y completar la oxidación de la muestra. La secuencia de esta foto-deposición se muestra en la Fig 1.

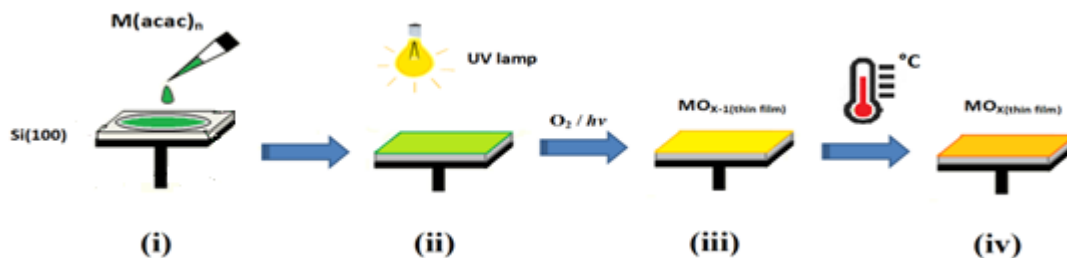


Fig.1: Secuencia esquemática de proceso de foto-deposición: (i) recubrimiento del sustrato de Silicio (100) por los complejos precursores (ii) foto-reactividad del complejo de precursor, (iii) oxidación parcial de la película (foto-deposito) y (iv) película calcinada.

Esta metodología fotoquímica ha sido aplicada en la formación de varios óxidos metálicos tales como óxido de zinc [10], óxido de estaño [11], óxido de lantano [12], óxido de cerio [13] son algunos ejemplos. El éxito de esta metodología radica en la naturaleza del complejo precursor el cual debe cumplir dos requisitos, primero debe ser foto-reactivo en presencia de luz UV, esta foto reactividad se traduce en la fragmentación del complejo liberando el ion metálico en el medio [14] y el segundo requisito que la película resultante producto de la foto-deposición sea amorfa y homogénea.

1.4 Foto reactividad de los complejos precursores

La foto reactividad de algunos complejos de coordinación ha sido ampliamente documentada [1], tanto en solución como en estado sólido, el grado de foto-reactividad depende de varios factores tales como longitud de onda e intensidad de la lámpara, tipo de solvente, concentración y naturaleza del complejo. Algunos autores han planteado algunos mecanismos en la foto-reactividad de algunos complejos, es así como Ross Hill y colaboradores [15] han planteado las siguientes rutas mecanísticas en la foto-reactividad de un complejo de titanio

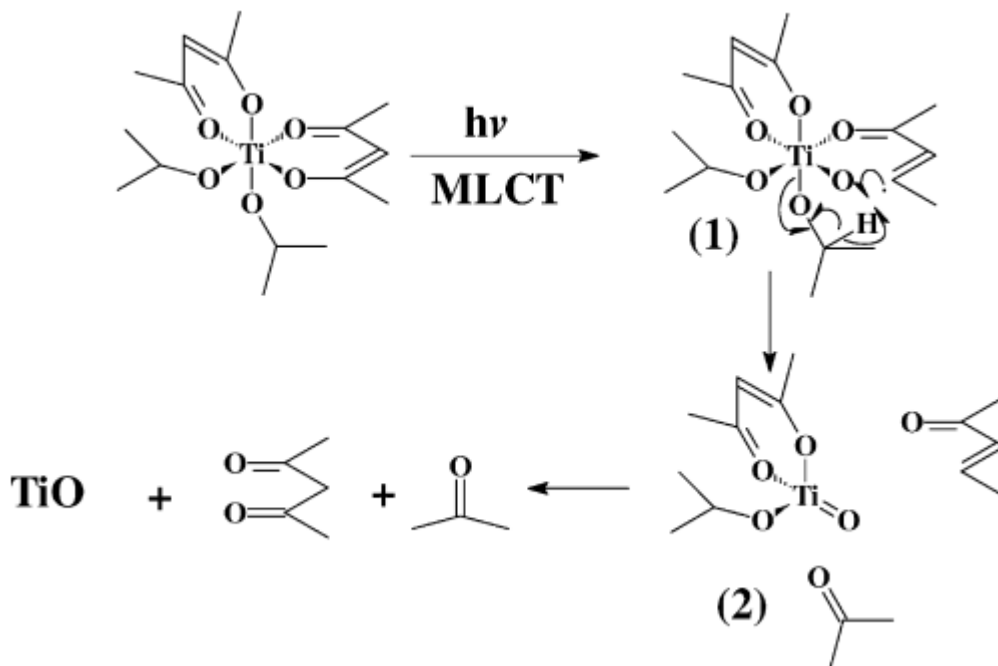


Fig.2: Mecanismo propuesto por Ross Hill y colaboradores para la obtención de óxidos de titanio [15].

1.5 Fotocatalizadores de YTiO_3

El fenómeno de la fotocatalisis consiste cuando un material interactúa con la luz apropiada como fuente de energía para producir una reacción química en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) [16, 17].

El mecanismo foto-catalítico, en la degradación de un contaminante orgánico (en este caso las tintas) involucra los siguientes pasos y que están representados en la Fig. 3 [18, 19, 20]

1. Absorción de la tinta presente en el medio acuoso en la superficie del semiconductor.
2. Absorción de luz como fuente de energía por parte del semiconductor, la fuente de luz deber ser energéticamente igual o superior al ancho de banda del semiconductor, para producir la excitación del material y la separación de los portadores de carga (electrón/hueco)

3. La efectiva separación de los portadores de carga conduce a que los electrones(e^-) migren desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el espacio vacío que dejan los electrones en la banda de valencia se conoce como los portadores positivos, los huecos (h^+).
4. Esta separación de los portadores de carga (e^-/h^+) permite que ambos portadores fluyan o migren hacia la superficie del fotocatalizador.
5. En la superficie del semiconductor los electrones reducen el oxígeno molecular que contiene el agua a radicales superóxidos (O_2^-), mientras los huecos(h^+) oxidan el agua a radicales hidroxilos $\cdot OH$
6. La presencia de ambos radicales ($\cdot OH$, O_2^-) se conocen como las especies reactivas de oxígeno (ROS) y son los responsables en la degradación de las tintas.

Todas etapas se pueden resumir en las siguientes ecuaciones:



7. Un paso que limita la separación efectiva de los portadores de carga es el llamado fenómeno de la recombinación (ver Fig. 3), donde una vez producida la excitación, el electrón en la banda de conducción vuelve a la banda de valencia, reencontrándose con el hueco y de este modo el portador se anula, esta anulación reduce la disponibilidad de ambos portadores en la superficie del semiconductor e interactuar con el medio acuoso.

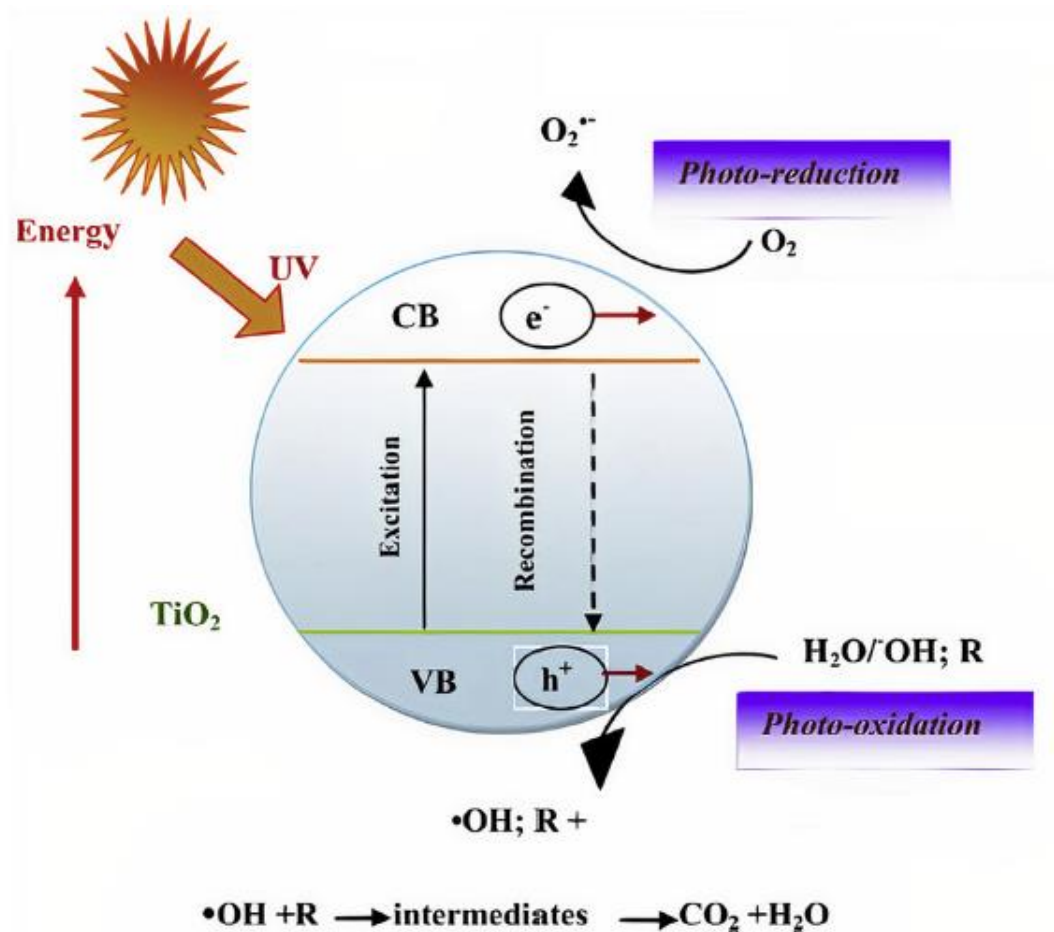


Fig. 3. Esquema que ilustra el mecanismo de un fotocatalizador, en la separación de los portadores de carga, formación de las ROS y degradación de la tinta (R). [20]

