

Elaboración de un fotocatalizador flotante basado en un compuesto de TiO₂/aglomerado para tratamiento de contaminantes orgánicos usando luz solar

Elaboration of a floating photocatalyst based on a of TiO₂/agglomerate composite for treatment of organic pollutants using solar light

ENRÍQUEZ-PÉREZ Ma. Angeles^{†1}, CASTREJON-SANCHEZ, Victor Hugo^{*1}, ROSALES-DAVALOS, Jaime² y MENDEZ-RAMIREZ, Juan¹

¹Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Departamento de Ingeniería en Materiales

²Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Departamento de Ingeniería Mecatrónica

ID 1^{er} Autor: Ma. Angeles, Enríquez-Pérez / ORC ID: 0000-0002-2280-0661, Researcher ID Thomson: H-9399-2018

ID 1^{er} Coautor: Victor Hugo, Castrejon-Sanchez / ORC ID: 0000-0002-0112-5388, Researcher ID Thomson: C-9077-2015, CVU CONACYT ID: 235470

ID 2^{do} Coautor: Jaime, Rosales-Davalos / ORC ID: 0000-0002-9059-6093, CVU CONACYT ID: 812961

ID 3^{er} Coautor: Juan, Mendez-Ramirez / ORC ID: 0000-0003-0051-5664, Researcher ID Thomson: G-2736-2019, CVU CONACYT ID: 173261

DOI: 10.35429/JCPE.2019.20.6.7.13

Recibido: 11 de Junio, 2019; Aceptado 30 de Septiembre, 2019

Resumen

Los fotocatalizadores flotantes han causado interés debido a los beneficios que aportan. Por ejemplo, el soporte flotante tiene como característica su ligereza y flexibilidad; mientras que el fotocatalizador tiene la ventaja de poder interactuar con luz solar sin necesidad de una agitación u oxigenación. En este trabajo se reporta la elaboración de un fotocatalizador flotante basado en un compuesto TiO₂/aglomerado. El aglomerado se elabora a partir de envases posconsumo de envases multicapas. El catalizador se elaboró mediante la síntesis de polvos de dióxido de titanio con mezcla de fases anatasa/rutilo. La sujeción del fotocatalizador a la superficie del sustrato flotante, se realiza mediante un barniz obtenido por la disolución de envases posconsumo de poliestireno en tolueno. El fotocatalizador presenta diferentes relaciones de fases A-R (Anatasa-Rutilo). El tamaño aproximado del diámetro de las nanoestructura es de 13.29 ± 3.28 nm, calculado utilizando espectroscopia UV-Vis, el ancho de banda oscila entre 2.56 hasta 2.90 eV. Los aglomerados poseen un módulo de ruptura de 14.95 N/mm²; son materiales hidrofóbicos, presentan estabilidad dimensional frente a cambios de humedad (longitud) menores al 10%, resistencia química, son ignífugos. El compuesto de TiO₂/aglomerado se utiliza para la degradación fotocatalítica de un contaminante modelo (azul de metileno) utilizando luz solar.

Catalizador flotante, Envases multicapas, Degradación fotocatalítica

Abstract

Floating photocatalysts have caused interest due to the benefits they provide. For example, the floating support has characteristic lightness and flexibility; while the photocatalyst has the advantage of being able to interact with sunlight without the need of stirring or oxygenation. In this paper, a floating photocatalyst based on a TiO₂/ agglomerate composite is evaluated. The agglomerate is made from post-consumer packaging of multilayer containers. The catalyst was prepared by synthesizing of titanium dioxide powders with phase mixture anatase/rutile. The photocatalyst powder was attached to substrate surface using a varnish obtained by dissolving post-consumer polystyrene containers in toluene. The photocatalyst has different phase A-R (Anatase-Rutile) ratios. The approximate size of the nanostructure is 13.29 ± 3.28 nm, calculated using UV-Vis spectroscopy, the bandgap has values ranging from 2.56 eV to 2.90 eV. The agglomerates have a rupture modulus of 14.95 N/mm²; they are hydrophobic materials and possess dimensional stability against changes in humidity (length) less than 10%, chemical resistance, are flame retardant. The TiO₂/agglomerate composite is used for the photocatalytic degradation of a model pollutant (methylene blue) using sunlight.

