



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

COORDINACIÓN GENERAL ACADÉMICA

Coordinación de Bibliotecas

Biblioteca Digital

La presente tesis es publicada a texto completo en virtud de que el autor ha dado su autorización por escrito para la incorporación del documento a la Biblioteca Digital y al Repositorio Institucional de la Universidad de Guadalajara, esto sin sufrir menoscabo sobre sus derechos como autor de la obra y los usos que posteriormente quiera darle a la misma.

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E
INGENIERÍAS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS
POSGRADO EN CIENCIA DE MATERIALES



ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS DE $MnTiO_3$ OBTENIDAS
POR EL METODO DE COPRECIPITACIÓN PARA SU
APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN

PRESENTA

I.Q. MARÍA JOSÉ JUNCO RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE TESIS

Dr. OSCAR CEBALLOS SÁNCHEZ

CODIRECTORES DE TESIS

Dra. ARACELI SÁNCHEZ MARTÍNEZ

Dr. HÉCTOR GUILLÉN BONILLA

Guadalajara, Jalisco; a febrero de 2022



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

SECRETARÍA ACADÉMICA

COORDINACIÓN DE PROGRAMAS DOCENTES

CUCEI/CPDOC/0088/2021

I.Q. María José Junco Rodríguez

Presente

Por medio de la presente me permito comunicarle que fue aceptado por la Junta Académica correspondiente, el tema de tesis solicitado a esta Coordinación el día 25 de enero de 2021, bajo el título:

“ESTUDIO DE NANOPARTICULAS DE $MnTiO_3$ OBTENIDAS POR EL METODO DE COPRECIPITACIÓN PARA SU APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN”

mismo que usted desarrollará, con objeto de dar lugar a los trámites conducentes a la obtención de grado de:

Maestra en Ciencia de Materiales

Así mismo le comunico que para el desarrollo de la citada tesis le ha sido designado como **Director** al **Dr. Oscar Ceballos Sánchez** y como **Co-Directores** a la **Dra. Araceli Sánchez Martínez** y al **Dr. Héctor Guillén Bonilla**.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente

“Piensa y Trabaja”

“Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara”

Guadalajara, Jal., 26 de enero de 2021

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes



LGGR/sijo



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS

SECRETARÍA ACADÉMICA

COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES

CUCEI/SAC/CDMCMAT/009/2022

Dr. Luis Guillermo Guerrero Ramírez
Coordinador de Programas Docentes - CUCEI
Presente.

Por este conducto le comunico que ha sido revisada la tesis de la estudiante **María José Junco Rodríguez**, con código **219925013**, de la Maestría en Ciencia de Materiales, titulada:

"ESTUDIO DE NANOPARTICULAS DE $MnTiO_3$ OBTENIDAS POR EL METODO DE COPRECIPITACIÓN PARA SU APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN"

Para lo anterior fueron designados el Dr. Oscar Blanco Alonso, y el Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe, Profesores del Posgrado; como revisores de la referida tesis. Quienes juntamente con el Director de Tesis, Dr. Oscar Ceballos Sánchez, han autorizado la impresión de esta.

Agradezco de antemano su atención a la presente, y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"PIENSA Y TRABAJA"
"Año del legado de Fray Antonio Alcalde en Guadalajara"
Guadalajara Jal. 26 de enero de 2022.

Dr. Eduardo Castañeda Paredes
Coordinador

Dr. Oscar Blanco Alonso
Revisor

Dr. Milton Oswaldo Vázquez Lepe
Revisor

Dr. Oscar Ceballos Sánchez
Director de Tesis



CUCEI/SAC/CDMCMAT/010/2022

Dr. LUIS GUILLERMO GUERRERO RAMÍREZ
Coordinador de Programas Docentes-CUCEI
Presente.

Por este conducto le comunico que la Junta Académica de la Maestría en Ciencia de Materiales, autorizó la impresión de tesis de la alumna, **María José Junco Rodríguez**, con código **219925013**, titulada: **"ESTUDIO DE NANOPARTICULAS DE MnTiO₃ OBTENIDAS POR EL METODO DE COPRECIPITACIÓN PARA SU APLICACIÓN EN FOTODEGRADACIÓN"**

Agradezco de antemano su atención a la presente, y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"PIENSA Y TRABAJA"
Guadalajara Jal. 26 de enero de 2022.

Junta Académica de la Maestría en Ciencia de Materiales

Dr. Eduardo Castañeda Paredes

Dra. Emma Rebeca Macías Balleza

Dr. Guillermo Toriz González

Dr. Eduardo Rodríguez de Anda

Dr. Víctor Manuel Soto García

Handwritten signatures of the five members of the Academic Board on horizontal lines.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Guadalajara (UdeG), al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI) y al Departamento de Ingeniería de Proyectos (DIP) por permitirme utilizar las instalaciones y equipos para el desarrollo de este proyecto de tesis.

Al Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca N° CVU 1014515 ofrecida para realizar mis estudios de Maestría en Ciencia de Materiales.

A mi comité tutorial compuesto por el Dr. Oscar Ceballos Sánchez, la Dra. Araceli Sánchez Martínez y el Dr. Héctor Guillen Bonilla por su asesoría en la realización de este proyecto.

Al coordinador de la maestría, el Eduardo Castañeda Paredes por su acompañamiento durante la duración del posgrado y a la Lic. Betsi Serrano por su apoyo y asesoría incondicional.

Al Dr. Walter Ramírez del Centro de Estudios y Proyectos Ambientales (CEPA) del Departamento de Ingeniería de Proyectos (DIP), al Dr. Eulogio Orozco Guareño del Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Química, al Dr. Milton Vázquez Lepe y al Ing. José Antonio Rivera Mayorga del Laboratorio de Espectroscopia XPS, al Dr. Martín Flores Martínez y al Ing. Sergio Oliva León del Laboratorio de Microscopia por su apoyo en el uso de las instalaciones y/o equipos de caracterización.

Al Dr. Javier Berúmen Torres de Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), a la Dra. Leticia Torres Martínez de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Dr. Christian Gómez Solís de la Universidad de Guanajuato por su apoyo y soporte para la realización de algunos estudios de caracterización de esta tesis.

Al cuerpo académico de Ingeniería de Manufactura UDG-CA 378 a través del proyecto “Desarrollo científico y tecnológico en semiconductores y celdas solares” convenio 511-6/2019-8428 periodo 2019-2020 (IDCA 4448), al proyecto CONACyT CF2021-316883 y a los proyectos PROSNI UDG 2019-2020 por su soporte financiero.

A todos los que me brindaron ayuda a lo largo de este tiempo.

RESUMEN

En este trabajo de tesis, se sintetizaron polvos de MnTiO_3 utilizando el método de coprecipitación. Se evaluó el efecto de variables como la temperatura, rampa y tiempo de calcinación, así como la proporción de precursores para la síntesis de MnTiO_3 empleando óxido de manganeso (MnO) y tetraisopropóxido de titanio (TTIP) como precursores de iones Mn^{2+} y Ti^{4+} , respectivamente. Al variar la temperatura de calcinación desde $750\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se observó mediante el análisis de difracción de rayos-X (XRD) la formación de la fase pirofanita del MnTiO_3 a partir de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Mientras que, a temperaturas inferiores como $850\text{ }^\circ\text{C}$ y $750\text{ }^\circ\text{C}$ únicamente están presentes el óxido de manganeso (Mn_2O_3) en su fase bixbyita-O y el óxido de titanio TiO_2 en su fase rutilo, respectivamente. El aumento de la temperatura evidenció cambios en la morfología de los óxidos binarios hasta $950\text{ }^\circ\text{C}$, donde se formó la fase pirofanita. El análisis de espectroscopía UV-Visible mostró una amplia absorción de luz en el intervalo de 200 a 800 nm. Sin embargo, por encima de $950\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un borde de absorción en 750 nm relacionado con transiciones electrónicas del sitio octaedral del Mn^{2+} . La espectroscopía infrarroja (FTIR) evidenció que los grupos funcionales característicos del MnTiO_3 aparecen a temperaturas mayores a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, al evaluar el efecto de la rampa de calentamiento ($2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) no se observaron cambios significativos en la cristalinidad y morfología del MnTiO_3 . Al estudiar la influencia del tiempo de calcinación, se observó una disminución de la fase rutilo al aumentar el tiempo de calcinación de 3, 5 y 6 horas; obteniendo un 65.4 %, un 72.8 % y un 75.8 % de MnTiO_3 en fase pirofanita, respectivamente. Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron evidenciar un cambio en la morfología al aumentar el tiempo de calcinación. En espectroscopía UV-Vis y espectroscopía FT-IR no se observaron cambios significativos. En este caso, todas las muestras presentan una absorción de luz en todo el intervalo UV-Vis, así como los modos vibracionales característicos del MnTiO_3 . Al evaluar el efecto de la proporción en peso de los precursores MnO : TTIP (1.2:1.0, 1.1:1.0, 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6, 1.0:0.4) usados en la síntesis del MnTiO_3 , se observó que las muestras con una proporción de 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6 (MnO : TTIP) presentan una combinación de fases MnTiO_3 - TiO_2 con porcentajes 73%-27%, 81%-19% y 85%-15%, respectivamente. Esto indica que, al disminuir la concentración de TTIP hasta 0.6 en peso, la cantidad de TiO_2 se reduce. Para todas las muestras se observó una morfología irregular con crecimiento en terrazas y una fuerte absorción de luz en toda la región UV-Vis. A partir de FT-IR, se observó que el modo vibracional del enlace Mn-O-Ti a 516 cm^{-1} se obtuvo con mayor intensidad para la muestra 1.0:0.6. El análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) permitió estudiar los elementos y los enlaces químicos presentes en la superficie del polvo de MnTiO_3 . Con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos de MnTiO_3 , se realizaron pruebas de degradación de azul de metileno para las muestras donde se varió la relación MnO : TTIP. Las pruebas de degradación evidenciaron que el sistema MnTiO_3 - TiO_2 presentó un porcentaje de degradación del 34%, 53%, y 89% para las muestras 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6 (MnO : TTIP),

respectivamente. Esto indica que una menor cantidad de TiO_2 favorece una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de azul de metileno. Un mecanismo de degradación es propuesto a partir del diagrama de bandas de energía del MnTiO_3 y TiO_2 .

ABSTRACT

In this thesis work, MnTiO_3 powders were synthesized using coprecipitation method. The effect of parameters such as the calcination temperature, heating rate, and calcination time was evaluated, also the weight ratio for the synthesis of MnTiO_3 using manganese oxide (MnO) and titanium tetraisopropoxide (TTIP) as precursors of Mn^{2+} and Ti^{4+} ions, respectively.

Varying the calcination temperature from 750 °C to 1000 °C, it was observed through X-ray diffraction analysis (XRD), the formation of the pyrophanite phase of MnTiO_3 from 950 °C, while, at lower temperatures such as 850 °C and 750 °C only present Mn_2O_3 in its bixbyite-O phase and TiO_2 in its rutile phase. The increase in temperature showed changes in the morphology of binary oxides up to 950 °C, where the pyrophanite phase was formed. UV-Vis spectroscopy analysis showed a high absorption light in the range of 200 to 800 nm. The FTIR spectroscopy showed the characteristic vibration modes of MnTiO_3 for the samples at temperatures higher than 950 °C. On the other hand, when evaluating the effect of the heating ramp (2 °C / min and 10 °C / min), no significant changes were observed in the crystallinity and morphology of MnTiO_3 .

A decrease in the rutile phase was observed by increasing the calcination time from 3 to 5 and 6 hours, with a 72.9% of pyrophanite phase at 5 hours. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed a change in morphology by increasing the calcination time with irregular and less porous particles. For all the samples, a high absorption was observed in the whole UV-Vis spectrum, also, the vibrational modes associated with MnTiO_3 .