Una de las principales debilidades que presentan la mayoría de los óxidos semiconductores, es su alto ancho de banda ($E_g > 3.2 \text{ eV}$) esto hace que su fuente de excitación está centrada en el espectro de luz UV en vez del espectro visible, la alta tasa de recombinación es otro inconveniente ya que reduce la disponibilidad de la dupla (e^-/h^+) a estar presente en la superficie del semiconductor. Para hacer frente a estas debilidades diversas estrategias se han propuesto en la modificación estructural y composicional de los semiconductores. Entre ellos el dopaje de metales y no metales como también el co-dopaje de estos elementos. La inserción de pequeñas cantidades de otro elemento en la matriz del semiconductor produce niveles discretos de energía entre el ancho de banda del semiconductor, que dependiendo del elemento estos energéticamente pueden estar situadas cercanos

a la banda de valencia (niveles aceptores) o cercanas a la banda de conducción (niveles donadores) o ambas a la vez si se trata de un co-dopaje como se ilustra en la Fig. 4. [21]

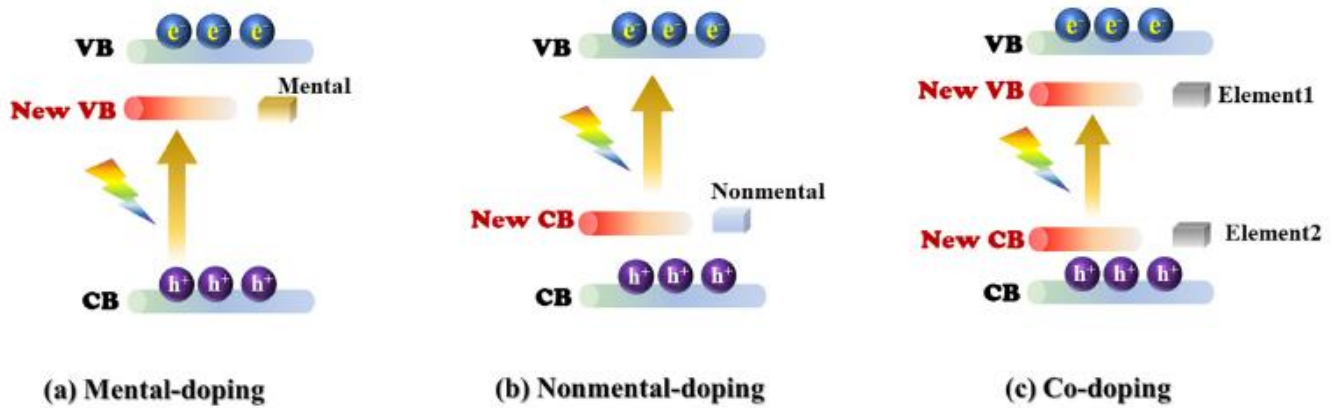


Fig. 4 Esquema que ilustra las distintas formas de estrategias en la reducción del ancho de banda de un semiconductor **(a)** mediante el dopaje de un ion metálico que genera un nivel donador **(b)** mediante el dopaje de un elemento no metálico que general un nivel aceptor y **(c)** el co-dopaje mediante la introducción de dos elementos distintos que generan ambos niveles de energía.

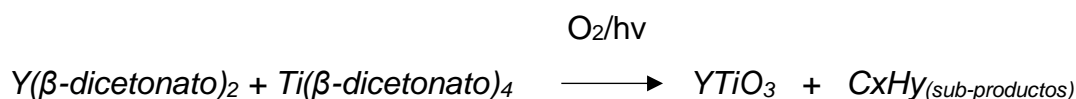
Cualquiera que sea la estrategia adoptada, esto permite reducir el ancho de banda del semiconductor, traduciéndose que la absorción de luz ahora se traslada hacia el espectro visible y reduce significativamente los fenómenos de recombinación, ambos efectos se traducen en una mayor eficiencia del fotocatalizador en la degradación del contaminante. Es así como, diversos autores han propuesto foto-catalizadores en base a LaTiO_3 perovskita muy similar a la que se propone en esta trabajo y que ha sido utilizado en la degradación de diversos contaminantes entre ellos: Nanoalambres de LaTiO_3 dopados con Ag en la degradación de un herbicida Atrazina [22], nanopartículas de LaTiO_3 dopados con Au en la reducción de nitrobencono a anilina [23], LaTiO_3 dopados con Cu en la fotodegradación de rodamina B [24], Modificaciones en $\text{La}_{(1-x)}\text{A}_x\text{TiO}_{3.5-\delta}$ (donde A = Ba, Sr, Ca) y sus efectos en la degradación de rojo Congo [25], nano-compositos híbridos de tipo LaTiO_3 dopados con N y acoplados a nitruro de nitrógeno (C_3N_3) y su evaluación en la degradación de rodamina B [26], son solo algunos ejemplos. Hasta ahora el uso de YTiO_3 no ha sido reportada como fotocatalizador en la

degradación de algún contaminante en particular, debido a la dificultad que presenta la síntesis de esta perovskita. De esta forma, nosotros proponemos el uso de complejos β -dicetonatos de Ytrio y Titanio como precursores en la foto deposición de películas de $YTiO_3$ y $YTiO_3/Ag$, los que serán utilizados como fotocatalizadores en la degradación de tintas orgánicas como contaminantes tales como Rodamina B y Verde Brillante.

2. Hipótesis de Trabajo

La hipótesis que sustenta este trabajo son:

2.1 Complejos β -dicetonatos tanto de Y (II) como de Ti (IV) serán foto reactivos a fuentes de luz ultravioleta, liberando sus iones metálicos sobre sustratos de silicio (100) en la formación de un tipo perovskita: $YTiO_3$



2.2 Las películas de $YTiO_3$ foto-depositadas sobre sustratos de Si(100) presentan actividad foto-catalítica en la degradación de tintas orgánicas tales como Rodamina B y Verde brillante.



2.3 Películas de $YTiO_3$ foto-depositadas y dopadas con Ag a distintas concentraciones presentaran una mayor actividad foto-catalítica en la degradación de las tintas bajo luz solar artificial.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General.

- La formación de las películas de YTiO_3 puras y películas YTiO_3/Ag a partir de complejos β -dicetonatos de Y(II) y Ti(IV) como precursores aplicando un método sintético netamente fotoquímico.
- Las películas foto-depositadas al ser estimuladas con ampolletas que simulen la luz solar degraden componentes orgánicos en fase acuosa en presencia de oxígeno.

3.2 Objetivos Específicos

1. Síntesis de los complejos β -dicetonatos de Y(II) y Ti(IV) utilizando como ligando 1,3-Difenil-1,3-propanodiona (Hdbm)
2. Evaluación de la foto-reactividad de cada uno de los complejos mediante espectroscopia UV-Vis, y espectroscopia FT-IR.
3. Foto-deposición de las películas de los complejos precursores en la formación de los óxidos respectivos: YTiO_3 y YTiO_3/Ag
4. Evaluación de las propiedades foto catalíticas de las tintas en la degradación de tintas orgánicas como contaminantes: Rodamina B y Verde Brillante.

4. Detalle experimental.

4.1 Foto-reactividad de los complejos precursores

Para evaluar la foto reactividad de los complejos de Y (II) y Ti (IV) se prepararon soluciones diluidas en diclorometano (10^{-5} moles/L) de cada uno de ellos:

a) La foto-reactividad en solución, se llevó a cabo monitoreando los cambios espectrales UV/Vis de cada complejo cuando es sometido a irradiación bajo un set de lampara UV (254 nm) hasta observar un gradual decrecimiento de las bandas de absorción del complejo

b) La foto-reactividad en estado sólido se llevó a cabo aplicando una capa de la solución del complejo sobre un sustrato de Silicio (100), la que es irradiada bajo lampara UV (254 nm) y el monitoreo de la reacción fue evaluada mediante la disminución de las intensidades de las bandas de absorción en el FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum Two.

4.2 Foto deposición de las películas.

La foto-deposición de las películas de Ytrio y Titanio se realizó mediante el siguiente procedimiento:

1. Una cantidad cercana a los 300 mg del complejo de Ytrio y 371 mg del complejo de Titanio, se mezclaron y disolvieron en CH_2Cl_2 en un aforo de 50 ml.
2. Para la formación de las películas de YTiO_3 dopadas con Ag, se realizó el mismo procedimiento ya descrito en el punto anterior, pero ahora introduciendo cantidades variables de 1, 3 y 5% en moles del complejo Ag(acac) en la formación de las mezclas dopadas en aforos de 50 mL.
3. Preparadas cada una de las soluciones: YTiO_3 puro, YTiO_3 con 1% mol de Ag; YTiO_3 con 3% mol de Ag y YTiO_3 con 5% mol de Ag. Estas fueron depositadas en sustratos de Silicio (100) $3.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$ las que cubrieron toda la superficie y luego se dejó evaporar hasta observar un depósito homogéneo

sobre el sustrato, las que posteriormente fueron sometidas a irradiación bajo un set de dos lámparas UV de 254 nm durante 24 horas.