Floating catalyst, Multilayer containers, Photocatalyst degradation

Citación: ENRÍQUEZ-PÉREZ Ma. Angeles, CASTREJON-SANCHEZ, Victor Hugo, ROSALES-DAVALOS, Jaime y MENDEZ-RAMIREZ, Juan. Elaboración de un fotocatalizador flotante basado en un compuesto de TiO₂/aglomerado para tratamiento de contaminantes orgánicos usando luz solar. Revista de Energía Química y Física. 2019. 6-20: 7-13

* Correspondencia del Autor (Correo electrónico: victor.castrejon@tesjo.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

En México, se producen diariamente toneladas de desechos industriales, los cuales impactan en el medio ambiente (Cruz Ruiz & Rojas Valencia, 2008). Los residuos contaminantes que se desechan contienen compuestos orgánicos (orgánicos halogenados, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), etc) e inorgánicos (cianuros, fluoruros, arsénico, cromo, plata, arsénico, etc.) (Sboui, Nsib, Rayes, Swaminathan, & Houas, 2017). En una elevada concentración, pueden ocasionar graves dificultades en los tratamientos secundarios convencionales. Por otro lado, debido a la heterogeneidad de las industrias y a la elevada toxicidad de los caudales residuales generados, se requiere la aplicación de tratamientos y/o procesos específicos adecuados para cada tipo de actividad (Dagher, y otros, 2018).

Por lo que, los tratamientos fotocatalíticos juegan un papel importante en las aplicaciones ambientales, debido a que pueden contribuir a la purificación y el reciclaje de aguas residuales, con la degradación de plaguicidas, herbicidas, colorantes, y otros compuestos orgánicos volátiles (Silija, Yaakob, Suraja, Binitha, & Akmal, 2012).

Entre los materiales catalíticos que han despertado interés, se encuentra al dióxido de titanio (TiO_2) debido a su capacidad de descomposición de contaminantes orgánicos en especies más simples que pueden ser fácilmente degradables; sin embargo, presenta algunas limitantes (Sboui, Nsib, Rayes, Swaminathan, & Houas, 2017).

Por lo que, en años recientes los investigadores se han enfocado en mejorar la actividad catalítica para aumentar la eficiencia en el tratamiento de agua residuales, como el dopaje con metales de transición, modificación de la superficie con metales (Peña, Arana, Díaz, & Rodriguez, 2002; Magalhães, Moura, & Lago, 2011), nanoestructuras (mezcla de fases A/R) (Castrejón-Sánchez, y otros, 2019; Castrejon Sanchez, Enríquez Pérez, Rosales Davalos, & Días Camacho, 2018), etc.

El TiO_2 puede ser usado, en polvo, película delgada o soportado con otros sustratos (Heydari, Hollman, & Achari, 2019).

Cuando se usa como polvo, al momento de suspenderlo en el medio a descontaminar, tiende a sufrir procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas. Además, es necesario la incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas. Algo similar ocurre en las películas delgadas, las cuales son soportadas en un medio, el cual puede reducir el área superficial, afectando su eficacia (Rodríguez, Candal, Solís, Estrada, & Blesa, 2005).

Por ello, actualmente se está evaluando el uso de fotocatalizadores flotantes, algunas de las ventajas que presenta, es la recuperación del catalizador fácilmente, no hay disminución del área superficial al contacto con el agua a tratar, existe una mayor integración entre el agua y el oxígeno del medio ambiente, por lo que no es necesario administrar oxígeno en el proceso (Xing, Zhang, Cui, Yin, & Zhao, 2018; Magalhães & Lago, 2009).

Es importante la selección del soporte, motivo por el cual se trabaja activamente en el desarrollo de sistemas fotocatalíticos inmovilizados en diferentes soportes sin que presenten pérdida de actividad en la fotodegradación de contaminantes. Se han usado polímeros ya que son materiales ligeros, inocuos, hidrofóbicos y económicos, aunque todavía se está evaluando su eficacia (Sboui, Nsib, Rayes, Swaminathan, & Houas, 2017).