When evaluating the effect of the weight ratio of the MnO : TTIP precursors (1.2: 1.0, 1.1: 1.0, 1.0: 1.0, 1.0: 0.8, 1.0: 0.6, 1.0: 0.4) used in the synthesis of MnTiO_3 , it was observed that the samples with a ratio of 1.0: 1.0, 1.0: 0.8, 1.0: 0.6 (MnO : TTIP) present a combination of MnTiO_3 - TiO_2 phases with percentages 73% -27%, 81% -19% and 85% -15%, respectively. This indicates that, by decreasing the TTIP concentration to 0.6, the amount of TiO_2 is reduced. A terraced morphology and strong light absorption were observed throughout the UV-Vis region. The vibrational mode of the Mn-O-Ti bond at 516 cm^{-1} was obtained with greater intensity for this sample. Analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) made possible to study the elements and chemical bonds present on the surface of the MnTiO_3 powder.

To evaluate the photocatalytic activity of the MnTiO_3 powders, the degradation of methylene blue was evaluated for the powders where the MnO : TTIP ratio was varied. The degradation tests of the 1.0: 1.0, 1.0: 0.8, 1.0: 0.6 (MnO : TTIP) samples showed that the MnTiO_3 - TiO_2 system presented a degradation percentage of 34%, 53%, and 89%, respectively. This indicates that a lower amount of TiO_2 improves the photocatalytic. A degradation mechanism is proposed from the energy band diagram of MnTiO_3 and TiO_2 .

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	X
CAPÍTULO I	1
1. Introducción	1
1.1. Justificación	3
1.1. Hipótesis	3
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general:	4
1.2.2. Objetivos específicos:	4
CAPÍTULO 2	5
2. Marco teórico y antecedentes	5
2.1. Semiconductores	5
2.2. Teoría de bandas de energía	5
2.3. Titanato de Manganeso (MnTiO ₃)	7
2.4. Métodos de síntesis de nanopartículas	9
2.4.1. Método de síntesis de coprecipitación	11
2.5. Procesos de oxidación avanzada (POA)	12
2.5.1. Fotocatálisis heterogénea	14
2.6. Técnicas de caracterización	16
2.6.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	16
2.6.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	16
2.6.3. Difracción de Rayos X (XRD)	17
2.6.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	18
2.6.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	19
CAPÍTULO 3	22
3. Metodología	22
3.1. Síntesis del titanato de manganeso (MnTiO ₃)	22
3.2. Técnicas de caracterización	24
3.2.1. Análisis estructural	24
3.2.2. Análisis morfológico	24

3.2.3.	Análisis óptico.....	25
3.2.4.	Análisis de grupos funcionales.....	25
3.2.5.	Análisis superficial	25
3.3.	Pruebas fotocatalíticas	25
CAPITULO 4	27
4.	Discusión de resultados	27
4.1.	Experimento 1: Variación de la temperatura de calcinación.....	27
4.1.1.	Difracción de rayos-X	27
4.1.2.	Microscopía electrónica de barrido	28
4.1.3.	Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	29
4.1.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	30
4.2.	Experimento 2: Variación de rampa de calcinación	32
4.2.1.	Difracción de rayos-X	32
4.2.2.	Microscopía electrónica de barrido	33
4.3.	Experimento 3: Variación del tiempo de calcinación	33
4.3.1.	Difracción de rayos-X	34
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido	35
4.3.3.	Espectroscopía Ultravioleta-Visible.....	36
4.3.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	37
4.4.	Experimento 4: Variación de la proporción de precursores (MnO: TTIP)	39
4.4.1.	Difracción de rayos-X	39
4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido	41
4.4.3.	Espectroscopía Ultravioleta- Visible.....	42
4.4.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	43
4.4.5.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos -X	45
4.5.	Ensayos fotocatalíticos	50
4.5.1.	Curva de calibración de azul de metileno	50
4.5.2.	Fotodegradación de azul de metileno	51
5.	Conclusiones.....	62
	Trabajo a Futuro	63
	Participación en congresos	64
	Referencias	65
	Anexo: Efecto de la molienda en el proceso de calcinación del MnTiO₃	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Conductividad de algunos materiales clasificados como: Aislantes, semiconductores y metales (Ibach <i>et al.</i> , 1991).....	5
Figura 2.2. Diagrama de bandas según el valor de ancho de banda prohibida de energía (Eg) (Calderón C., 2016).....	6
Figura 2.3. Semiconductores tipo p y tipo n (Farrera G., 2018).....	7
Figura 2.4. Estructuras cristalinas para el MnTiO ₃ . a) Ilmenita (R-3) iones Mn ²⁺ (morados), iones Ti ⁴⁺ (azules) e iones O ²⁻ (rojos), b) LiNbO ₃ (R3c) iones Mn ²⁺ (amarillos), iones Ti ⁴⁺ (azules) e iones O ²⁻ (rojos) y c) Perovskita (<i>Pnmna</i>) iones Mn ²⁺ (Morados), iones Ti ⁴⁺ (azules) e iones O ²⁻ (rojos). (Silverstein, <i>et al.</i> , 2016) (Wu, <i>et al.</i> 2010).....	8
Figura 2.5. Clasificación de los métodos de síntesis de nanopartículas.....	10
Figura 2.6. Esquema del método de coprecipitación.....	12
Figura 2.7. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Kanakaraju, Glass y Oelgemöller, 2018).....	13
Figura 2.8. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea (Molina, 2016).....	14
Figura 2.9. Espectro de radiación solar (Lozano S., 2013).....	15
Figura 2.10. Mecanismo de funcionamiento FTIR (Gable, 2013).....	17
Figura 2.11. Esquema de la ley de Bragg.....	18
Figura 2.12. Procesos fotoinducidos al irradiar un átomo con rayos X: a) emisión de fotoelectrones, b) fluorescencia y c) electrones secundarios (Monllor Satoca, 2010).	19
Figura 2.13. Trayectoria de la radiación al incidir en una muestra dispersiva (Kumar Senthil, Pavithra Grace y Naushad, 2019).....	20
Figura 2.14. Configuración de esfera de Ulbricht (Monllor Satoca, 2010).	20
Figura 3.15. Proceso de síntesis del MnTiO ₃ por el método de coprecipitación.....	23
Figura 4.1. Patrones de difracción para los polvos de MnTiO ₃ con proporción (MnO: TTIP) 1:1 a) Sin calcinar (Secado a 150°C-8h), y calcinados a b) 750 °C, c) 850 °C, d) 950 °C y e) 1000 °C por 3 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.....	28
Figura 4.2. Micrografías SEM para los polvos de MnTiO ₃ a diferentes temperaturas: a) 750 °C, b) 850, c) 950 y d) 1000 °C.....	29
Figura 4.3. Espectros de absorción para los polvos de MnTiO ₃ a diferentes temperaturas a) 750 °C, b) 850, c) 950 y d) 1000 °C.....	30
Figura 4.4. Espectros FTIR para polvos de MnTiO ₃ a diferentes temperaturas a) 750 °C, b) 850 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C.....	31
Figura 4.5. Patrones de difracción para las muestras de MnTiO ₃ variando la rampa de calentamiento: a) 2 °C/min y b) 10 °C/min.....	32
Figura 4.6. Micrografías SEM para MnTiO ₃ variando las rampas de calentamiento: a) 2 °C/min y b) 10 °C/min.....	33
Figura 4.7. Patrones de difracción para polvos de MnTiO ₃ variando el tiempo de calcinación a) 3 horas, b) 5 horas y c) 6 horas.....	34
Figura 4.8. Micrografías SEM para MnTiO ₃ variando el tiempo de calcinación a) 3 horas, b) 5 horas y c) 6 horas.....	36
Figura 4.9. Espectros de absorción para los polvos de MnTiO ₃ variando el tiempo de calcinación a 3 h, 5 h y 6 h.....	37
Figura 4.10. Espectro FTIR para polvos de MnTiO ₃ variando el tiempo de calcinación a 3 h, 5 h y 6 h. 38	
Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos-X para polvos de MnTiO ₃ variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1.2:1, b) 1.1:1, c) 1:1, d) 1:0.8, e) 1:0.6 y f) 1:0.4.....	39
Figura 4.12. Tamaño de cristalito para las muestras de polvo de MnTiO ₃ variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1.2:1, b) 1.1:1, c) 1:1, d) 1:0.8, e) 1:0.6 y f) 1:0.4.....	41

Figura 4.13. Micrografías SEM para MnTiO ₃ variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.	42
Figura 4.14. Espectros de absorción para polvos de MnTiO ₃ variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.....	43
Figura 4.15. Espectros FTIR para MnTiO ₃ variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.	44
Figura 4.16. Espectro de inspección para el polvo de MnTiO ₃ con proporción 1.0:0.6 (MnO: TTIP) calcinados 950 °C/5 horas	45
Figura 4.17. Espectro de alta resolución de Mn 2 <i>p</i> para los polvos de MnTiO ₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas.	46
Figura 4.18. Espectro de alta resolución del Ti 2 <i>p</i> para los polvos de MnTiO ₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas.....	47
Figura 4.19. Espectro de alta resolución de O 1s del MnTiO ₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas	48
Figura 4.20. Espectro de alta resolución de C 1s para los polvos de MnTiO ₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas.....	49
Figura 4.21. Curva de calibración de azul de metileno.....	51
Figura 4.22. Espectros de absorbancia en función del tiempo para la fotodegradación de azul de metileno empleando los fotocatalizadores con proporción MnO: TTIP a) 1:1.0 b) 1:0.8 y c) 1:0.6.....	52
Figura 4.23. Ensayos de fotodegradación de azul de metileno por 6 horas bajo irradiación de luz UV para los polvos de MnTiO ₃ con proporción 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6 (MnO: TTIP).	53
Figura 4.24. Ensayos de degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando a) luz UV, b) luz UV-1- Propanol y c) luz visible.....	55
Figura 4.25. Mecanismo de degradación para azul de metileno (MB) empleando polvos de MnTiO ₃ /TiO ₂ .56	
Figura 4.26. Ajustes cinéticos de primer orden para la actividad fotocatalítica del MnTiO ₃ a) 1:1.0, b) 1:0.8, y c) 1:0.6.	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.	Ancho de banda prohibido (<i>E_g</i>) reportado para el MnTiO ₃	9
Tabla 3.1.	Reactivos empleados para la síntesis del MnTiO ₃	22
Tabla 3.2.	Diseño experimental para la síntesis de MnTiO ₃	23
Tabla 3.3.	Parámetros XRD	24
Tabla 4.1.	Modos vibracionales observados en las muestras de MnTiO ₃ a diferentes temperaturas	31
Tabla 4.2.	Porcentajes de fases secundarias y tamaños de cristalito para los diferentes tiempos de calcinación del MnTiO ₃	35
Tabla 4.3.	Posiciones de los modos vibracionales del MnTiO ₃ a diferentes tiempos de calcinación, una temperatura de 950 °C y una rampa de 10°C/ min.	38
Tabla 4.4.	Porcentajes de fases secundarias para los polvos de MnTiO ₃ variando las proporciones MnO:TTIP.	40
Tabla 4.5.	Modos vibracionales obtenidos para las muestras de MnTiO ₃ a diferentes proporciones (MnO: TTIP, entre 1:1.0 y 1:0.6) a partir de FTIR reportados para el MnTiO ₃ .	44
Tabla 4.6.	Energía de enlace para el nivel profundo Mn 2 <i>p</i> de la muestra de MnTiO ₃ 1:0.6 a 950°C comparada con la literatura.	46
Tabla 4.7.	Energías de enlace para el nivel profundo Ti 2 <i>p</i> de la muestra de MnTiO ₃ (1:0.6).	47
Tabla 4.8.	Energías de enlace obtenidas para el nivel profundo O 1s del MnTiO ₃ (1:0.6).	48
Tabla 4.9.	Energías de enlace obtenidas para el nivel profundo C 1s del MnTiO ₃ (1:0.6).	49
Tabla 4.10.	Porcentajes atómicos y relaciones estequiométricas obtenidas para los polvos de MnTiO ₃ (1:0.6) calcinados a 950 °C/ 5 horas.	50
Tabla 4.11.	Comparación de la actividad fotocatalítica del MnTiO ₃ reportadas en literatura con este trabajo de investigación.	58
Tabla 4.12.	Parámetros cinéticos para la degradación de azul de metileno.....	61