4. Pasadas las 24 horas de irradiación cada foto-deposito, nuevamente una solución de la mezcla de los complejos fue aplicada sobre el depósito y luego llevada a irradiación UV durante 24 horas. El espesor de cada lamina puede ser controlada en función de las capas depositadas. En este caso se depositaron 10 capas en la formación de cada fotocatalizador. Posteriormente todos los fotocatalizadores preparados fueron sometidos a un tratamiento a 900°C por 3 horas en una mufla tubular Lindberg/blue en la formación de las perovskitas de YTiO_3 puras y dopadas.

4.3 Evaluación de la actividad foto-catalítica.

Para determinar el efecto foto-catalítico de cada foto-deposito, se prepararon soluciones de cada tinta: Rodamina B (4.53×10^{-6} moles/L) y verde brillante ($1,33 \times 10^{-5}$ moles/L). Una cantidad de 50 mL de cada tinta fue introducida en vaso precipitado con una plataforma en su interior para la ubicación del fotocatalizador, el cual debe estar inmerso en la solución de la tinta.

Posteriormente la solución es inyectada con un leve flujo de aire, y agitada de forma permanente. El fotocatalizador se sumerge durante 30 min sin iluminación para favorecer los procesos de absorción y desorción de la tinta sobre su superficie. Luego se enciende la lampara (Osram 300 W) que emula la luz solar, y se inicia la acción del fotocatalizador en la degradación de la tinta. Una alícuota es tomada cada 30 min y es registrada su absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible marca Jasco V-770 hasta completar un periodo de 300 min. El % de foto-degradación o eficiencia del fotocatalizador como los parámetros cinéticos fueron determinados mediante las siguientes ecuaciones:

$$(1) \text{Photodegradation (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (2) \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la tinta, C_t es la concentración de la tinta en el tiempo t , y k es la constante cinética de la reacción, asumiendo una cinética pseudo-primer orden.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis de los complejos de $Y(dbm)_2$ y $Ti(dbm)_4$

La síntesis de los complejos precursores de $Y(dbm)_2$ y $Ti(dbm)_4$ fue realizada mediante un procedimiento modificado ya previamente reportado en la síntesis de complejos similares [12, 13]. La síntesis se basa en la mezcla de una solución del ligando (1,3-Difenil-1,3-propanodiona (Hdbm)) disuelto en etanol y una sal de itrio o titanio disuelta en agua, la mezcla se agita permanentemente y se agrega una cierta cantidad de NH_3 para favorecer la formación del complejo que se traduce en la generación de un precipitado, que posteriormente se filtra y se lava con abundante agua y se deja secar en una estufa a $60^\circ C$.

En la Tabla 1 se resumen los rendimientos obtenidos:

Tabla 1: cantidades y rendimiento en la síntesis de los complejos precursores

Complejo	Cantidad	Rendimiento	Observación del producto.
$Y(dbm)_3$	1,066 g	94,33%	Precitado amarillo ligeramente desaturado #d0d095
$Ti(dbm)_4$	0,768 g	73,22%	Precitado amarillo brillante #e7e731
$Ag(acac)$	----	-----	Producto comercial (Sigma-Aldrich)

Para poder identificar la formación del complejo, se realizó una comparación de los espectros de absorción UV-visible (Fig. 5a) del ligando libre (Hdbm) y de los complejos de Titanio e Ytrio.

El Ligando libre (Hdbm) presenta una fuerte absorción a los 343 nm asociados a las transiciones $\pi-\pi^*$ del grupo carbonilo (C=O) como también de los enlaces C=C conjugados de los anillos aromáticos. En la formación del complejo de $Y(dbm)_3$ se observa una pequeña señal de absorción a 260 nm correspondiente a los procesos de transferencia de carga ligando metal (TCLM) y un leve desplazamiento de la banda hacia 345 nm que corresponde al debilitamiento de los enlaces π del grupo carbonilo producto de su coordinación con la especie metálica. Por último, en la formación del complejo $Ti(dbm)_4$ se observa una fuerte absorción a 277 nm asignada a los procesos de transferencia de carga ligando metal y una banda ancha que se extiende aproximadamente de 345-400 nm asociadas a alta conjugación de los enlaces C=C de los anillos aromáticos. De este modo es posible deducir que las bandas asignadas a los procesos de transferencia de carga y al desplazamiento de las bandas de absorción $\pi-\pi^*$ permiten visualizar la formación de cada uno de los complejos estudiados.

En la Fig. 5b se representa los espectros FT-IR del ligando libre (Hdbm) y los complejos de $Ti(dbm)_4$ y $Y(dbm)_3$. La señal correspondiente a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) en el ligando libre se encuentra localizado a 1546 cm^{-1} , sin embargo, esta señal se desplaza levemente a bajas frecuencias producto de la coordinación del grupo carbonilo con el ion metálico, de este modo en los espectros FT-IR correspondientes a los complejos de Titanio e Ytrio la señal del grupo carbonilo se sitúa en 1525 y 1524 cm^{-1} respectivamente. Este leve desplazamiento se debe al debilitamiento del enlace $\pi-\pi^*$ del grupo carbonilo cuando se coordina con el ion metálico, por lo tanto, este leve desplazamiento es un indicativo en la formación del complejo respectivo.

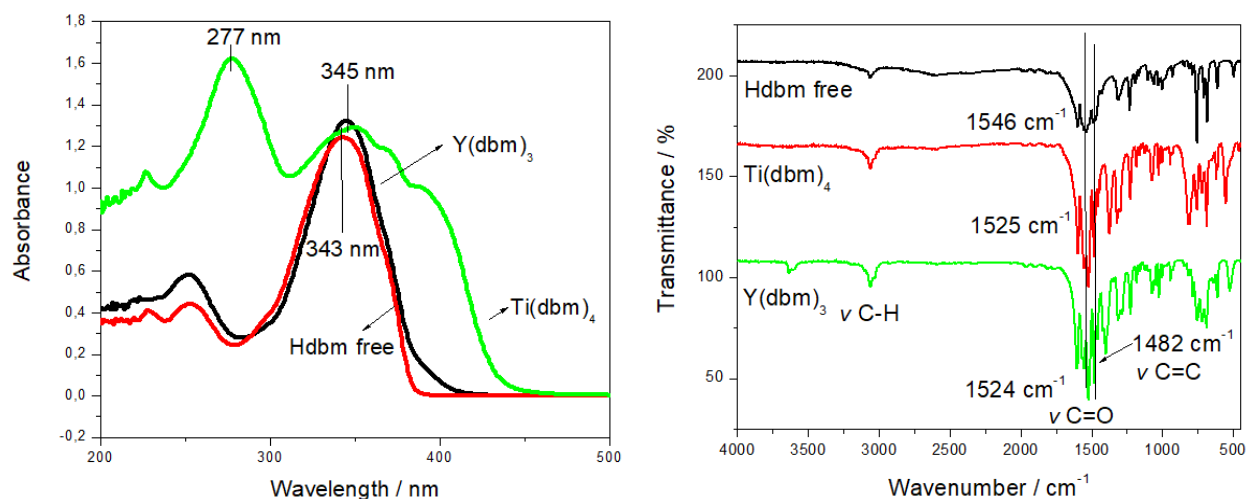


Fig. 5 Espectros comparativos de absorción **(a)** UV-Visible y **(b)** FT-IR del ligando libre (Hdbm) y los complejos $Ti(dbm)_4$ y $Y(dbm)_3$

5.2 Foto-reactividad de los complejos precursores

En la Fig. 6 se muestran los espectros de absorción molecular de los complejos Titanio e Ytrio. Para determinar el grado de foto-reactividad de estos complejos, soluciones diluidas de cada complejo (10^{-5} mol/L) en diclorometano fueron expuestas a un set de lámparas UV (254 nm). Se observa un gradual decrecimiento en el grado de absorción con el tiempo de irradiación. En este caso para el complejo de Titanio se observa un decrecimiento en las bandas ubicadas a 277 y 351 nm y un aumento proporcional en la banda localizada a 335 nm, este aumento en la última banda responde a la liberación de uno de los ligandos que conforman el complejo de coordinación, resultados similares se han obtenido en complejos de Titanio análogos a los estudiados en este trabajo [27]. Por otra parte, para el complejo de Ytrio se observa una sola banda de absorción centrada a 344 nm que disminuye gradualmente cuando este complejo es irradiado con luz UV. El grado de fotosensibilidad depende de muchos factores: naturaleza del complejo, tipo de solvente, concentración del complejo en la solución, intensidad de la lámpara etc. En este caso los complejos de Titanio se caracterizan por ser altamente foto-

reactivos, de ahí que el tiempo de reacción se completó en un periodo de 5 minutos, mientras para el complejo de Ytrio la reacción se completó en un periodo de 125 minutos. Finalmente, estos resultados demuestran que ambos complejos son foto-reactivos y son potencialmente agentes precursores en la deposición de $YTiO_3$.