Es por eso, que en este trabajo se reporta la elaboración de un fotocatalizador flotante basado en un compuesto TiO_2 /aglomerado. El fotocatalizador se elaboró mediante la síntesis de polvos de dióxido de titanio con mezcla de fases A/R, el soporte es un aglomerado hecho a envases multicapas posconsumo; es un material ligero, hidrofóbico (agua, agua salina, ácidos y bases), inocuo, con una variación volumétrica del 9%; también se usaron envases de poliestireno reciclado, para la elaboración de un barniz, el cual se usó como material de impregnación (sujeción). Cabe recalcar que los dos últimos materiales son reciclados y relativamente fáciles de procesar, son reciclables al 100% ya que no generan residuos, contribuyendo a la disminución de residuos sólidos que se generan.

Metodología

Síntesis de nanopartículas de TiO₂

Las nanopartículas se obtuvieron por el método sol gel, se mezcló tetrabutóxido de titanio (VI) (Sigma-Aldrich, al 97% de pureza) con el alcohol Iso-Butílico (Sigma-Aldrich, 99% puro) la solución se agitó por 30 min a 35°C; después se agregó HNO₃ (J. T. Baker, 70% de pureza), se continuó agitando por 40 min, transcurrido el tiempo se adiciono H₂O destilada y se agito durante 120 min, hasta la formación del sol. La solución se dejó envejecer por 24 hrs, para promover la formación del gel. Los parámetros de obtención del TiO₂ han sido reportados previamente (Castrejon Sanchez, Enríquez Pérez, Rosales Davalos, & Días Camacho, 2018; Castrejón-Sánchez, y otros, 2019)

El sol-gel se seco a 70°C para evaporar los restos de solvente y agua. Con este procedimiento, se obtiene un polvo cerámico amorfo. Los polvos sintetizados fueron tratados térmicamente a 250°C por 120 min, con la intención de obtener un material cristalino.

Tratamiento térmico

Para evaluar la transición de fases, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a 475°C, de 25 a 200 min. Finalmente, las muestras se dispersaron en H₂O en un baño ultrasónico durante 2 horas, para su caracterización mediante espectroscopia UV-Vis.

Obtención de aglomerados

Para obtener los aglomerados, se recolectaron envases multicapa posconsumo, se lavaron y secaron a temperatura ambiente; una vez secos se trituraron hasta obtener un tamaño de partícula de 5 mm. Posteriormente, se pesa la materia prima y se coloca dentro de un molde con dimensiones de 23 x 12.5 x 5 cm, el cual funciona como placa calefactora para el termoformado, controlada por un sistema de control diseñado en el software Labview. La trituradora y la placa calefactora se diseñaron y construyeron en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán. En el termoformado se obtienen aglomerados bajo las siguientes condiciones de operación: tamaño de partícula de 5 mm, tiempo de calentamiento 25 min, presión 5 toneladas de compresión axial a 220°C; después el bloque se enfría a temperatura ambiente y se extrae.

El procedimiento descrito, ya se ha reportado previamente (Enríquez Pérez, Rosales Davalos, López Ramirez, & Castrejon Sanchez, 2017). Como paso final, el bloque es fraccionado en pequeño cubos de 1 x 1 x 1 cm, que son los que se recubrirán con el fotocatalizador.

A los aglomerados se les realizaron pruebas físico mecánicas, según la Norma NMX-C- 013-1978 "Paneles de yeso para muros divisorios, plafones y protección contra incendio".

Impregnacion

Para impregnar las nanopartículas en el aglomerado, se preparó un recubrimiento a partir del reciclaje de envases PS (poliestireno), los cuales se lavan, y se secan. Se cortan en pequeños trozos, se les adiciona tolueno (20 mL), la solución se agita constantemente hasta que el PS se disuelve, formándose un barniz, el cual sirve para adherir las nanopartículas en la superficie del aglomerado. Se aplica el barniz en la superficie de los aglomerados y se espolvorea 1 g de TiO₂, este procedimiento permite la obtención de un recubrimiento.