CAPÍTULO I

1. Introducción

El agua es un recurso vital para la vida de los seres vivos. Anualmente el 69% del agua es consumida en el sector agropecuario, el 19% en el sector industrial y el 12% se utiliza para uso doméstico. Un reporte de las naciones unidas señala que, para el año 2050 la demanda de agua limpia incrementará entre un 20% y un 30% debido al crecimiento poblacional (UNESCO, 2019). Por otro lado, se estima que el 80% de las aguas residuales no son tratadas y aquellas que son tratadas con métodos convencionales (tratamientos biológicos, procesos de adsorción, cloración y floculación) no logran la remoción efectiva de productos químicos orgánicos, ya que su presencia se encuentra a bajas concentraciones (< 100 ppm). Los contaminantes emergentes son aquellas sustancias químicas orgánicas que se vierten de manera deliberada a las aguas residuales, ríos y mares sin ninguna regulación. Estos contribuyen a la contaminación del agua en un 14.28 % con materia orgánica y 10 % con la contaminación química. Este tipo de contaminantes se encuentran comúnmente presentes en medicamentos, pesticidas y colorantes derivados de los efluentes industriales (textil y farmacéutica) (Janet Gil *et al.*, 2012; UN programme, 2020).

Los procesos de oxidación avanzada (POA) resultan atractivos para la eliminación de moléculas persistentes en el agua, ya que mediante la formación de radicales hidroxilos (-OH) sobre la superficie de un semiconductor es posible descomponer una gran variedad de moléculas orgánicas hacia subproductos no tóxicos (H_2O y CO_2). La fotocatalisis heterogénea es un proceso perteneciente a los POA, donde un material semiconductor se activa mediante luz solar para generar pares electrón-hueco (e^- / h^+). Estos últimos son los responsables de llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción en la superficie del semiconductor necesarias para la transformación de los compuestos orgánicos presentes en el agua.

Uno de los primeros materiales utilizados en la fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio (TiO_2). Este óxido presenta ventajas como su baja toxicidad, abundancia y estabilidad fotoquímica. Sin embargo, su borde de absorción de luz se encuentra en la región ultravioleta ($E_g = 3.2$ eV), lo que podría representar una limitante ya que solo el 3.5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre es aprovechada por este semiconductor (Dewil *et al.*, 2017). Esto ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales que sean capaces de aprovechar la energía en el intervalo de longitudes de onda de luz visible (400 a 800 nm), ya que esta representa aproximadamente un 47% de la radiación solar incidente (Bohm *et al.*, 2002).

Los titanatos ($ATiO_3$) son materiales semiconductores que presentan una capacidad de absorción de luz en la región ultravioleta-visible. Estos materiales tienen una buena resistencia a la corrosión y alta estabilidad térmica que los hacen candidatos para aplicaciones fotocatalíticas (Alammar *et al.*, 2015). El titanato de manganeso ($MnTiO_3$) es un material que tiene aplicaciones en sensores de gases y de humedad, detectores termoluminiscentes, dispositivos para

almacenamiento de energía y catalizadores de alto rendimiento (Anjana y Sebastian, 2006). El MnTiO_3 presenta un ancho de banda prohibida para la estructura Ilmenita entre 1.46 a 3.18 eV, lo que permite aprovechar el intervalo de luz UV-Visible (380 - 826 nm). (Absalan *et al.*, 2017; Ghaemifar *et al.*, 2020).

Los titanatos (ATiO_3) han sido obtenidos por diversos métodos de síntesis química como sol-gel, hidrotermal, estado sólido y coprecipitación; siendo hidrotermal uno de los métodos de síntesis más utilizados. El método de coprecipitación es un método de síntesis que ha sido poco explorado para la obtención de estructuras tipo ATiO_3 . Entre las ventajas de este método de síntesis es que la preparación de nanopartículas es relativamente simple, además de ser un método no tóxico, con un alto grado de homogeneidad en la morfología, control del tamaño de partícula y composición. Debido al tipo de reacción química (uso de agente precipitante) es posible obtener tamaños de partículas menores a ~ 200 nm con un alto valor de área superficial ($> 30 \text{ m}^2/\text{g}$), y control de la estructura cristalina (Guiffard y Troccaz, 1998) (Rodríguez Páez, 2001).

En este trabajo de tesis, se estudió las rutas de síntesis para la obtención del titanato de manganeso (MnTiO_3) a partir del método de coprecipitación. Un estudio sistemático de las propiedades estructurales (estructura cristalina y presencia de fases secundarias), ópticas (el borde de absorción y la energía de ancho de banda prohibida) y morfológicas (tamaño y forma de grano) fue realizado en función de los parámetros de procesamiento. Finalmente, la actividad fotocatalítica del MnTiO_3 fue evaluada para la degradación de un contaminante orgánico (colorante), lo que permitió establecer un mecanismo que permita elucidar los factores que determinan la actividad fotocatalítica del MnTiO_3 .

1.1. Justificación

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos orgánicos introducidos de manera continua a los mantos acuíferos afectando el ecosistema y la salud humana. Debido a la persistencia de algunos compuestos químicos y la complejidad de estos para ser removidos mediante métodos convencionales, los métodos de oxidación avanzada representan una potencial alternativa para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos orgánicos. La fotocatalisis heterogénea es un método de base solar alternativo para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos orgánicos. Sin embargo, su principal limitante aún radica en encontrar un material semiconductor eficiente y estable químicamente bajo irradiación solar. En general, materiales semiconductores se han utilizado como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, algunos de sus mayores inconvenientes radican en el intervalo de absorción de luz solar, y la eficiencia para inhibir la recombinación de los portadores de carga electrón-hueco (e^-/h^+). Con la finalidad de abordar estos inconvenientes, materiales tipo ABO_3 surgen como potenciales candidatos para el tratamiento de aguas residuales debido a sus propiedades estructurales, ópticas y morfológicas. El titanato de manganeso ($MnTiO_3$) es un semiconductor estable en su fase ilmenita con un intervalo de absorción de luz en la región ultravioleta-visible y un ancho de banda prohibida entre 1.5 eV a 3.18 eV. Este material presenta propiedades multiferroicas que promueven dipolos permanentes, lo que permite separar los portadores de carga evitando así su recombinación. Además, presenta una alta resistencia a la fotocorrosión, estabilidad química en solución acuosa, no es tóxico y es obtenido a partir de elementos con alta disponibilidad en la naturaleza. El $MnTiO_3$ se ha usado comúnmente para aplicaciones optoelectrónicas y dispositivos de almacenamiento de energía. Debido a las propiedades anteriormente mencionadas, desde hace algunos años este tipo de estructuras ABO_3 han llamado la atención para estudios de fotocatalisis heterogénea, donde especialmente el $MnTiO_3$ ha sido poco estudiado. Por consiguiente, este proyecto de tesis busca estudiar las propiedades fisicoquímicas del $MnTiO_3$ sintetizado por el método de coprecipitación para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos, y correlacionar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas con su actividad fotocatalítica. Esto permitirá elucidar los factores que influyen en la generación y transporte de los portadores de carga para obtener un fotocatalizador eficiente en la degradación de un contaminante orgánico.

1.1. Hipótesis

A partir de la síntesis por el método de coprecipitación se espera obtener el titanato de manganeso ($MnTiO_3$) con propiedades fisicoquímicas para su aplicación en fotocatalisis ambiental. Las rutas de síntesis permitirán evaluar los factores que determinan la formación de la estructura cristalina (fase Ilmenita), tipo de morfología y características superficiales necesarias para su aplicación en la fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general:

Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los polvos de MnTiO_3 y la influencia de sus fases secundarias en la eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos.

1.2.2. Objetivos específicos:

- Evaluar las condiciones de síntesis del MnTiO_3 empleando el método de coprecipitación.
- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en la estructura cristalina del MnTiO_3 y sus fases secundarias.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de MnTiO_3 y sus óxidos binarios determinando sus propiedades estructurales (XRD), morfológicas (SEM) y ópticas (UV-Vis).
- Evaluar la eficiencia fotocatalítica de los polvos de MnTiO_3 para la degradación de un contaminante orgánico y correlacionar su eficiencia en función de sus propiedades fisicoquímicas.

CAPÍTULO 2

2. Marco teórico y antecedentes

2.1. Semiconductores

Los materiales que poseen una conductividad eléctrica con valores entre 10^4 y 10^{-8} $1/\Omega\text{cm}$ son denominados semiconductores, ya que se ubican entre los valores de conductividad de los metales y aislantes. Los materiales semiconductores tienen un amplio intervalo de conductividad como se observa en la Figura 2.1.

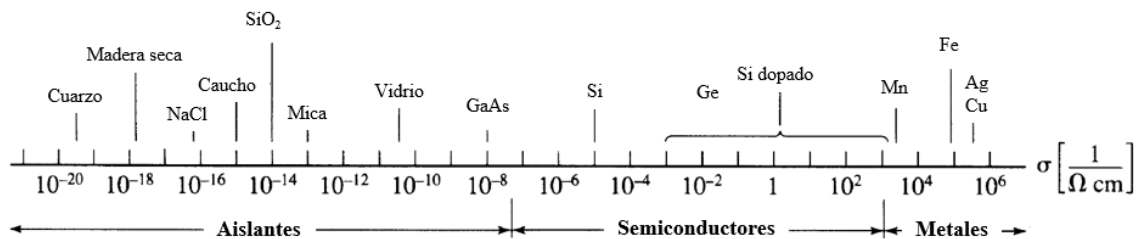


Figura 2.1. Conductividad de algunos materiales clasificados como: Aislantes, semiconductores y metales (Ibach *et al.*, 1991).

Los semiconductores pueden ser clasificados como elementales o compuestos dependiendo del grupo al que pertenezcan sus elementos en la tabla periódica, grupo IV (C, Si, Ge, Sn y Pb) para semiconductores elementales y grupos III (B, Al, Ga, In y Ti), V (P, As y Sb), II (Zn, Cd y Hg) y VI (O, S, Se y Te) para semiconductores compuestos. Los semiconductores más estudiados son el Si y Ge como elementales y como semiconductores compuestos destaca el arseniuro de galio (GaAs) y el telurio de cadmio (CdTe).

Las propiedades eléctricas de los semiconductores pueden ser modificadas gracias a la presencia de defectos e impurezas o por fotoconductividad, según su tipo de aplicación. La fotoconductividad consiste en la absorción de radiación electromagnética con el fin de aumentar la conductividad eléctrica del semiconductor (Valencia G. y Aristizábal S., 2020). Por otro lado, los defectos pueden ser de tipo vacancia (átomos ausentes en la red atómica), o intersticial (átomos diferentes a los de la red que se incluyen en medio de esta). Además, las impurezas se definen como átomos ajenos introducidos en la red; los cuales pueden ser intersticiales (impurezas ubicadas en medio de la red) o sustitucionales (impurezas que reemplazan a un átomo dentro de la red) (Neamen, 2012).