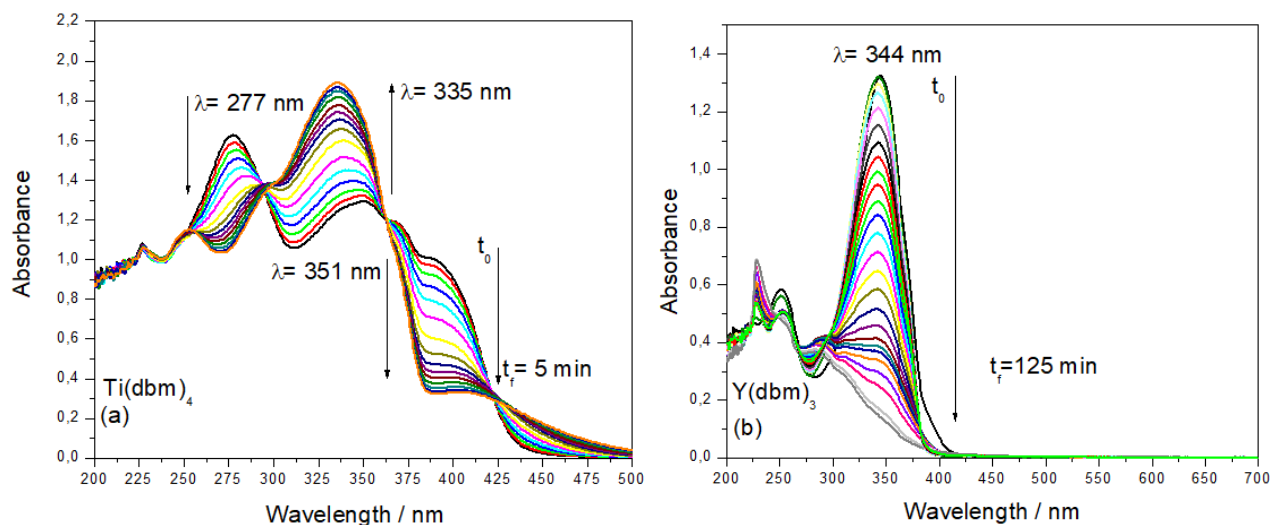


Fig. 6 Monitoreo de la foto-reactividad en solución a través de los cambios espectrales UV-visible de los complejos **(a)** $Ti(dbm)_4$ y **(b)** $Y(dbm)_3$

En la Fig. 7 se muestra los cambios espectrales FT-IR a partir de los complejos $Ti(dbm)_4$ y $Y(dbm)_3$ en formato de películas para la foto-deposición de $YTiO_3$ puro y dopado con Plata, en cada uno de los espectros se observan que a $t = 0$ (sin irradiación) se observan las principales bandas de absorción asignadas al grupo carbonilo y al grupo $C=C$ atribuidas a los anillos aromáticos. Estas bandas disminuyen en su intensidad cada 24 horas, lo que se traduce en la foto-reactividad de los mismos, al término de 72 horas mínimas señales son observadas que probablemente corresponden a subproductos generados por la fotólisis.

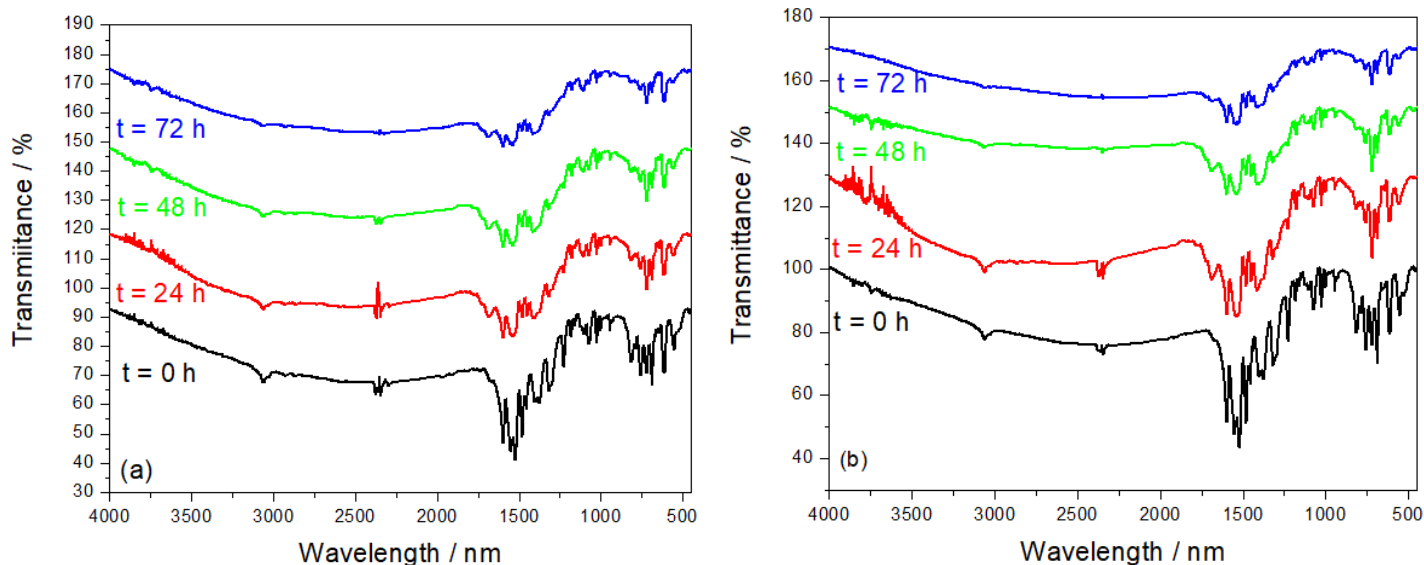


Fig. 7 Monitoreo de la foto-reactividad en estado sólido a través de los cambios espectrales FT-IR para la foto-deposición de **(a)** YTiO_3 puro y **(b)** YTiO_3 dopado al 5% en mol de Ag.

5.3 Caracterización preliminar de los foto-depósitos

En la Fig. 8 se muestran los cambios espectrales FT-IR producto del tratamiento térmico de los foto-depósitos de YTiO_3 puro y dopados a distintas proporciones de Plata (1, 3 y 5% en mol) se observan que los foto-depósitos calcinados a 300°C muestran algunas señales características entre los 1500 y 1600 cm^{-1} que son asignadas al grupo carbonilo como subproductos en la formación de carbonatos y acetatos. Otra banda de importancia es la localizada entre 716 y 718 cm^{-1} para las muestras puras y dopadas respectivamente que corresponde a las vibraciones del enlace metal-oxígeno en la formación de los óxidos mixtos respectivos.

Por otra parte, cuando las muestras son calcinadas a 600°C se observan que las bandas asignadas a los subproductos desaparecen indicando una limpieza superficial de los foto-depósitos. La señal ubicada a 716 cm^{-1} se traslada a frecuencias más bajas entre 612 y 673 cm^{-1} asignadas a las muestras dopadas y puras respectivamente, estas bandas también son atribuidas a las vibraciones metal-oxígeno en la formación de los óxidos mixtos.

Finalmente, cuando las muestras son calcinadas a 900°C se observa una gran banda localizada a 1083 cm^{-1} aproximadamente que corresponde a las vibraciones Si-O-Si correspondiente a la oxidación del sustrato. Luego por debajo de los 1000 cm^{-1} se observan débiles señales que corresponden a las vibraciones metal-oxígeno en cada una de las muestras. Para las muestras puras de YTiO_3 estas señales aparecen a 841, 601, 701, 677, 577 y 470 cm^{-1} y para las muestras YTiO_3 dopadas con Plata estas señales son observadas a 811, 612, 560 y 461 cm^{-1} . No es posible identificar el tipo de vibración si corresponde a Ti-O o Y-O, pero es posible inferir la formación de óxidos mixtos ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$). Para la caracterización en la formación de perovskita se necesitan otras herramientas de análisis, tales como difracción de rayos X (XRD) para determinar su estructura cristalina y espectroscopia de rayos X (XPS) para determinar su composición química en la formación YTiO_3 .

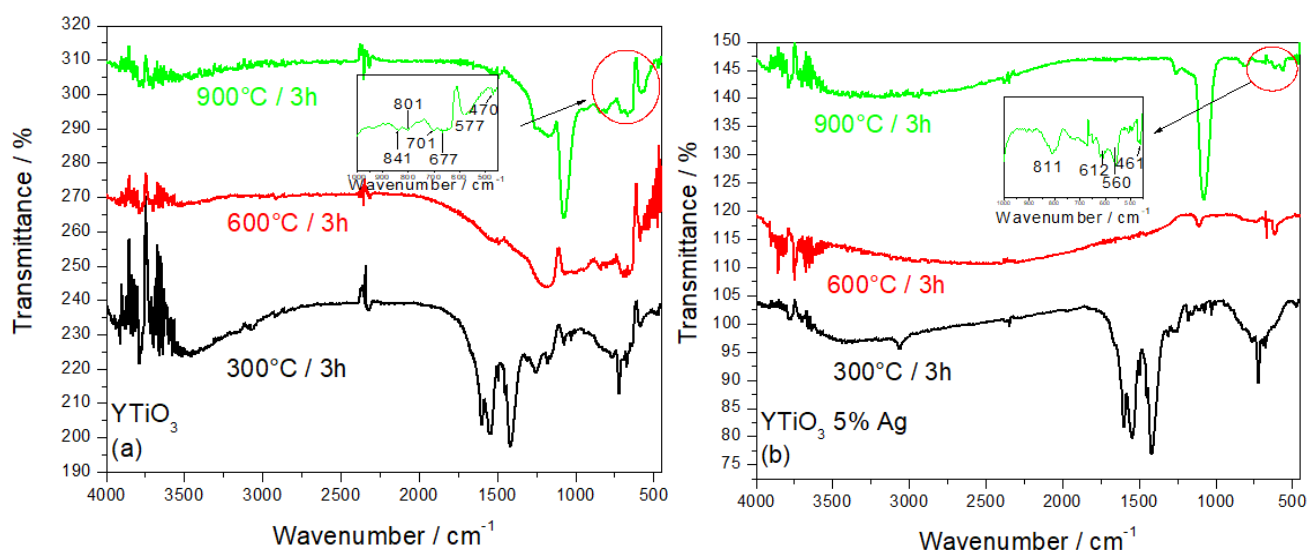


Fig. 8 Barrido térmico a distintas temperaturas para las muestras foto-depositadas (a) YTiO_3 puro y (b) YTiO_3 dopados al 5% en mol de Ag.