Caracterización

Espectroscopia Raman

Para determinar las fases cristalinas de las muestras, la transición de fases y el porcentaje de anatasa y/o rutilo, se usó un equipo microRaman modelo XploraPlus de Jobin Yvon Horiba que emplea un láser de diodo ($\lambda=532$ nm), la potencia máxima es de 25 mW, se utiliza una lente de 10x para enfocar y colectar la luz dispersada. Se cuenta con una rejilla de difracción de 1200 líneas por milímetro, se promediaron 50 adquisiciones con un tiempo de exposición de 0.1 segundos cada una.

La determinación de la temperatura para el tratamiento térmico, se realiza colocando 50 mg del polvo cerámico en una celda caliente Linkam con capacidad de operar de temperatura ambiente hasta 1500 °C y que esta acoplada al equipo Raman. Esta configuración permite determinar en tiempo real la temperatura de transición A/R. Posteriormente, las condiciones del tratamiento térmico se reproducen en una mufla eléctrica.

Espectroscopia UV-Vis

Con la intención de determinar el ancho de banda prohibida (E_g) de TiO_2 , este se caracterizó utilizando espectroscopia UV-Vis en el modo de reflectancia difusa. Para este análisis, se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 que tiene acoplado una esfera de integración para poder obtener los espectros de reflectancia difusa. A los resultados obtenidos, se les aplicó el modelo de Kubelka-Munk para la determinación del E_g .

Resultados

Caracterización

El análisis microRaman del TiO_2 , mostró que se obtenía un material amorfo después de la síntesis, al cual podía inducirse una cristalización a anatasa. Esta fase anatasa es tratada térmicamente para la obtención de mezcla de fases A/R en diferentes proporciones que van desde el 0 hasta el 100% de anatasa. La estimación de las fases se realizó siguiendo la metodología propuesta por Camps (Camps, Castrejón Sánchez, & Camacho López, 2014). En la figura 1, se muestran los espectros Raman de tres muestras. Con el equipo Raman se procedió a realizar un mapeo con la intención de conocer si la distribución del polvo de TiO_2 sobre la superficie del aglomerado es uniforme. Se realizó el mapeo sobre una superficie de $1000 \times 1000 \mu m$ (Figura 2), en una retícula de 10×10 puntos, para un total de 100 puntos de medición. Se utilizó el 1% de la potencia nominal, 50 adquisiciones de 0.1 s cada una.

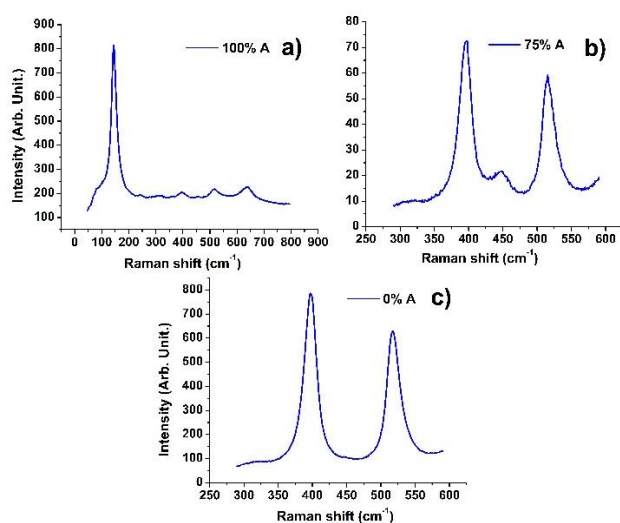


Figura 1. Espectros Raman correspondientes a polvos con contenidos de a) 100 % A, b) 75 % A y c) 0 % A

Fuente: Elaboración Propia

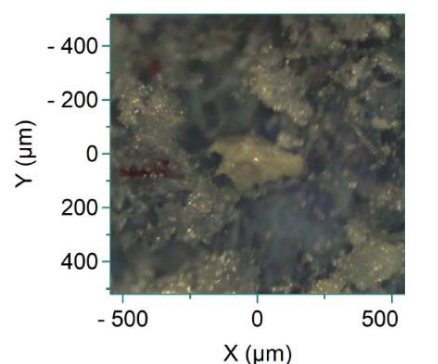


Figura 2. Imagen de la superficie del compuesto TiO_2 /aglomerado

Fuente: Elaboración Propia

En la figura 3a se pueden observar todos los espectros correspondientes al mapeo realizado. Se hace una indicación clara de los espectros que corresponden a la presencia de la fase anatasa del TiO_2 (Figura 3b), así como de los espectros que corresponden al aglomerado, los cuales no tienen una estructura cristalina asociada y, por lo tanto, no muestran señales específicas. Las zonas en las cuales se encuentra la anatasa son identificadas en color rojo en una retícula (Fig. 4) que tiene las mismas dimensiones de la figura 2 y ayudan a entender como es la distribución del polvo cerámico en la superficie de aglomerado.