2.2. Teoría de bandas de energía

Partiendo del principio de exclusión de Pauli, se deriva la idea de que en un átomo individual por cada nivel de energía no pueden existir dos electrones con los mismos números cuánticos. Esto resulta de gran importancia puesto que, al momento de formar un material, los átomos se encuentran cercanos entre sí, resultando en que sus niveles de energía se junten formando las bandas de energía. Las bandas de valencia y de conducción se constituyen de los niveles de energía 3s y 3p (Askeland y Wright, 2016).

Los semiconductores poseen un amplio intervalo de conductividad eléctrica, debido a que pueden formarse a partir de diferentes elementos y sus propiedades eléctricas varían con estos. La conductividad de un semiconductor se describe de acuerdo con la teoría de bandas. En los materiales semiconductores y aislantes la banda de valencia se encuentra completamente llena de electrones de valencia y la banda de conducción permanece vacía. La barrera de energía que separa la banda de valencia (BV) de la banda de conducción (BC) se denomina ancho de banda prohibida y se define como la energía necesaria para excitar un electrón hasta la banda de conducción. Cuando los electrones de BV saltan a la BC, se genera conducción eléctrica. Los valores de la energía de ancho de banda prohibida para semiconductores son relativamente pequeños y no deben superar los 4 eV (Figura 2.2), pues a partir de este valor se consideraría como un material aislante.

En el caso de los metales, las bandas de valencia y conducción se encuentran unidas o parcialmente sobrepuestas lo que permite a los electrones fluir libremente por ambas bandas. A este tipo de materiales se les denomina conductores.

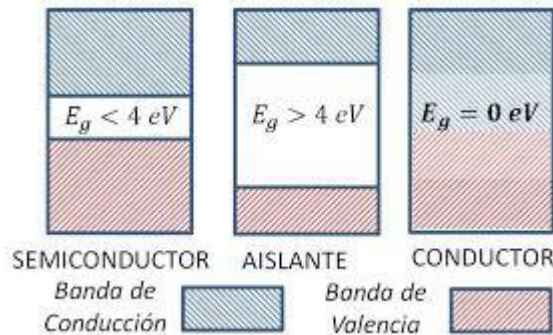


Figura 2.2. Diagrama de bandas según el valor de ancho de banda prohibida de energía (E_g) (Calderón C., 2016)

Otra clasificación de semiconductores se define según su pureza atómica, los semiconductores compuestos de un único elemento son denominados semiconductores intrínsecos y presentan un equilibrio entre el número de electrones disponibles en la banda de valencia y el número de huecos en la banda de conducción.

Los semiconductores extrínsecos son materiales con mayor cantidad de portadores de carga por impurezas presentes. En el caso de un semiconductor del grupo IV, las impurezas pueden pertenecer al grupo III o V de la tabla periódica. Cuando a un material tetravalente se le agrega una impureza trivalente se genera un exceso de huecos en el material. La impureza se denomina como aceptora y el semiconductor se conoce como tipo p, debido a que sus portadores de carga mayoritarios son huecos. De igual forma, si la impureza agregada es pentavalente, se genera un exceso de electrones en la red. Por ende, el semiconductor será clasificado como tipo n ya que los electrones son los portadores de carga mayoritarios en el material y la impureza se denomina donadora. Esto se observa en la Figura 2.3, donde se presenta una red de Ge en la que se agregó una impureza aceptora (Ga) y donadora (As).

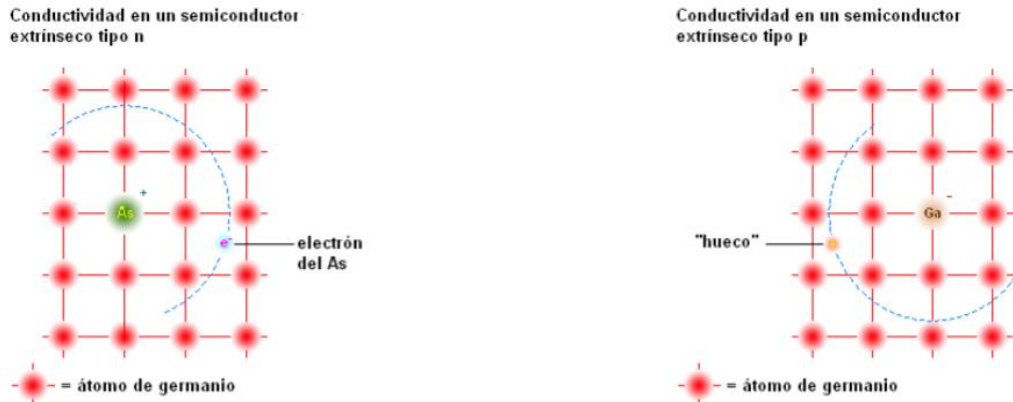


Figura 2.3. Semiconductores tipo p y tipo n (Farrera G., 2018)

2.3. Titanato de Manganeso ($MnTiO_3$)

El titanato de manganeso es un material semiconductor de tipo n perteneciente al tipo $ATiO_3$. Los materiales que presentan este tipo de estructura son muy llamativos para las industrias electrónicas debido a sus interesantes propiedades ópticas, dieléctricas y ferromagnéticas. Los semiconductores $ATiO_3$ son comúnmente utilizados como sensores de gas y humedad, en láser sintonizables de estado sólido, dispositivos ferroeléctricos, almacenamiento óptico de datos, detectores termoluminiscentes, celdas solares y fotocatalisis heterogénea (Salah *et al.*, 2015). Estas últimas aplicaciones han surgido como alternativa de uso del titanato de manganeso ($MnTiO_3$), dadas sus propiedades multiferroicas y fotocatalíticas.

El $MnTiO_3$ tiene una estructura cristalina hexagonal y está compuesto por los iones Mn^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} , donde los iones de manganeso y titanio se encuentran separados únicamente por un ion de oxígeno, ocupando de manera alterna las capas del plano basal de estos sitios catiónicos. El $MnTiO_3$ posee una gran distorsión del sitio octaédrico del oxígeno debido a su catión activo. Los iones manganeso en los óxidos metálicos cumplen con la función de activadores, aportan propiedades anti ferromagnéticas a bajas temperaturas y se encuentran ubicados en el orbital $3d^5$ (parcialmente llenos) (Syono *et al.*, 1969). Mientras que los iones de titanio contribuyen al comportamiento polar y se ubican en el orbital $3d^0$ aportando a la polarización ferroeléctrica (Deng *et al.*, 2012).

El titanato de manganeso presenta tres grupos espaciales de estructuras cristalinas hexagonales: ilmenita con un grupo espacial R-3, niobato de litio ($LiNbO_3$) con un grupo espacial R3c y perovskita con un grupo espacial Pnma. La ilmenita es la estructura más compacta y la perovskita la menos densa como se observa en la Figura 2.4. La ilmenita o también conocida Pirofanita (PDF# 29-0902) se puede transformar en perovskita o en una estructura tipo $LiNbO_3$ si el radio iónico del manganeso supera 1 \AA (factor de tolerancia de Goldschmidt) o por medio de un proceso de reorganización de cationes a altas temperaturas y presiones, respectivamente (Deng *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2013). También, la estructura tipo perovskita es una fase reversible, la cual

puede transformarse en una estructura tipo LiNbO_3 (fase metaestable) a bajas presiones (Wu, Qin y Dubrovinsky, 2010).

El MnTiO_3 posee propiedades ferroeléctricas y piroeléctricas que permiten la orientación de microcristales mediante la inducción de cargas eléctricas en la superficie del material, provocando un mayor transporte de electrones que favorece la actividad fotocatalítica en su superficie. Esto, debido a que, presenta distorsiones en la red cristalina que propician la aparición de características ferroeléctricas las cuales favorecen la separación de los portadores de cargas y por ende disminuyen su recombinación (M. Enhessari *et al.*, 2012).

La ilmenita se deriva del corindón (Al_2O_3), el cual posee una estructura tipo hexagonal con cationes que ocupan dos tercios de los sitios octaédricos disponibles. La diferencia del corindón respecto a la ilmenita es que los iones de manganeso están rodeados por 6 oxígenos en coordinación octaédrica y en el corindón se encuentran sin un orden en especial (Kim y Jeon, 2010). Este arreglo permite una buena estabilidad térmica y química, además de una separación de cargas superior a las demás estructuras (Lozano S., 2013). Esta estructura es estable a condiciones de temperatura y presión ambiente, a diferencia del LiNbO_3 y la perovskita, las cuales requieren de condiciones específicas (Wu, Qin y Dubrovinsky, 2011). Los iones Mn^{2+} (magnético) y los iones Ti^{4+} (no magnético) ocupan las capas alternas en el eje c del arreglo hexagonal (Mohanty *et al.*, 2019). Actualmente, el estudio del MnTiO_3 está en aumento debido a sus interesantes propiedades ferroeléctricas y piromagnéticas que lo convierten en un material idóneo para ser utilizado en fotocatalisis ambiental.

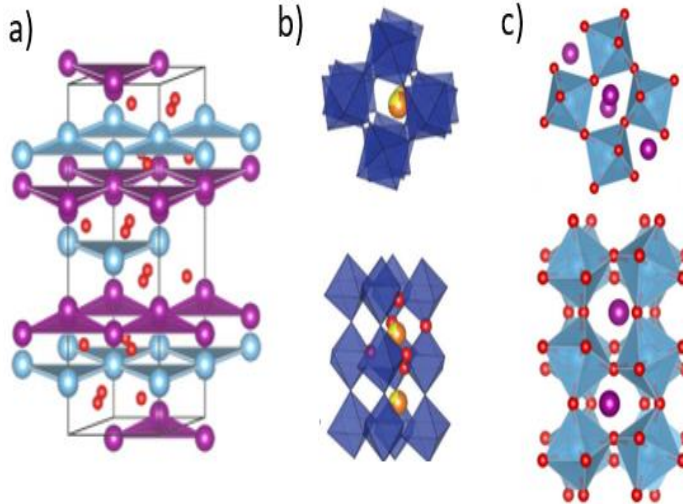


Figura 2.4. Estructuras cristalinas para el MnTiO_3 . a) Ilmenita (R-3) iones Mn^{2+} (morados), iones Ti^{4+} (azules) e iones O^{2-} (rojos), b) LiNbO_3 (R3c) iones Mn^{2+} (amarillos), iones Ti^{4+} (azules) e iones O^{2-} (rojos) y c) Perovskita ($Pnmna$) iones Mn^{2+} (Morados), iones Ti^{4+} (azules) e iones O^{2-} (rojos). (Silverstein, *et al.*, 2016) (Wu, *et al.* 2010)

Diversos autores han sintetizado el MnTiO_3 y han observado cambios en sus propiedades fisicoquímicas en función de la estructura cristalina. En el caso del ancho de banda prohibida existen diversos reportes en los cuales se obtienen valores entre 1.4 eV y 3.2 eV (Véase Tabla

2.1). Sin embargo, estos valores no han sido relacionados con los diferentes grupos espaciales del MnTiO_3 y han sido asociados principalmente a la fase pirofanita (estructura ilmenita). Absalan et al., sintetizaron el titanato de manganeso con un ancho de banda prohibida de 2.9 eV para la fase pirofanita (Absalan *et al.*, 2017). De igual forma, Enhessari et al., realizaron la síntesis de nano polvos de titanato de manganeso en su fase pirofanita y obtuvieron un ancho de banda prohibida de 3.18 eV determinado de manera directa mediante extrapolación (M. Enhessari *et al.*, 2012). Maurya y Bindu, realizaron la síntesis de titanato de manganeso y calcularon un ancho de banda prohibida de 2.54 eV mediante el método de Kubelka-munk a partir de los espectros de reflectancia difusa (Maurya y Bindu, 2018). Sivakumar et al., lograron obtener polvo de titanato de manganeso en su fase pirofanita con un ancho de banda prohibido de 1.6 eV (Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013). He et al., sintetizaron polvos de titanato de manganeso mediante el método sol-gel con un ancho de banda prohibido de 1.46 eV (He, Dong y Zhang, 2010). Estas diferencias en los valores de ancho de banda prohibido determinados experimentalmente dificultan la determinación de la región de absorción del MnTiO_3 . Por ello, autores como Ribeiro et al. (2016), han buscado obtener estas propiedades por medio de cálculos teóricos (Teoría funcional de la densidad, DFT por sus siglas en inglés) correlacionándolos con sus parámetros de red. Ellos reportaron valores de ancho de banda prohibida para el titanato de manganeso en su fase LiNbO_3 entre 1.79 y 0.85 eV (Ribeiro, de Lazaro y Gatti, 2016).