5.4 Evaluación de las propiedades foto-catalíticas de los foto-depósitos

Para evaluar la capacidad catalítica de los foto-depósitos se emplearon dos tintes de carácter orgánicos, Rodamina B (Rb-B) y Verde Brillante (BG).

5.4.1 Degradación de Rodamina B

En la Fig. 9 se muestran los cambios espectrales de absorción centrada a 554 nm correspondiente a la degradación gradual de la tinta Rodamina B cuya concentración inicial fue $4,8021 \cdot 10^{-6}$ mol/L. En esta figura se compara el desempeño foto-catalítico de la muestra de YTiO_3 puro y una muestra dopada al 5 % en mol de Ag que presento el mejor desempeño. El comportamiento del resto de las muestras dopadas (al 1 y 3 mol % de Ag) se presentan en el anexo 1.

Se observa que la banda a 554 nm decrece en intensidad cada 30 minutos en contacto con el fotocatalizador al ser expuestos a la lampara que simula la luz solar. Se observa que al finalizar el ensayo después de 300 minutos la muestra dopada al 5 % en mol de plata, logra una mínima absorción en comparación a la muestra pura.

Los detalles de los porcentajes de eficiencia como de las constantes cinéticas (k) en las foto-degradaciones de la tinta, se resumen en la tabla 2, cuyos datos se obtienen del perfil cinético a partir de la Fig. 10. Se observa que todas las muestras dopadas tienen un % de eficiencia mayor a las muestras de YTiO_3 puro, lo que demuestra que la presencia de Ag ejerce un efecto sinérgico en la degradación de la rodamina, en términos generales a mayor grado de % de Ag mayor es la eficiencia del catalizador, la que se logra al 5 % en mol de Ag.

La presencia de elementos dopantes en este caso la plata, contribuye, por una parte, a la reducción del ancho de banda del semiconductor (YTiO_3) el cual puede absorber luz hacia el espectro visible; por otra parte, reduce la tasa de recombinación de los portadores de carga del semiconductor (e^-/h^+) una vez

excitado en presencia de luz. Este fenómeno favorece a los portadores lleguen a la superficie del semiconductor, interaccionando con el medio acuoso y generando los radicales (O_2^- , OH^-) responsables en la degradación de la tinta.

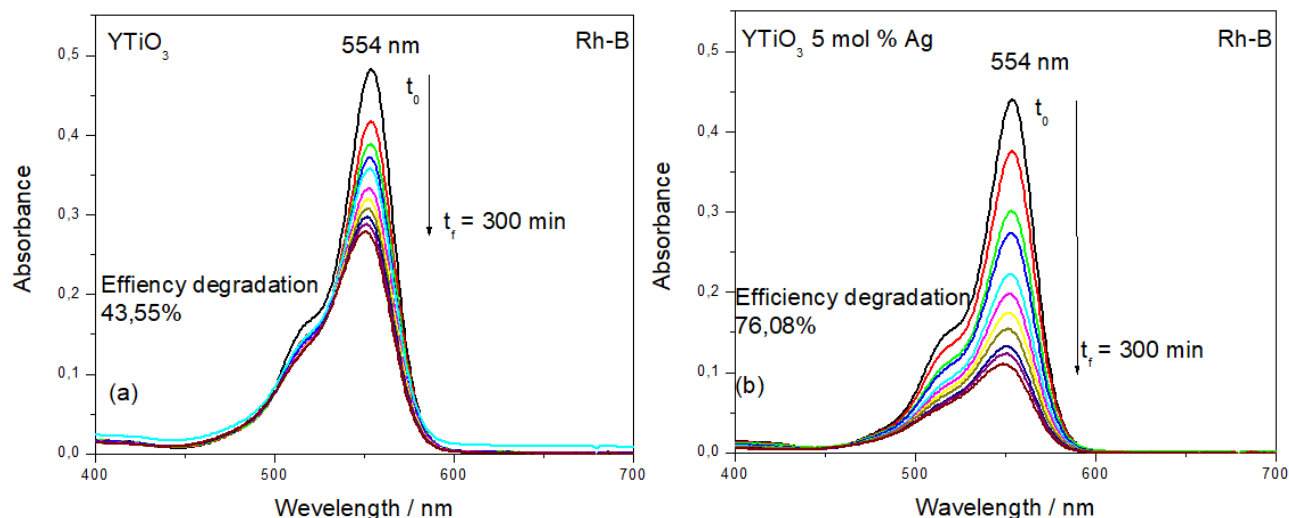


Fig. 9 Eficiencia de la foto-degradación de Rh-B con distintos foto-depositos **(a)** $YTiO_3$ puro y **(b)** $YTiO_3$ dopado al 5% en mol Ag

Tabla 2: Datos cinéticos en el desempeño del fotocatalizador en la foto-degradación de Rh-B

Fotocatalizador	% de eficiencia	$k \text{ (min)}^{-1}$	R
$YTiO_3$ puro	43,55%	0.0018	0.981
$YTiO_3 / 1\% \text{ Ag}$	51,53%	0.0024	0.999
$YTiO_3 / 3\% \text{ Ag}$	49,59%	0.0023	0.999
$YTiO_3 / 5\% \text{ Ag}$	76,08%.	0.0048	0.996

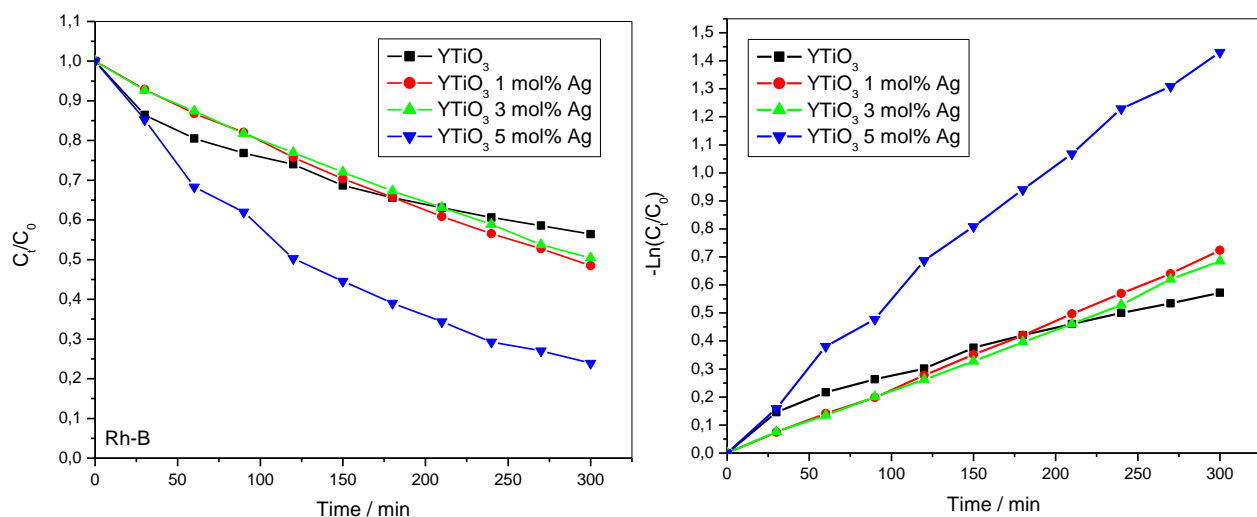


Fig 10. Perfiles cinéticos de YTiO₃ puro y YTiO₃ dopados en la degradación de la rodamina B

En la Fig. 11 se muestra el perfil cinético de la reciclabilidad del fotocatalizador de YTiO₃ dopado al 5% en mol de Ag. Se escogió este catalizador en particular porque presenta la mejor eficiencia en la degradación de la Rodamina B. El ensayo consistió en utilizar el mismo catalizador repetidas veces (4 experimentos en total) para evaluar su eficiencia y estimación de su vida útil. Se observa que durante el primer ensayo la eficiencia del fotocatalizador alcanza un 80.2 % de degradación de la tinta, pero ya en el segundo, tercer y cuarto ciclo, la eficiencia disminuye en un 67.9, 58.1 y 56.3%, respectivamente.