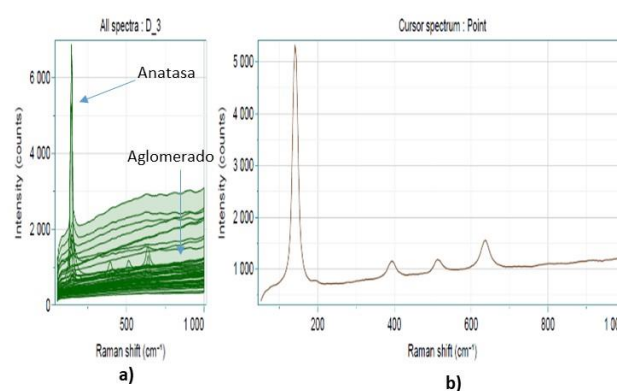


Figura 3 a) Todos los espectros del mapeo, b) Imagen de un solo espectro y que corresponde con reportes de la fase anatasa

Fuente: Elaboración Propia

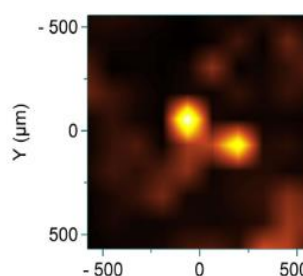


Figura 4 Imagen resultante del mapeo del compuesto, las zonas en rojo corresponden a la presencia de TiO_2

Fuente: Elaboración Propia

El ancho de banda prohibido calculado mediante el modelo de Kubelka-Munk, arroja valores en un rango de 2.56 hasta 2.90 eV, para el rutilo y la anatasa respectivamente. Los valores de E_g para todas las demás muestras se encuentran entre estos valores. Utilizando la metodología propuesta por Brus, fue posible estimar el tamaño promedio de las partículas de TiO_2 mediante la ecuación:

$$\Delta E_g = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

Donde ΔE_g es la diferencia entre el ancho de banda prohibido entre el material en bulto y el nanoestructurado que se midió experimentalmente, R es el radio de la partícula (suponiéndola esférica), ϵ es la constante dieléctrica, μ es la masa reducida del excitón, h es la constante de Planck. Para este trabajo, el diámetro de la partícula ($2R$) para las muestras preparadas tiene un valor promedio de 13.29 ± 3.28 nm.

Es de suma importancia recalcar que la mayoría de los resultados presentados en este trabajo, tanto de espectroscopia Raman, así como los de espectroscopia UV-Vis, se han reportaron previamente (Castrejón-Sánchez, y otros, 2019). Sin embargo, se están retomando con la intención de darle utilidad al material de TiO_2 en la elaboración del compósito.

Aglomerados

Los aglomerados presentan una matriz homogénea, se comportan como materiales ignífugos, es decir, cuando se retira el fuego, estos solo se carbonizan, tiene una variación volumétrica de 9.3%. Además, pueden ser:

1. Cortados, sin desprendimiento de materia
2. Soportan taquetes y tornillos
3. Pueden ser clavados y lijados
4. Poseen una densidad aparente de 850 kg/m^3
5. Un módulo de ruptura de 14.95 N/mm^2
6. Esfuerzo de compresión de 48 MPa
7. Se comportan como materiales dúctiles.
8. Tienen memoria de forma, cuando se les aplica una fuerza externa estos se deforman y después de un tiempo retornan a su forma original.
9. Se les puede dar un acabado final, ya que pueden ser pintados o barnizados.