Tabla 2.1. Ancho de banda prohibido (E_g) reportado para el MnTiO_3 .

Método	Valor (eV)	Método de calculo	Autor
Sol-gel	2.90	Directa	(Absalan <i>et al.</i> , 2017)
Sol-gel modificado	3.18	Directa por extrapolación	(M. Enhessari <i>et al.</i> , 2012)
Estado sólido	2.54	Reflectancia diferencial	(Maurya y Bindu, 2018)
Sol-gel	1.60	Directa	(Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013)
Sol-gel modificado	1.46	Directa	(He, Dong y Zhang, 2010)
Teórico computacional	1.79 – 0.85	DFT (Teórico)	(Ribeiro, de Lazaro y Gatti, 2016)
Hidrotermal	2.78	Directa	(Kitchamsetti <i>et al.</i> , 2021)

2.4. Métodos de síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas pueden ser obtenidas por medio de métodos físicos o métodos químicos. Dentro de los métodos físicos más utilizados para materiales semiconductores (Figura 2.5)

destacan la molienda mecánica y condensación de gas inerte. Por otro lado, en los métodos químicos se encuentran los métodos de sol-gel, hidrotermal, sales fundidas, estado sólido y coprecipitación como principales.

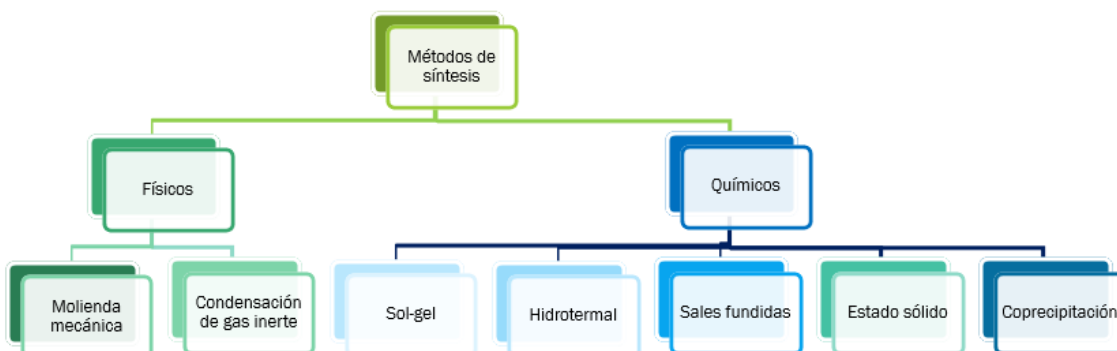


Figura 2.5. Clasificación de los métodos de síntesis de nanopartículas

Los métodos químicos se encargan de precipitar los átomos metálicos para su nucleación y posteriormente, obtener una estructura uniforme. La síntesis por métodos químicos es comúnmente utilizada para todo tipo de nanopartículas. Sin embargo, surgen algunos retos como el control en el tamaño de partícula (métodos de sales fundidas, estado sólido e hidrotermal), un alto costo energético (método hidrotermal y estado sólido), el uso de altas temperaturas (método estado sólido) y extensos periodos de experimentación (métodos sol-gel y estado sólido). De acuerdo con estudios previos, se ha logrado la síntesis del MnTiO_3 a temperaturas elevadas llegando a una fase pura. Sin embargo, la obtención del MnTiO_3 sin impurezas y con una área superficial alta a temperatura por debajo de 1000°C continúa siendo un reto.

Los métodos de síntesis comúnmente empleados para la síntesis del titanato de manganeso son sol-gel, hidrotermal y coprecipitación. Sivakumar et al., sintetizaron vía sol-gel la hetero unión entre MnTiO_3 y TiO_2 , obteniendo un polvo con una morfología aglomerada, un tamaño de partícula promedio de 37 nm y con un pico de emisión de fotoluminiscencia (PL) en 580 nm. Este pico de PL tuvo una menor intensidad que el reportado para el TiO_2 , lo que indica una baja recombinación de portadores de carga (Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013). Por otro lado, M Enhessari et al., sintetizaron nanopartículas de MnTiO_3 por sol-gel con un tamaño de partícula entre 29-43 nm y un área superficial de $291.74 \text{ m}^2/\text{g}$ a 900°C por 4 horas. Además, ellos realizaron ensayos fotocatalíticos para la degradación de azul de metileno obteniendo el 90% de remoción después de 1 hora (M. Enhessari et al., 2012). Absalan et al., sintetizaron por el método de sol-gel el MnTiO_3 , reportando un tamaño de cristalito de 12.17 nm y un área superficial de $114.3 \text{ m}^2/\text{g}$ después de calcinar a 750°C por 3.5 horas. Las pruebas fotocatalíticas mostraron una degradación de ácido salicílico del 52% después de 2 horas de reacción, mayor al obtenido con el TiO_2 que fue de ~22%. Esto permitió evidenciar una relación directa entre el área superficial y la eficiencia para la fotodegradación, ya que para un alto valor de área superficial se obtiene un mayor porcentaje de degradación como consecuencia de la presencia de más sitios activos sobre la superficie del MnTiO_3 (Absalan et al., 2017).

En relación con la síntesis de MnTiO_3 por el método de hidrotermal, Wang *et al.* (2018), sintetizaron nano discos de titanato de manganeso obteniendo un diámetro promedio de partícula de 333 nm y un área superficial de 30 m^2/g . El polvo resultante fue utilizado para la degradación de azul de metileno donde se observó un porcentaje de degradación de 82.4% durante 10 minutos a una temperatura de reacción de 30 °C, un 98.2% durante 12 minutos a 35 °C y un 98.6% durante 8 minutos a 40°C. Ellos resaltaron la fuerte dependencia de la actividad fotocatalítica con el aumento de la temperatura. Li, Zhang, Luo, Feng & Huang (2017) realizaron la síntesis de la hetero-unión $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{MnTiO}_3$ utilizando el método de hidrotermal para su aplicación en la degradación de azul de metileno, obteniendo una estructura irregular con morfología de láminas porosas y una composición elemental en bulto de Mn (16%), Ti (15.26%), O (47.32%), N (12.35%) y C (9.07%). Las pruebas fotocatalíticas evidenciaron que después de 2 horas se obtuvo un porcentaje de degradación del 99.3% (Li *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018). Dong *et al.*, (2013) sintetizaron por el método hidrotermal, el titanato de manganeso (MnTiO_3) y titanato de manganeso modificado con flúor (F-MnTiO_3). Sus pruebas de fotodegradación de rodamina B bajo luz visible mostraron una efectividad del 64 % (MnTiO_3) y 90 % (F-MnTiO_3) después de 3 horas. La mejora en la eficiencia fotocatalítica del MnTiO_3 , se asoció a la alta electronegatividad del flúor utilizado como dopaje y su capacidad para atraer a los electrones, lo que disminuye la probabilidad de recombinación de los pares electrón- hueco (Dong *et al.*, 2013).

Diversos autores han realizado la síntesis del MnTiO_3 por métodos como hidrotermal, sales fundidas, sol-gel, estado sólido y coprecipitación (Ghaemifar *et al.*, 2020). En el método de estado sólido ha sido obtenida la fase Pirofanita a 1300°C por 5 horas de calcinación (Aimi *et al.*, 2011). Por otra parte, Kharkwal *et al.* realizaron la síntesis de MnTiO_3 mediante el método de coprecipitación utilizando MnCl_2 y Ti metálico en presencia de ácido acético y 8-hidroxiquinolina. Los materiales resultantes fueron calcinados a 600°C por 12 horas en atmosfera de N_2 . Ellos obtuvieron la estructura cristalina pirofanita con una morfología de tipo nano barras las cuales tenían un diámetro promedio de 20 nm y un área superficial de 140 m^2/g . Autores como Zhou *et al.* sintetizaron el MnTiO_3 por un método similar al de coprecipitación (Oxidación de Mn $(\text{OH})_2$ con TiO_2 en micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)) a 900 °C por 6 horas y obtuvieron la fase pirofanita con la presencia de TiO_2 . Los polvos presentaron una morfología esférica con un tamaño de partícula entre 40-60 nm, donde destacan las ventajas de este método para obtener partículas de tamaño nanométrico. Sin embargo, la principal desventaja de esta síntesis es el uso de tóxicos y corrosivos como lo es la 8- hidroxiquinolina (Zhou y Kang, 2004; Kharkwal, Uma y Nagarajan, 2010).

2.4.1. Método de síntesis de coprecipitación

El método de coprecipitación consiste en el arrastre de compuestos solubles de una solución y su separación mediante la formación de un precipitado (Oymak *et al.*, 2009). Los precipitados se forman debido a la nucleación y el crecimiento de partículas, los cuales están encargados de controlar el tamaño y distribución de partículas mediante las tasas relativas de nucleación y crecimiento a lo largo de la síntesis (Houshiar *et al.*, 2014). De esta manera, al predominar el efecto de nucleación, se obtienen muchas partículas pequeñas. Por otro lado, si el efecto

predominante es el crecimiento, el resultado serán pocas partículas más grandes. El tamaño de partícula del precipitado varía según las concentraciones de los reactivos, la velocidad de mezcla de los reactivos, la solubilidad del precipitado y la temperatura de síntesis (Skoog *et al.*, 2004). El método de coprecipitación es económico y tiene un bajo consumo de energía; Además, genera estabilidad en la cinética del cristal y control en el proceso de síntesis, obteniendo como resultado alta cristalinidad y homogeneidad en el material (Shahri, Sobhani y Salavati-Niasari, 2013).

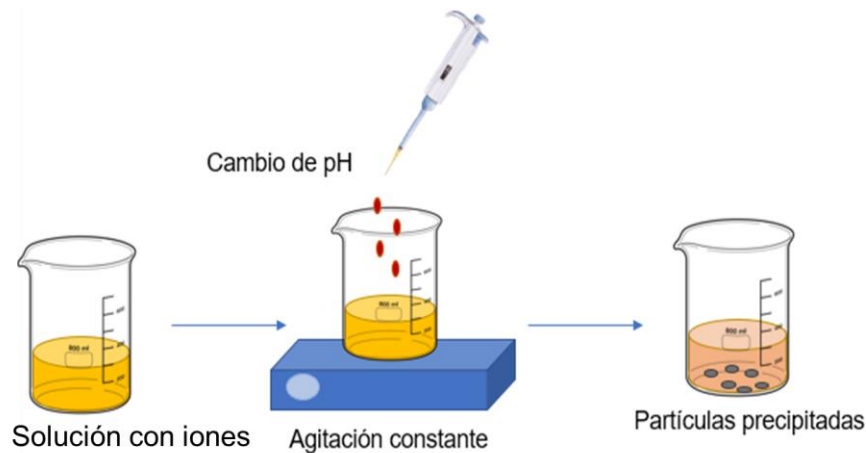


Figura 2.6.Esquema del método de coprecipitación

Existen cuatro mecanismos de coprecipitación: Adsorción superficial y formación de cristales, clasificados como procesos de equilibrio mixtos; así como la oclusión y atrapamiento mecánico los cuales son regidos por la cinética del cristal (Chirstian, Dasgupta y Schug, 2013). La adsorción superficial consiste en la remoción de un compuesto soluble como contaminante de la superficie; la formación de cristales mixtos se encarga de reemplazar un ion de la red cristalina por un ion de otro elemento con la misma carga y tamaño similar (diferencias de tamaño por debajo del 5%). Por otro lado, la oclusión remueve posibles interferencias para el proceso de precipitación atrapándolas dentro del cristal en crecimiento. Por último, el atrapamiento mecánico ocurre cuando dos cristales crecen muy cerca el uno del otro y logran atrapar interferencias en el medio.