La disminución de su desempeño, la atribuimos a la contaminación por los subproductos originados por la degradación de la tinta. Estos subproductos se absorben en la superficie del catalizador, contaminándolo y reduciendo su área de superficie específica. Pese a que después de cada experimento, el catalizador fue lavado con etanol y sometido a calefacción a 60 °C por 24 horas. Esto demuestra que el uso continuo de los fotocatalizadores en la degradación de contaminantes es uno de las debilidades que estos presentan ya que deben ser tratados previo al siguiente uso o bien ser renovados por otros nuevos. Mientras menor sea la eficiencia de degradación después de cada uso, mejor será su desempeño a lo largo

del tiempo, lo cual extiende la vida útil del catalizador, reduce costos económicos del proceso y ayuda ser más compatible con el medio ambiente.

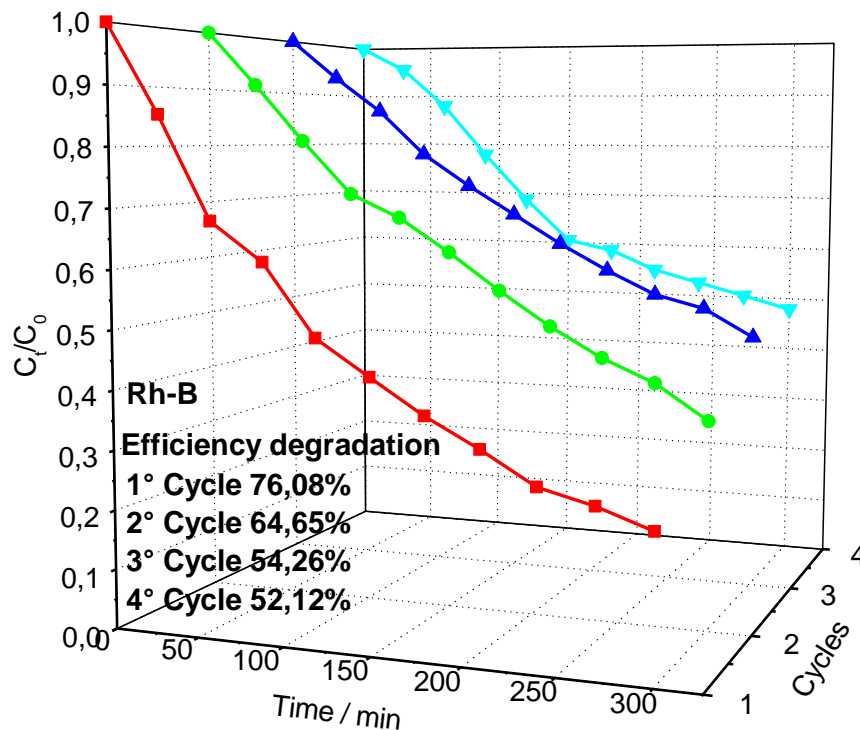


Fig. 11 Reciclabilidad del perfil cinético y eficiencia de degradación de un foto-catalizador de YTiO₃ dopado al 5% en mol de Ag, sometido a 4 ciclos de uso.

5.4.2 Degradación del verde brillante

En la Fig. 12 se presentan los cambios en el espectro de absorción situado a los 625 nm, el cual corresponde a la señal de Verde Brillante dentro del espectro, con una concentración inicial de $1,36 \cdot 10^{-5}$ mol/L. En ella se puede apreciar una comparativa de la eficiencia catalítica del foto-depósito de YTiO₃ Puro y una muestra dopada al 3% en mol de Ag, el cual tuvo el mejor desempeño en la degradación del contaminante. El comportamiento del resto de las muestras dopadas (al 1 y 5 mol % de Ag) se presentan en el anexo 1.

Se aprecia que la banda de adsorción ubicada a los 625 nm decrece en intensidad, en las mismas condiciones del contaminante anterior, cada 30 minutos,

en contacto con el fotocatalizador, oxigenando la muestra y en presencia de una lámpara que simula la luz solar. Al finalizar los 300 minutos la muestra dopada al 3% en mol de Ag, logra la menor absorción en comparación con los otros dopajes y la muestra pura.

El detalle de tanto el porcentaje de eficiencia, como de las constantes cinéticas (k) en las foto-degradaciones de BG se resumen en la Tabla 3, los datos allí agrupados se obtienen del perfil cinético que corresponde a la Fig. 13. Se aprecia que la eficiencia de degradación de la tinta, aumenta en base a la cantidad de dopaje de Ag, hasta llegar al 3% en mol del mismo, posterior a ello la eficiencia decrece al llegar al 5% en mol de Ag como dopante, esto puede atribuirse al porcentaje tan alto de dopante, el cual pudo no distribuirse uniformemente sobre la matriz del semiconductor, formándose aglomerados del mismo disminuyendo la eficiencia foto-catalítica, este fenómeno se podría apreciar al realizar un ensayo con un microscopio de barrido (SEM).

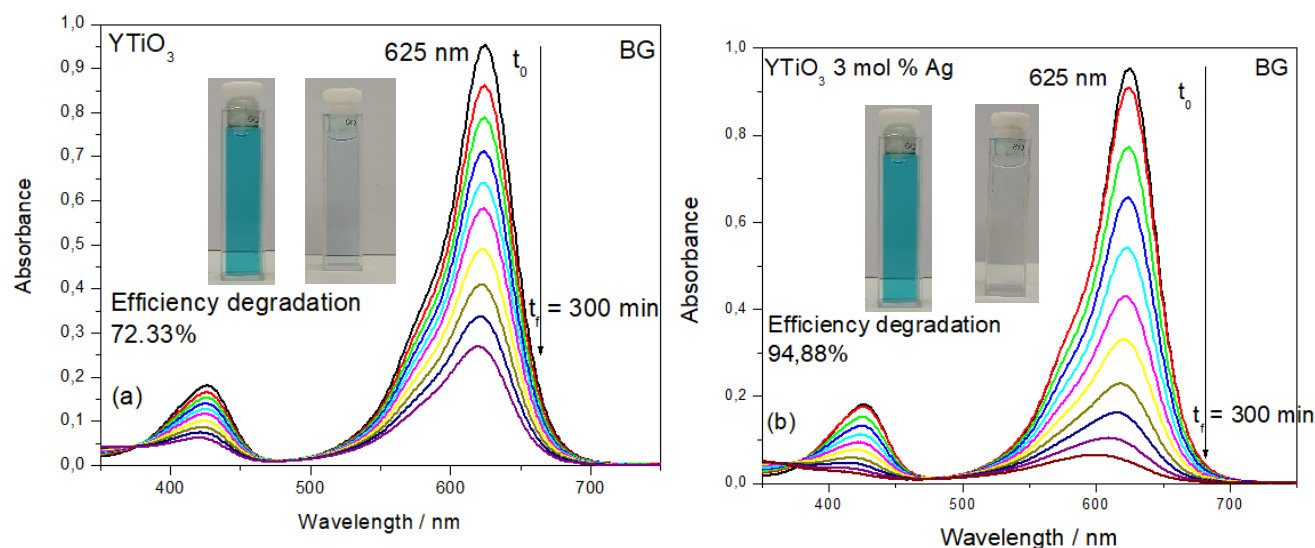


Fig. 12 Eficiencia de la foto-degradación de BG con distintos foto-depósitos
(a) YTiO_3 puro y **(b)** YTiO_3 dopado al 3% en mol Ag

Tabla 3: Datos cinéticos en el desempeño del fotocatalizador en la fotodegradación de BG

Fotocatalizador	% de eficiencia	k (min) ⁻¹	R
YTiO ₃ puro	72,33%.	0.0042	0.97412
YTiO ₃ / 1% Ag	89,86%	0.0071	0.94268
YTiO ₃ / 3% Ag	94,88%	0.0096	0.96725
YTiO ₃ / 5% Ag	80,20%	0.0055	0.96616

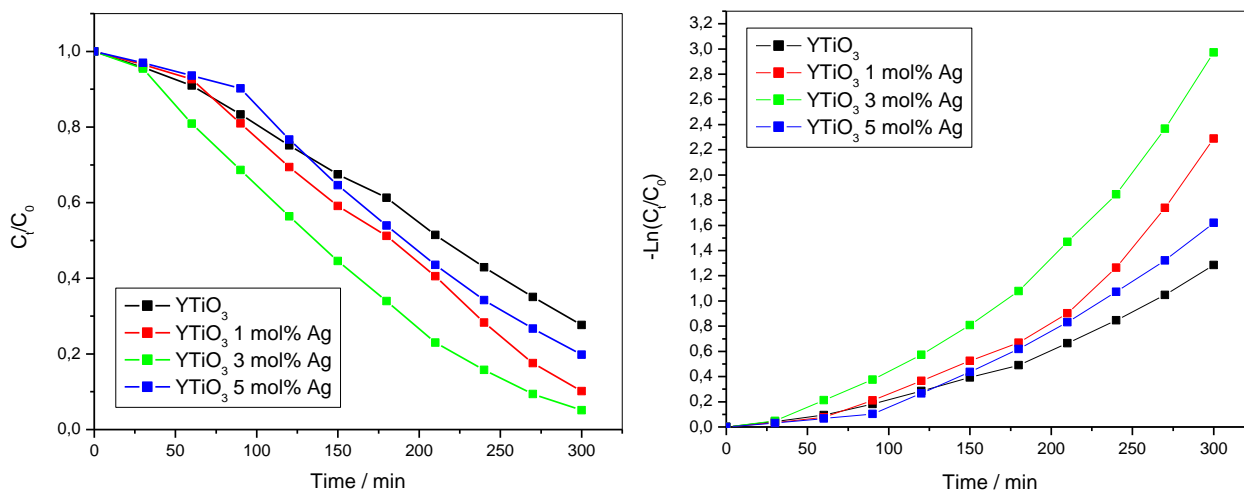


Fig. 13 Perfiles cinéticos de YTiO₃ puro y YTiO₃ dopados en la degradación del Verde Brillante.