Pruebas fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica de fotocatalizadores flotantes, fue evaluada analizando la degradación de una solución de Azul de Metileno (AM) mediante la irradiación con luz ultravioleta (UV). Los compósitos fueron colocados en una solución de 20 mL con una concentración de $5 \mu\text{mol/L}$, se irradiaron durante un periodo de 60 min con una lámpara de mercurio de luz ultravioleta de 13W con su línea de emisión más intensa en 253.65 nm, a una distancia de 100 mm y fueron agitadas mediante burbujeo con aire. La lámpara se caracterizó mediante Espectroscopia Óptica de Emisión para verificar las líneas de emisión características. Se tomaron alícuotas de la solución cada 15 minutos y se les midió su espectro de transmitancia.

El azul de metileno presenta el espectro de transmitancia en un rango de 200 a 800 nm. El azul de metileno es un colorante brillante de color azul con picos de absorción máximos en 665, 614 y 292 nm. Es prudente aclarar que para pruebas de degradación fotocatalítica, suele seguirse la evolución en tiempo del pico ubicado en 665 nm, ya que es el más intenso y es sensible a cambios pequeños en la concentración del colorante (Luís, Neves, Mendoca, & Monteiro, 2011; Camps, Escobar Alarcón, Camacho López, & Solis Casados, 2010; Maria, 2012; Wang, Lin, Wang, & Wu, 2012).

El cálculo del porcentaje de degradación (% Deg), se estimó mediante la ecuación propuesta por Paul (Susmita, 2014):

$$\% \text{ Deg} = \left[\frac{T - T_0}{T_0} \right] * 100 \quad (2)$$

donde T_0 es la transmitancia de la concentración inicial de azul de metileno y T es la concentración del azul de metileno en cualquier tiempo t . Posteriormente, se traza un gráfico de % Deg vs t .

El gráfico de la figura 5 corresponde a las pruebas preliminares con las muestras más representativas. Se realizó degradación fotocatalítica utilizando las muestras de 100 % A y 75 % A.

Los resultados muestran que la fotólisis alcanza un valor máximo aproximado de 15 % de degradación (línea negra), mientras que la muestra con una composición de 100 % A alcanza a degradar cerca del 28 %, que después de restarle el porcentaje de degradación correspondiente a la fotólisis, se obtiene una degradación final del 13% de la concentración del azul de metileno en un periodo de 60 min.

La línea azul describe el comportamiento de la muestra con un contenido de 75 % de anatasa. El % Deg alcanzado en este caso es muy cercano a 48 % y al igual que en el caso anterior después de restar la fotólisis, se tuvo una degradación final de 33 % de la concentración de azul de metileno en el mismo periodo de tiempo.

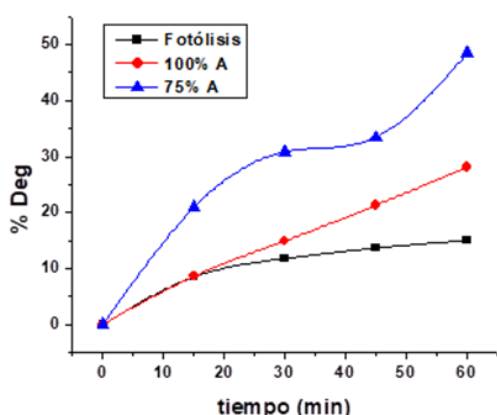


Figura 5 Curva de degradación fotocatalítica, con 100 % A y 75 % A

Fuente: Elaboración Propia

Conclusiones

En este trabajo se propone la elaboración de un compuesto basado en TiO_2 /aglomerado con la intención de atacar la contaminación ambiental desde dos enfoques diferentes. El primero implica el reciclaje de envases postconsumo como son el Tetrapak y envases de poliestireno, para la fabricación de un aglomerado que cumple con las características para ser empleado en la industria de la construcción y, que además debido a su relativa baja densidad, puede utilizarse como un soporte flotante. El segundo, acoplado el soporte flotante con el fotocatalizador (compósito), se puede realizar la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (ejem. colorantes) presentes en aguas residuales. Las ventajas que presenta este compuesto son: que se activa mediante una fuente prácticamente infinita como la energía solar y la facilidad de recuperación del fotocatalizador para aplicaciones posteriores.