2.5. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Actualmente existen métodos convencionales para la remoción de sustancias orgánicas presentes en el agua, como floculación, adsorción y coagulación, entre otros. Sin embargo, estos métodos no erradican la presencia de los contaminantes emergentes presentes en las aguas residuales. Debido a lo anterior, se ha investigado exhaustivamente en la búsqueda de nuevas técnicas que permitan obtener agua libre de contaminantes orgánicos, para que puedan ser utilizadas en diversos ámbitos de consumo humano.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) resultan atractivos para eliminación de moléculas persistentes en el agua debido a la formación de radicales hidroxilos los cuales son moléculas que poseen alta reactividad evitando la formación de subproductos tóxicos, tienen una alta capacidad de mineralización para los contaminantes orgánicos (llevando la molécula hasta H₂O

y CO₂) y oxidación para los contaminantes inorgánicos (llevando la molécula hasta iones y CO₂). Los radicales libres son moléculas o átomos que poseen uno o varios electrones libres, dentro de estos se destacan el radical hidroxilo (OH[•]), radical hidroperoxilo (HO₂[•]), radical anión superóxido (O₂^{•-}) y el radical alcoxilo (OR[•]). El radical libre más conocido es el hidroxilo, el cual no es selectivo, posee alta reactividad y una fuerte capacidad oxidante (E° = ± 2.80 V), también son capaces de erradicar diferentes contaminantes orgánicos debido a su constante de velocidad con valores entre 10⁶ -10⁹ M⁻¹ s⁻¹ (Kanakaraju, Glass y Oelgemöller, 2018).

Los radicales OH[•] y los compuestos orgánicos interactúan por medio de reacciones como: extracción de iones hidrógeno (ecuación 2.1), adición de O₂ molecular para la formación del radical peroxilo (ecuación 2.2), o por medio de transferencia directa de electrones (ecuación 2.3). Además, estas reacciones dependen de la afinidad entre el catalizador y la molécula orgánica (Kanakaraju, Glass y Oelgemöller, 2018).



Los procesos de oxidación avanzada han sido reportados por diversos autores para ser utilizados en la degradación farmacéutica como la fotocatalisis (Wang, 2016; Wang y Xu, 2012) y la ozonización catalítica a base de hierro (Wang y Bai, 2017). Low et al., estudiaron el impacto de diferentes técnicas químicas, biológicas e híbridas en contaminantes emergentes presentes en fármacos y se encontró que los principales procesos de oxidación avanzada que contribuyen a la degradación incluyen procesos fenton, ozonización, oxidación UV, foto fenton y fotocatalisis. Los POA pueden clasificarse en tres tipos diferentes: procesos fotoquímicos, procesos no fotoquímicos y procesos híbridos o combinados, como se observa en la Figura 2.7 (Low et al., 2017).

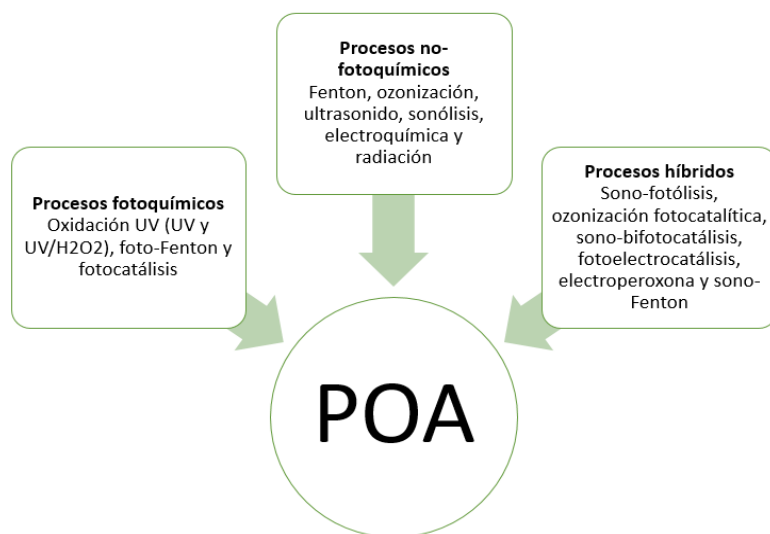


Figura 2.7. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Kanakaraju, Glass y Oelgemöller, 2018).

2.5.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso perteneciente a los POA utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos. Se denomina fotocatalisis heterogénea debido a que la irradiación de fotones necesita de un catalizador (semiconductor sólido) y una solución donde se encuentra el contaminante a remover (agua contaminada). Su funcionamiento consiste en que los fotones con energía mayor o igual que el ancho de banda prohibida del semiconductor excitan un electrón situado en la banda de valencia (VB) (estado basal) para llevarlo a la banda de conducción (CB) generando pares electrón-hueco. Estos portadores de carga promueven la generación de especies altamente reactivas como superóxidos y radicales hidroxilos, las cuales son las responsables de llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción. La Figura 2.8 y las ecuaciones 1.4-1.10 muestran el proceso de fotocatalisis en el cual se genera los radicales $\bullet OH$ y $\bullet O_2^-$ por parte de los h^+ y e^- , respectivamente. A partir de esto, se genera la disociación de las moléculas del agua en H_2 y O_2 y a su vez, la degradación de las moléculas contaminantes hacia especies intermediarias o hasta lograr su completa mineralización (H_2O y CO_2) (Kanakaraju, Glass y Oelgemöller, 2018).

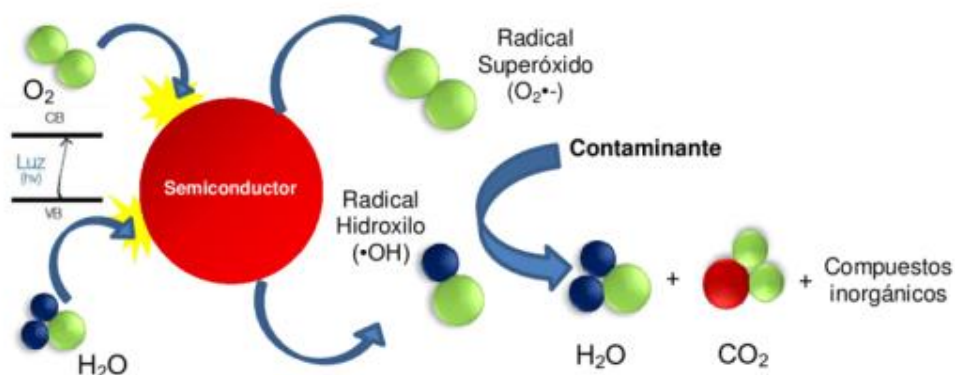
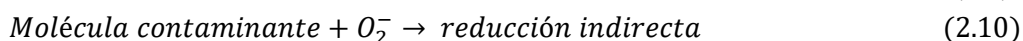
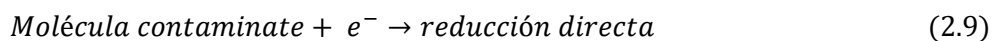
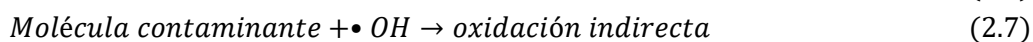
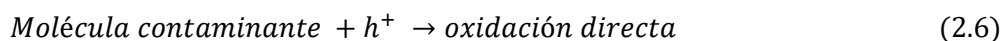


Figura 2.8. Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea (Molina, 2016).

Los pares electrón-hueco son llamados así debido a que, por cada electrón excitado hacia la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia. Estos pueden recombinarse generando una disminución en la actividad fotocatalítica, ya que las reacciones de óxido-reducción dependen de la presencia de estos portadores de carga (Fujishima, Zhang y Tryk, 2008; Lozano S., 2013).



Un fotocatalizador que es capaz de generar pares electrón-hueco a partir de la irradiación de luz solar resulta interesante, ya que puede ser utilizado para la generación de energía y descontaminación de agua a partir de la fotocatálisis heterogénea. Por esta razón, resulta fundamental conocer el intervalo de absorción de luz del semiconductor. La radiación solar se divide en tres zonas del espectro electromagnético: ultravioleta, visible e infrarroja. En la Figura 2.9 se muestra la radiación solar filtrada por la atmosfera (región amarilla) y la radiación remanente (región roja). Esta radiación remanente es aprovechable y está compuesta principalmente de la región visible del espectro electromagnético. Aunque principalmente la radiación que llega a la superficie de la tierra es visible, la radiación UV puede aprovecharse a pesar de que esta en menor cantidad (4 %).

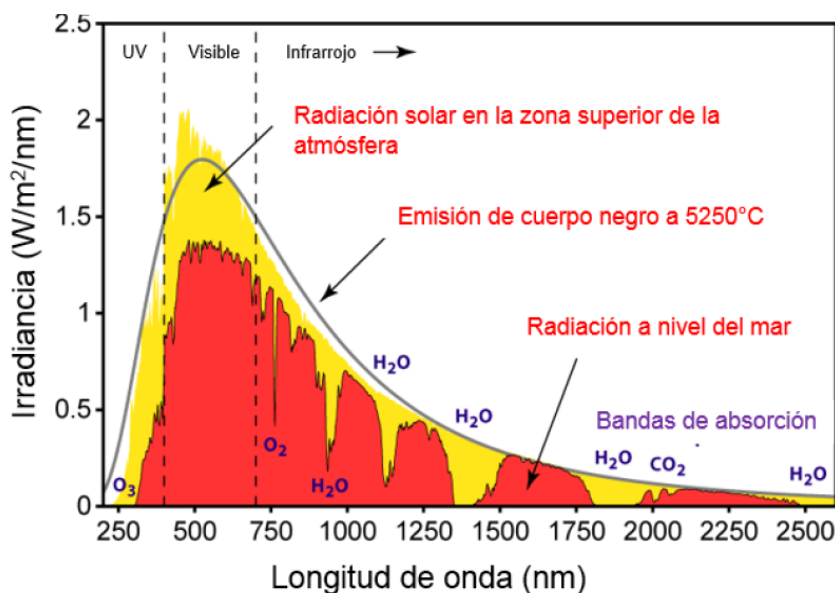


Figura 2.9. Espectro de radiación solar (Lozano S., 2013)

Existe una relación entre el borde de absorción de energía del material semiconductor y la eficiencia fotocatalítica, ya que dicha energía limita la capacidad de absorción de luz del material bajo estudio. Para aplicaciones de fotocatálisis heterogénea lo ideal es que el semiconductor presente una absorción de luz en el intervalo de luz visible o cerca de la región ultravioleta (700 – 400 nm) (Absalan *et al.*, 2017). Otro factores que afectan el rendimiento fotocatalítico son la baja área superficial, la morfología y la estructura cristalina (Shi *et al.*, 2012).