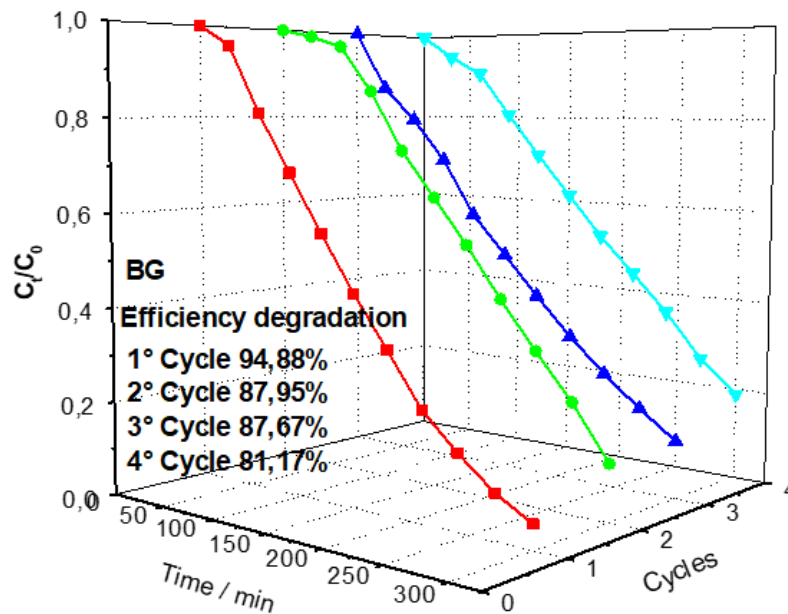


Fig. 14. Reciclabilidad del perfil cinético y eficiencia de degradación de un foto-catalizador de YTiO_3 dopado al 3% en mol de Ag, sometido a 4 ciclos de uso.

5.5 Mecanismo propuesto.

Para representar el mecanismo se empleará la Fig. 15, se muestra como la incidencia de la luz UV excita a los electrones pasando de la banda de valencia a la banda de conducción, requiriendo una energía de excitación mínima de 3,44 eV, [28] donde los electrones interactúan con el O_2 para formar O_2^- y el portador positivo interactúa con el H_2O para formar el $\cdot\text{OH}$, el inconveniente de este modelo es el fenómeno de la recombinación, donde el electrón excitado en la banda de conducción no interactúa con el medio, si no que desciende nuevamente a la banda de valencia, impidiendo la generación de especies radicalarias. Para resolver el problema, las muestras fueron dopadas a distintas concentración de un complejo de plata ($\text{Ag}(\text{acac})$), la presencia de plata en la matriz de YTiO_3 produce dos fenómenos: (1) la reducción del band gap del material (< 3.44 eV) generando niveles energéticos donadores en el ancho de banda, esta reducción permite la

absorción de luz hacia el visible y (2) disminuye la tasa de recombinación, evitando que los electrones almacenados en la banda conducción no transiten hacia la banda de valencia.

Nosotros proponemos que el aumento de la actividad foto-catalítica, se debe a la presencia de plata, en el semiconductor YTlO_3 , como represente en la Fig. 15b, los electrones almacenados en la banda de conducción del semiconductor fluyen hacia el nivel donador generado por los átomos de Ag. Es aquí donde los electrones reaccionan con el Oxígeno del agua para formar los radicales superóxidos, fenómeno que también se produce en la banda de conducción de la superficie del semiconductor, en otras palabras, la formación de radicales en estos dos sitios ayuda a mejorar la eficiencia del material en la degradación de las tintas.

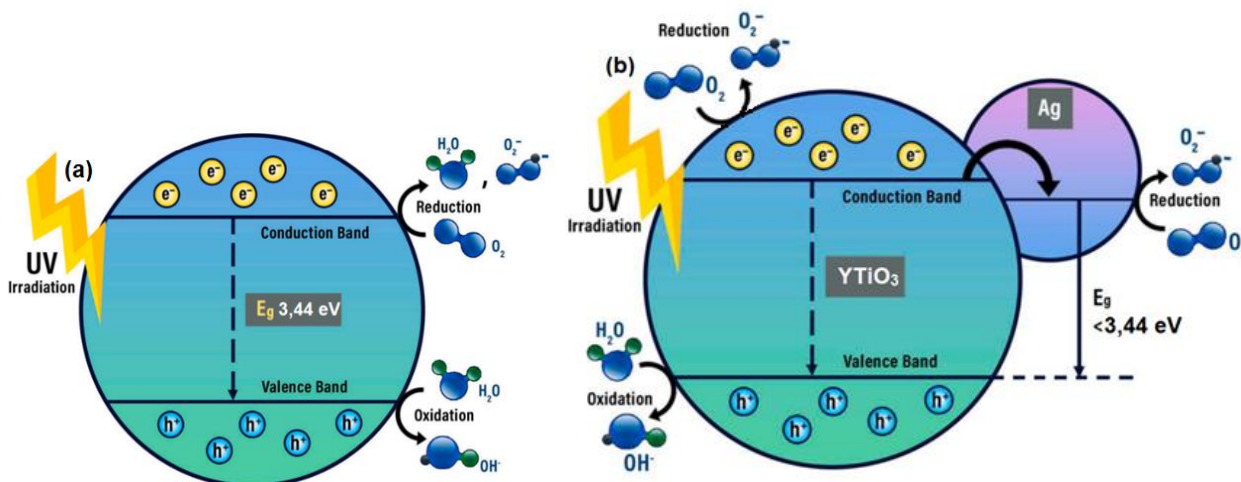


Fig. 15 propuesta de mecanismo para la formación de superóxido (O_2^-) e hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en (a) YTlO_3 y (b) YTlO_3 dopado con Ag. [29]

6. Conclusiones

Según los resultados que han sido entregados por los análisis realizados se puede comprobar que:

- Los ensayos en el espectrofotómetro y el FT-IR demuestran que ambos metales se coordinaron al ligando (Hdbm) formando los complejos $Y(dbm)_3$ y $Ti(dbm)_4$.
- Los precursores de $Y(dbm)_3$ y $Ti(dbm)_4$ son reactivos a la luz UV en solución terminando la reacción a los 125 y 5 min respectivamente.
- Al irradiar los foto-depósitos en estado de película, se observa en los espectros FT-IR que los niveles de absorción disminuyen atribuyéndose a la fotólisis del ligando, desprendiéndose del átomo metálico, quedando depositado en el sustrato de Silicio (100)
- Al calcinar los foto-depósitos a $900^\circ C$ se observan varias señales por debajo de los 1000 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones metal-oxígeno y a metales mixtos, lo que indicaría la formación de la perovskita esperada.
- Los foto-depósitos tuvieron una gran capacidad foto-catalítica en la degradación de ambas tintas, teniendo un 76,08% y 94,88% de eficiencia en Rodamina-B y Verde Brillante respectivamente.
- Se vio un mayor rendimiento generalizado por parte de los foto-depósitos dopados con Ag que el foto-deposito sin dopar.

Considerando todo lo anterior podemos decir que respecto a las hipótesis planteadas en este trabajo han sido validadas, ya que los complejos si fueron reactivos a la luz UV, el foto-deposito de $YTiO_3$ si presentaba actividad catalítica en la degradación de tintes orgánicos, y finalmente los foto-depósitos dopados si obtuvieron mejores resultados en la degradación de los mismos tintes orgánicos.

7. Proyecciones

Se sugiere los siguientes estudios para complementar los alcances de este trabajo:

- a) Realizar las caracterizaciones de las muestras puras y dopadas mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) para confirmar la formación de la perovskita de tipo YTiO_3 ya que se ha reportado la dificultad en la conformación de este tipo de estructura.
- b) Proponer un mecanismo que explique en detalle cuales son los tipos de radicales responsables en degradación de las tintas, mediante la determinación de los bordes de banda (band gap) y el uso de los “scavengers” en los ensayos foto-catalíticos.
- c) Proponer el uso de otro tipo de contaminantes emergentes: Pesticidas, fármacos o drogas que sean degradados por estos foto-catalizadores.
- d) Realizar estudios BET para evaluar la superficie específica y de los fenómenos de adsorción/desorción de la tinta sobre la superficie del material.
- e) Determinar las propiedades foto-luminiscentes de las muestras puras y dopadas que aportaran si el dopaje ayuda o no a disminuir las tasas de recombinación.
- f) Determinar el nivel de carga o concentración del material para verificar el nivel de tolerancia en la degradación de las tintas.
- g) Realizar estos mismos ensayos en la degradación de las tintas acondicionados a un ambiente al aire libre con el propósito de aprovechar la luz solar como fuente de energía en la excitación del material y en consecuencia en la degradación del contaminante.