Los resultados preliminares de las pruebas fotocatalíticas mostraron que es posible obtener degradaciones de entre 15 hasta el 33% para una muestra que tiene un contenido del 100% y 75% de anatasa, respectivamente. Esto coincide bien con lo reportado, ya que en la literatura se ha mencionado que las mezclas de fases A/R tienen un mejor desempeño que las fases puras del TiO_2 .

Trabajo a futuro

En futuros trabajos, se pretende la elaboración de fotocatalizadores flotantes utilizando TiO_2 que posea otras relaciones A/R y evaluar su desempeño fotocatalítico.

Referencias

- Brus, L. (1986). Electronic wave functions in semiconductor cluster: experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 2555.
- Camps, E., Castrejón Sánchez, V., & Camacho López, E. (2014). Quantification of phase content in TiO_2 thin films by Raman spectroscopy. *Superf. Vacío*, 88.
- Camps, E., Escobar Alarcón, L., Camacho López, M., & Solís Casados, D. (2010). Visible light photocatalytic activity of nitride TiO_2 thin films. *Mater. Sci. Eng*, 80.
- Castrejón Sánchez, V., Enríquez Pérez, M., Rosales Davalos, J., & Días Camacho, F. (2018). Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de TiO_2 por el método sol gel. *Energía Química*, 37-43.
- Castrejón-Sánchez, V., López, R., Ramon González, M., Enríquez Pérez, A., Camacho López, E., & Villa Sánchez, E. (2019). Annealing Control on the Anatase/Rutile Ratio of. *crystals*.
- Cruz Ruiz, K., & Rojas Valencia, M. (2008). Manejo y tratamiento de residuos orgánicos e inorgánicos en viviendas sustentables.
- Dagher, S., Soliman, A., Ziout, A., Tit, N., Alnaqbi, A., Khashan, S., . . . Qudeiri, J. (2018). Photocatalytic removal of methylene blue using titania- and silicacoated magnetic nanoparticles. *Mater. Res. Express*.

- Enríquez Pérez, M., Rosales Davalos, J., López Ramirez, R., & Castrejon Sanchez, V. (2017). Aprovechamiento de residuos de envases multicapas para la elaboración de aglomerados. *Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 27-31.
- Heydari, G., Hollman, J., & Achari, G. (2019). Comparative Study of Four TiO₂-Based. *Photocatalysts. Wate*, doi:10.3390.
- Luís, A., Neves, M., Mendoca, M., & Monteiro, O. (2011). Influence of calcination parameters on TiO₂ photocatalytic properties. *Material Chemistry and Physics*, 20.
- Magalhães, F., & Lago, R. (2009). Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. *Solar Energy*, 1521-1526.
- Magalhães, F., Moura, F., & Lago, R. (2011). TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of. *Desalination*, 266-271.
- Maria, F. A. (2012). *Efecto de la nitruración y en recocido en la actividad fotocatalítica de películas de TiO₂ crecidas por la técnica de pulverización catódica*. Cali, Colombia: Facultad de Ciencias, Universidad del Valle.
- Peña, J., Arana, J., Díaz, J., & Rodríguez, J. (2002). Maleic acid photocatalysts degradation using Fe-TiO₂ catalysts dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content. *Appl Catal B*, 113-124.
- Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 135-152.
- Sboui, M., Nsib, M., Rayes, A., Swaminathan, M., & Houas, A. (2017). TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES*, 3.13.
- Silija, P., Yaakob, Z., Suraja, V., Binitha, N., & Akmal, Z. (2012). An Enthusiastic Glance in to the Visible Responsive Photocatalysts for Energy Production and Pollutant Removal, with Special Emphasis on Titania. *International Journal of Photoenergy*, doi:10.1155/2012/503839.
- Susmita, P. (2014). Choudhury; Amarjyoti. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania. *Applied Nanoscience*, 839.
- Wang, M., Lin, H., Wang, C., & Wu, H. (2012). Effects of annealing temperature on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ thin films. *Ceramics International*, 195.
- Xing, Z., Zhang, J., Cui, J., Yin, J., & Zhao, T. (2018). Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 452-467.