Semiconductores como el TiO_2 y el ZnO presentan el inconveniente de que su mayor tasa de degradación fotocatalítica es obtenida bajo irradiación de luz ultravioleta. Por esta razón, autores como Yu *et al.*, sugieren extender el intervalo de absorción de luz hacia la región visible mediante la incorporación de metales de transición o elementos no metálicos (Yu *et al.*, 2014). Además, el TiO_2 posee una baja transferencia de electrones y una rápida recombinación de los pares electrón-hueco. Por lo cual, se sugiere la búsqueda de un material semiconductor capaz de superar estas limitaciones y así lograr una buena actividad fotocatalítica. Por esta razón autores

como Zhou y Kang (2004) realizaron la incorporación de iones metálicos de manganeso en la red cristalina de titanio y encontraron que de esta manera se favorece la absorción por parte del fotocatalizador en la región de luz visible (Zhou y Kang, 2004; Nakh Wong, 2015).

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*Scanning electron microscopy*, SEM) es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en el análisis de micro y nano estructuras. Brinda información acerca de la composición, morfología y topografía de la superficie del material. Esta técnica consiste en el escaneo de la superficie de la muestra utilizando un haz de electrones con una energía entre 5 a 30 eV que pasa a través de lentes condensadores para posteriormente ser escaneado en las bobinas de barrido, llegar a los lentes objetivo (lentes de vidrio) y pasar por un detector de electrones secundarios. En el mejor de los casos, los electrones generados, acelerados y enfocados logran una buena resolución de la micrografía (decimas de nanómetros) (Kumar Senthil, Pavithra Grace y Naushad, 2019). Para evitar distorsiones en la micrografía, se sugiere utilizar muestras conductoras, debido a que se evita la acumulación de las cargas y, por lo tanto, que el haz de electrones no afecte su trayectoria. Si las muestras son aislantes o poseen baja conductividad, es necesario realizar un recubrimiento con oro (Au) para obtener una micrografía nítida (Monllor Satoca, 2010).

2.6.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR permite analizar de manera no invasiva ni destructiva la presencia de grupos funcionales mediante la medición de frecuencias vibratorias de enlaces químicos entre los elementos de la muestra. Esta técnica tanto cualitativa como cuantitativa, es comúnmente utilizada para el análisis de nanopartículas y requiere una energía de excitación vibratoria molecular con valores entre 10^{13} y 10^{14} Hz (región infrarroja). Es necesario un tratamiento térmico para retirar especies fisisorbidas y quimisorbidas de la superficie de la muestra que pueden afectar la medición, ya que la espectroscopía FTIR posee una relación elevada señal/ruido.

Para obtener el espectro de una muestra bajo esta técnica, es necesario realizar la medición de la absorbancia en un rango de números de onda, y de esta manera obtener su composición y estructura molecular. El espectrofotómetro incide un haz de luz infrarroja a la muestra y determina la cantidad de luz y las frecuencias en las cuales la muestra absorbe. Dentro del interferómetro, se identifican los espectros de muestras presentes en una base de datos de espectros de referencia al generar una señal óptica con todas las frecuencias de infrarrojos codificadas en la base de datos (Figura 2.10). La señal se mide de manera rápida y es decodificada utilizando las transformaciones de Fourier, generando un mapeo de todo el espectro (Kumar Senthil, Pavithra Grace y Naushad, 2019).

Dentro de las posibles desventajas que presenta esta técnica se encuentran la falta de conocimiento de la posición relativa de los grupos funcionales presentes en una molécula, del peso molecular de la muestra y de la pureza de esta misma.

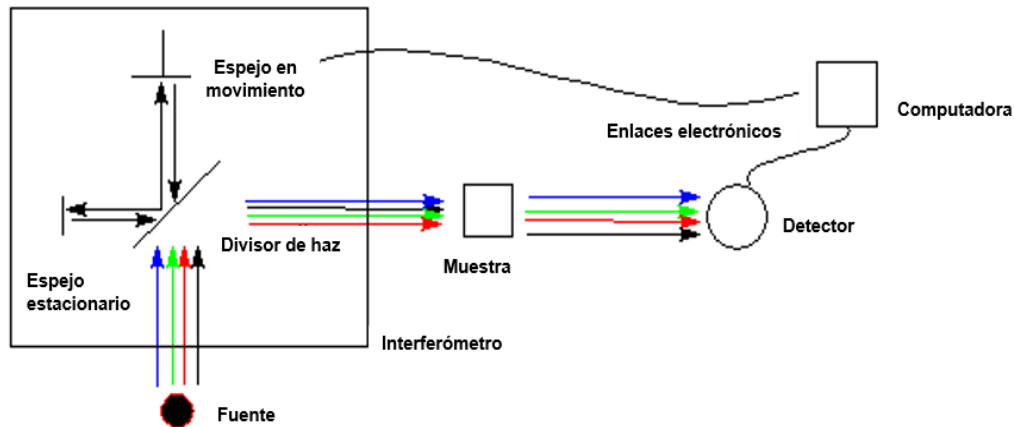


Figura 2.10. Mecanismo de funcionamiento FTIR (Gable, 2013)

2.6.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica en la cual los rayos X y la muestra se relacionan por medio de fenómenos de absorción y dispersión. La absorción es la encargada de generar la radiación incidente y de la liberación de electrones. Por otro lado, el fenómeno de dispersión puede ocurrir de dos maneras diferentes: Dispersión de Thomson (coherente) o Dispersión de Compton (incoherente), la primera se relaciona con la existencia de una dispersión de fotones incidentes sin pérdida energética a la misma longitud de onda, y la segunda cuando al momento de realizar la dispersión de fotones se genera una pérdida energética y, por ende, poseen una longitud de onda mayor luego de la interacción con la muestra. La difracción de rayos X está basada en la dispersión de Thomson, mientras que la dispersión de Compton se encarga de contribuciones un poco más generales (Le Pevelen, 2010).

Esta técnica a escala atómica permite conocer la estructura del material de estudio, las fases del material, orientación de planos cristalinos preferenciales y parámetros de celda principalmente. La muestra es bombardeada utilizando rayos-X monocromáticos provenientes de una placa de Cu (Ginder-Vogel y Sparks, 2010).

El principio fundamental de esta técnica es la ley de Bragg, la cual describe que los picos de rayos X son el resultado de la interferencia constructiva de la luz (difracción de los rayos X) al incidir en una muestra sólida. Los rayos X inciden una superficie con planos paralelos con índices h, k, l , un espaciamiento d y un ángulo de incidencia θ como se observa en la Figura 2.11. Dos trayectorias de ondas A y B se muestran en la misma figura, estas se combinan para formar un haz difractado o reflejo, su diferencia es igual a $IB + BJ = 2d\sin\theta$.

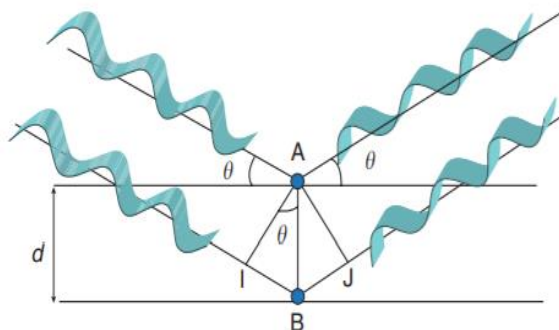


Figura 2.11. Esquema de la ley de Bragg

La ecuación 2.11 describe la ley de Bragg, donde d es la distancia interplanar (entre los ángulos difractantes), θ es el ángulo incidente, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda del haz. El orden de difracción se puede interpretar en todas las ocasiones como de primer orden, por lo tanto, se toma $n=1$ (ecuación 2.12).

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.11)$$

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.12)$$

El tamaño de cristalito (D) fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.12a)$$

donde $K = 1$ es un factor de forma, β es la anchura a media altura del pico de difracción, y θ es el ángulo de Bragg.

2.6.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) consiste en la emisión de electrones (fotoelectrones) de niveles de energía internos de los átomos al ser irradiados por un haz de rayos X (Figura 2.12a). Cuando la luz irradia el sólido, los fotoelectrones dejan un hueco que puede ser ocupado por electrones de niveles superiores. Durante el proceso de relajación, pueden ocurrir fenómenos como la fluorescencia de rayos X (Figura 2.12b); la emisión de electrones Auger también denominados electrones secundarios (Figura 2.12c). Estos fenómenos de emisión de fotoelectrones, fluorescencia y electrones secundarios se esquematizan en la Figura 2.12.

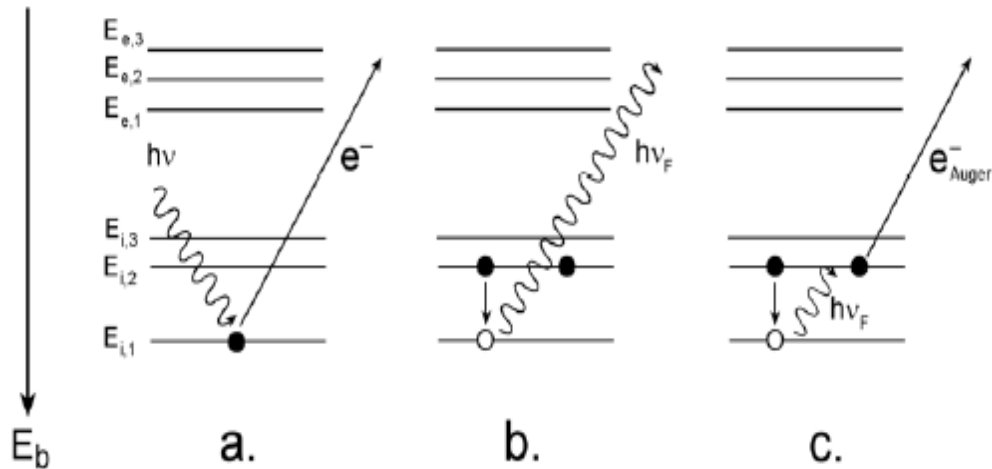


Figura 2.12. Procesos fotoinducidos al irradiar un átomo con rayos X: a) emisión de fotoelectrones, b) fluorescencia y c) electrones secundarios (Monllor Satoca, 2010).

Esta técnica de caracterización es sensible y no destructiva, brinda la composición elemental de la muestra en los primeros 10 nm de su superficie y los estados de oxidación de los elementos químicos que componen la muestra. La ubicación de los picos que conforman el espectro XPS depende del número de electrones de valencia del átomo y sus enlaces formados con los demás átomos. El principio que rige esta técnica es el efecto fotoeléctrico, el cual describe el momento cuando un fotón incide en la superficie de la muestra y su energía es adsorbida por los electrones de la muestra. La energía de enlace de un electrón es diferente para cada átomo y depende del orbital en el que se encuentre y de su estado de oxidación. Si la energía incidente es muy alta, la muestra se ioniza expulsando los fotoelectrones con una energía cinética que depende de la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de la fuente de rayos X (Monllor Satoca, 2010). La ecuación 2.13 es utilizada en la técnica XPS y se describe como:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi \quad (2.13)$$

Donde E_b es la energía de enlace, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, E_k es la energía cinética de los electrones emitidos por los átomos de la muestra y Φ es la función de trabajo del equipo.