Referencias

- [1] G. C. Bordones, Y. Jiménez, et al., “Uso de lodos rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte,” *Tekhné*, vol. 21, no. 4, 2018. ISSN: 1316-3930
- [2] A. O. Ibadon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 189–218, 2013. DOI:10.3390/catal3010189
- [3] J. C. Gómez Umaña and L. F. Chacón Páez, “Degradación fotocatalítica homogénea y heterogénea de vapor condensado de cocción generado en el procesamiento de subproductos avícolas,” 2014. <https://hdl.handle.net/10901/11228>.
- [4] J. K. Gill, O. Pandey, and K. Singh, “Influence of processing conditions on the formation of $\gamma\text{-Ti}_2\text{O}_7$ and YTiO_3 phases,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, vol. 70, no. 4, pp. 221–226, 2011.
- [5] M. B. Sánchez and C. Uribe, “Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil,” *Revista Campus*, vol. 23, no. 26, 2018.
- [6] D. J. Esparza Encalada, “Estudio comparativo del nivel de contaminación de las aguas residuales generadas por los procesos textiles de tintura de lana, utilizando colorantes naturales y sintéticos,” 2016.
- [7] M. I. Zapata Loaiza et al., “Eliminación de los colorantes amaranto, azul de metileno, naranja de metilo, rodamina b y rojo congo mediante procesos avanzados de oxidación .,” 2022.
- [8] J. K. Narat, “Brilliant green: a clinical study of its value as a local antiseptic,” *Annals of surgery*, vol. 94, no. 6, p. 1007, 1931.
- [9] W. M. Grant and J. Schuman, “Toxicology of the eye. springfield, il: Charles c,” *Thomas Publisher*, vol. 11, pp. 193–219, 1986.

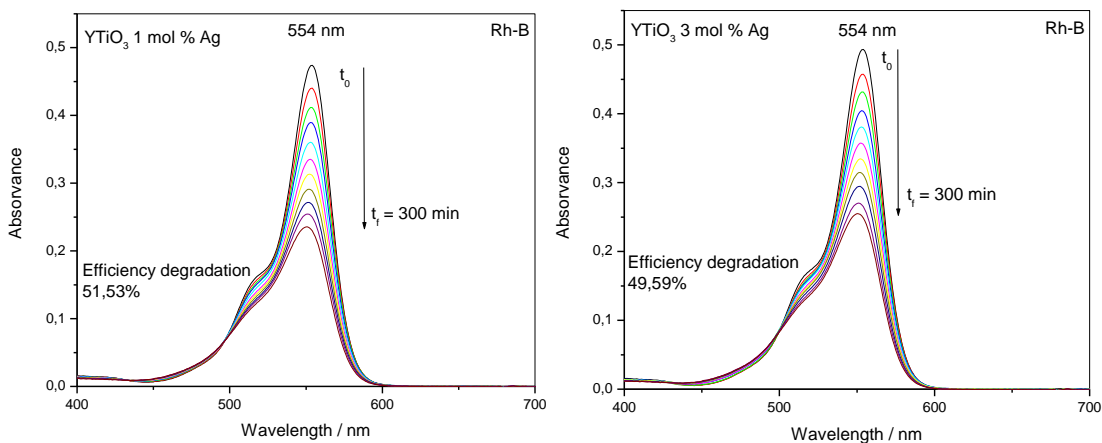
- [10] G. Buono-Core, G. Cabello, A. Klahn, R. Del Rio, and R. Hill, "Characterization of pure zno thin films prepared by a direct photochemical method," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 352, no. 38-39, pp. 4088–4092, 2006. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2006.07.006
- [11] G. E. Buono-Core, G. A. Cabello, H. Espinoza, A. Klahn, M. Tejos, and R. H. Hill, "Photochemical deposition of pd-loaded and pt-loaded tin oxide thin films," *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 51, no. 3, pp. 950–956, 2006. DOI:10.4067/S0717-97072006000300004
- [12] G. Cabello-Guzmán, C. Caro-Díaz, A. Fernandez-Perez, G. Buono-Core, and B. Chornik, "Study of the influence of er/In co-doping in Ia_2O_3 thin films on their up-conversion properties (where In= ho or nd)," *Optical Materials*, vol. 99, p. 109579, 2020. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109579
- [13] G. Cabello-Guzmán, L. Fernandez, C. Caro-Díaz, L. Lillo, F. Valenzuela-Melgarejo, M. Seguel, and G. Buono-Core, "Evaluation of alkoxide β -diketonates Ce (iii), Er (iii), In (iii) complexes as precursors for the photo-deposition of CeO_2 : Er/In amorphous thin films and their influence on the luminescent properties (where In= pr or yb)," *Optik*, vol. 248, p. 168071, 2021. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.168071
- [14] M. M. Mendoza and R. S. SALAZAR, "Síntesis, caracterización y evaluación de materiales nanoestructurados con propiedades fotocatalíticas base tio_2 , fe_2o_3 y tio_2 - fe_2o_3 ," 2014. <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/755m>
- [15] W. Law and R. Hill, "Synthesis and characterization of photochemically produced thin films of ceo_2 films by photoresist-free lithography," *Materials research bulletin*, vol. 33, no. 1, pp. 69–80, 1998 DOI: 10.1016/S0025-5408(97)00192-X
- [16] Nurhaslina Abd Rahman, Choe Earn Choong, Saravanan Pichiah, In Wook Nah, Jung Rae Kim, Sang-Eun Oh, Yeomin Yoon, Eun Ha Choi, Min Jang, "Recent advances in the TiO_2 based photoreactors for removing contaminants of emerging concern in water" *Separation and Purification Technology* 304 (2023) 122294. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122294>

- [17] Zipeng Xing, Jiaqi Zhang, Jiayi Cui, Junwei Yin, Tianyu Zhao, Junyan Kuang, Ziyuan Xiu, Ning Wan, Wei Zhou, “Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application” *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 452–467. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.005>
- [18] E.M. Bayan, L.E. Pustovaya, M.G. Volkova, “Recent advances in TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems” *Environmental Technology & Innovation* 24 (2021) 101822 <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101822>
- [19] Akash Balakrishnan, Ghanghor Jayant Gaware, Mahendra Chinthala, “Heterojunction photocatalysts for the removal of nitrophenol: A systematic review” *Chemosphere* 310 (2023) 136853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136853>
- [20] P.M. Rajaitha, S. Hajra, M. Sahu, K. Mistewicz, B. Torón, R. Abolhassani, S. Panda, Y.K. Mishra, H.J. Kim, “Unraveling highly efficient nanomaterial photocatalyst for pollutant removal: a comprehensive review and future progress” *Materials Today Chemistry* 23 (2022) 100692. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100692>
- [21] Yue Yang, Hao Chen, Jinfeng Lu, “Inactivation of algae by visible-light-driven modified photocatalysts: A review” *Science of the Total Environment* 858 (2023) 159640. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159640>
- [22] Ahmed Shawky, R.M.Mohamed, I.A. Mkhaliid, M.A. Youssef, N.S. Awwad, “Visible light-responsive Ag/LaTiO₃ nanowire photocatalysts for efficient elimination of atrazine herbicide in water” *Journal of Molecular Liquids* 299 (2020) 112163. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112163>
- [23] I.A. Mkhaliid, “Visible light photocatalytic synthesis of aniline with an Au/LaTiO₃ nanocomposites” *Journal of Alloys and Compounds* 631 (2015) 298–302. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.101>

- [24] Lili Zhang, Yulun Nie, Chun Hu, Jihui Qu, “Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO₃ perovskite” Applied Catalysis B: Environmental 125 (2012) 418– 424. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.015>
- [25] M. Bradha, T. Vijayaraghavan, S.P. Suriyaraj, R. Selvakumar, Anuradha M. Ashok, “Synthesis of photocatalytic La_(1-x)A_xTiO_{3.5-δ} (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution “ Journal of Rare Earths, Vol. 33, No. 2, Feb. 2015, P. 160. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60397-5
- [26] Md Rakibuddin, Haekyoung Kim, Mohammad Ehtisham Khan, “Graphite-like carbon nitride (C₃N₄) modified N-doped LaTiO₃ nanocomposite for higher visible light photocatalytic and photo-electrochemical performance” Applied Surface Science 452 (2018) 400–412. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.018>
- [27] G. Cabello, L. Lillo, C. Caro, M. Seguel, G. Bueno-Core, Y. Huentupil, B. Chornik, C. Carrasco, and C. Rodríguez, “Synthesis, characterization and optical properties of atio₃-pr thin films prepared by a photochemical method (where a= ba and ca),” Materials Research Bulletin, vol. 70, pp. 32–39, 2015
- [28] M. Suganya, K. Ganesan, P. Vijayakumar, A. S. Gill, R. Ramaseshan, and S. Ganesamoorthy, “Structural, optical and mechanical properties of y₂ti₂o₇ single crystal,” Scripta Materialia, vol. 187, pp. 227–231, 2020.
- [29] D. Kanakaraju, F. D. anak Kutiang, Y. C. Lim, and P. S. Goh, “Recent progress of ag/tio₂ photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization,” Applied Materials Today, vol. 27, p. 101500, 2022.

6. Anexos

1. Espectros de absorción de la foto-degradación de la tinta rodamina B en contacto con foto-catalizadores YTiO₃ al 1 y 3 % mol de Ag.



2. Espectros de absorción de la foto-degradación de la tinta verde brillante en contacto con foto-catalizadores YTiO₃ al 1 y 5 % mol de Ag.