2.6.5. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS) es una técnica de caracterización óptica utilizada para identificar y caracterizar materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. Consiste en la medición de la radiación de la luz que traspasa una muestra por medio del cálculo de la reflectancia difusa presente en el rango UV-Visible, ya que a longitudes de onda pequeñas la dispersión es más fuerte. Al momento de leer la muestra, es necesario realizar una medición previa de un patrón de referencia para que el equipo considere el valor de la absorbancia en un intervalo de longitudes de onda determinado. Al ingresar la muestra al espectrofotómetro, se

incide un haz de fotones que atraviesan un monocromador y por medio de espejos que transportan el haz incidido en la muestra, se pasa a un detector donde se transforma la luz a una señal eléctrica para ser interpretada por un programa computarizado. La espectroscopía UV-VIS brinda información microscópica como la interacción de moléculas con el semiconductor, transiciones entre los niveles electrónicos de moléculas y la energía de ancho de banda prohibida (Kumar Senthil, Pavithra Grace y Naushad, 2019). La cantidad de luz total incidida se divide en tres fenómenos: absorción, transmisión y reflexión $A + T + R = 1$, como se observa en la Figura 2.13.

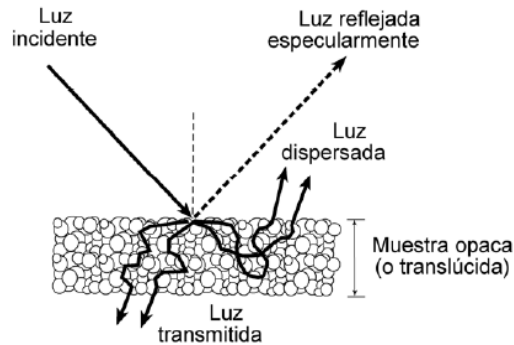


Figura 2.13. Trayectoria de la radiación al incidir en una muestra dispersiva (Kumar Senthil, Pavithra Grace y Naushad, 2019).

Para la medición de muestras en polvo, es necesario utilizar una esfera de integración o esfera de Ulbricht, la cual realiza la medición de espectros de reflectancia (o transmitancia) difusa en muestras dispersivas. Gracias a un recubrimiento interno poco absorbente y muy dispersivo se generan reflexiones dentro de esta esfera, lo que evita la pérdida de radiación antes de llegar al detector. El mecanismo de la esfera se observa en la Figura 2.14. El recubrimiento más utilizado en las esferas de Ulbricht es el de sulfato de bario, ya que favorece la dispersión dentro de la esfera (Monllor Satoca, 2010).

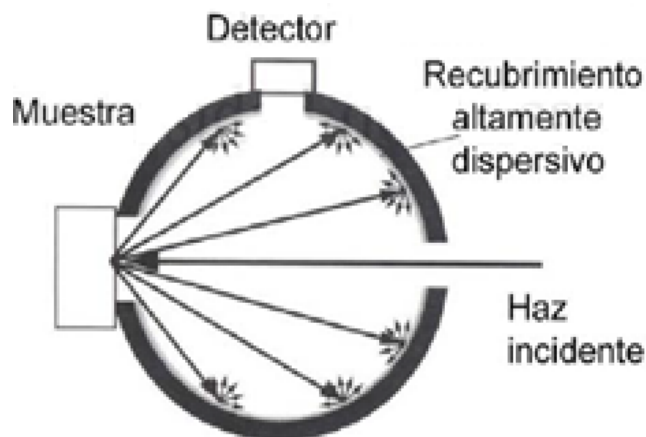


Figura 2.14. Configuración de esfera de Ulbricht (Monllor Satoca, 2010).

En el caso de los semiconductores, es posible determinar la energía de ancho de banda prohibida (E_g) mediante la espectroscopía UV-Vis. El ancho de banda prohibido (E_g) se calcula empleando la gráfica de Tauc, la cual consiste en extrapolar la región lineal de la gráfica $(hv\alpha)^n = A(hv - E_g)$. En la ecuación 2.14, se presenta la ecuación para el cálculo de la energía del ancho de banda prohibida (E_g), donde α es el coeficiente de absorción del material, hv es la energía del fotón, n indica el tipo de transición del material ($n=2$ transición directa y $n= \frac{1}{2}$ transición indirecta) y A es una constante. Para el caso de polvos, $F(R)$ representa la teoría de Kubelka Munk, y se utiliza para el cálculo del coeficiente de absorción, considerando que $\alpha = F(R)$, y R es la reflectancia difusa (López y Gómez, 2012), ver ecuación 2.15.

$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (2.14)$$

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2.15)$$

CAPÍTULO 3

3. Metodología

En este capítulo se describen la metodología experimental y las variables empleadas para la síntesis del titanato de manganeso por el método de coprecipitación, así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de las propiedades de los polvos. Las síntesis de los polvos de MnTiO_3 fueron realizadas en el Laboratorio de Materiales Semiconductores y Nanoestructurados (LMS&N) del Departamento de Ingeniería de Proyectos (DIP) y la caracterización de estos polvos se llevó a cabo en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería (CUCEI-UDG), en la Universidad Autónoma de Zacatecas, en la Universidad de Guanajuato y en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

3.1. Síntesis del titanato de manganeso (MnTiO_3)

Para la síntesis de los polvos de MnTiO_3 mediante el método de coprecipitación, se emplearon reactivos comerciales con características descritas en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Reactivos empleados para la síntesis del MnTiO_3

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Óxido de manganeso II	MnO	99%	Aldrich ®
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Sigma ®
Tetraisopropóxido de titanio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	Aldrich ®
Hidróxido de amonio	NH_4OH	29.6%	Fermont ®

Para la síntesis de los polvos de MnTiO_3 , se disolvió el MnO en HCl a una temperatura de 40°C en agitación constante con la finalidad de obtener los iones Mn^{+2} en solución. Por otro lado, se agregó tetraisopropóxido de titanio (TTIP) en agua destilada y posteriormente se agregó HCl. Esta disolución se mantuvo a 40°C en agitación constante para obtener los iones Ti^{+4} en solución. Cuando las dos soluciones se disuelven por completo, se agregó en agitación constante la solución que contiene los iones Mn^{+2} a la solución con iones Ti^{+4} hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, se agrega hidróxido de amonio hasta alcanzar un pH 10 para favorecer la precipitación de los polvos. Para eliminar los residuos orgánicos resultantes de la síntesis del MnTiO_3 , se realizó una serie de lavados al precipitado resultante con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Finalmente, los polvos fueron secados en una estufa a 150°C por 8 horas. El proceso de síntesis anteriormente descrito de los polvos de MnTiO_3 se representa en la Figura 3.15.

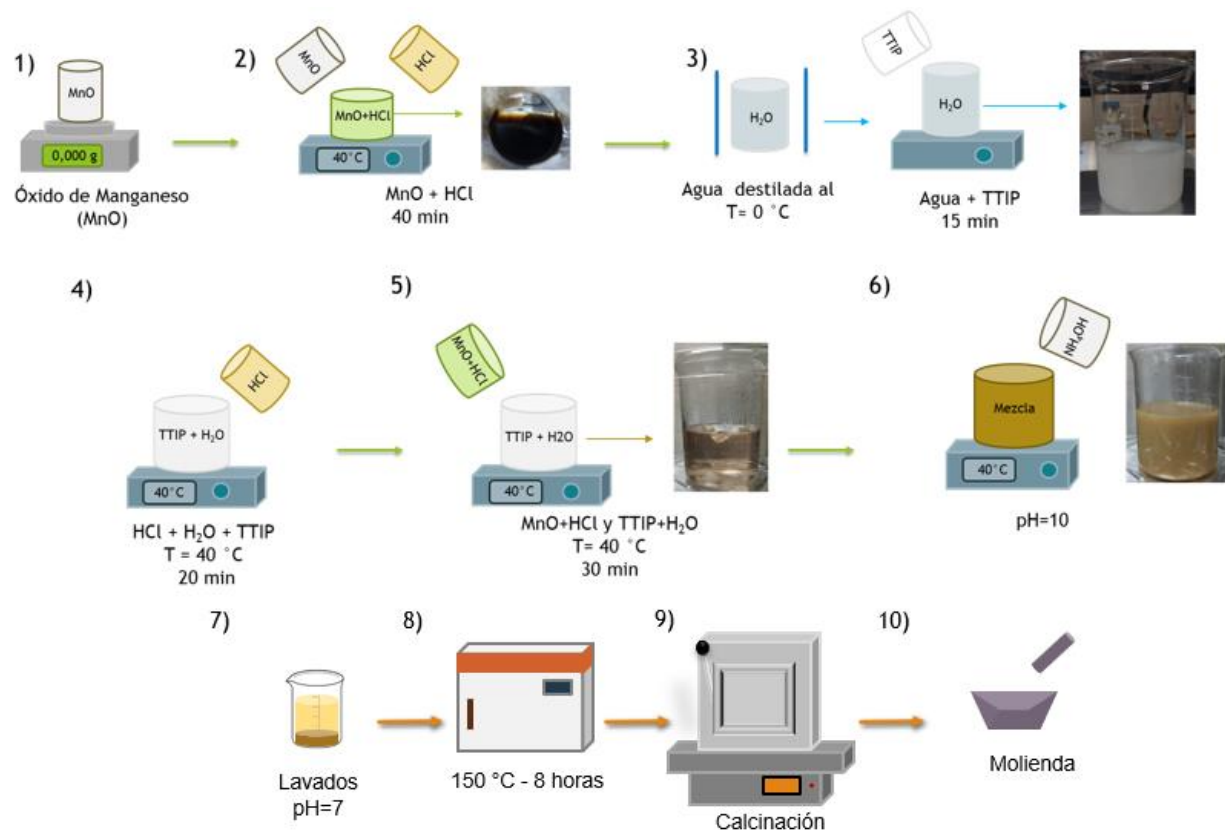


Figura 3.15.Proceso de síntesis del $MnTiO_3$ por el método de coprecipitación

Con el fin de estudiar la formación de la fase Pirofanita del $MnTiO_3$, y la formación de TiO_2 como fase secundaria; se diseñaron una serie de experimentos de los cuales cuatro fueron los más representativos. En la Tabla 3.2 se describen brevemente las variables de cada uno de los experimentos. El primer experimento fue diseñado para encontrar la temperatura de calcinación que favorece la formación de la fase pirofanita del $MnTiO_3$. Para ello, se utilizaron temperaturas entre $750^\circ C$ y $1000^\circ C$. En el segundo experimento, se varió la rampa de temperatura de calcinación de $2^\circ C/min$ a $10^\circ C/min$ con la finalidad de observar el efecto de la velocidad de calcinación en la morfología de los polvos de $MnTiO_3$. En el tercer experimento, se varió el tiempo de calcinación de los polvos de $MnTiO_3$ en 3, 5 y 6 horas con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de la calcinación en la formación de la fase Pirofanita del $MnTiO_3$. Finalmente, en el cuarto experimento, se modificaron las proporciones en peso de precursores (MnO : TTIP) utilizadas en la síntesis para evaluar su efecto en la formación de la fase de $MnTiO_3$.

Tabla 3.2. Diseño experimental para la síntesis de $MnTiO_3$.

Experimento	Variables de experimentación
Temperatura de calcinación (Experimento 1)	$750^\circ C$
	$850^\circ C$
	$950^\circ C$

	1000 °C
Rampa de temperatura de calcinación (Experimento 2)	2°C/min
	10°C/min
Tiempo de calcinación (Experimento 3)	3 horas
	5 horas
	6 horas
Proporciones de precursores (Experimento 4)	MnO: TTIP
	1:1 1:0.8
	1:0.6 1:0.4

3.2. Técnicas de caracterización

Con el fin de estudiar las propiedades fisicoquímicas de los polvos obtenidos de los experimentos descritos en la sección 3.1 se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: Difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía ultravioleta- visible, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X.

3.2.1. Análisis estructural

La técnica de difracción de rayos - X (X-Ray Diffraction, XRD) se llevó a cabo con la finalidad de determinar la estructura cristalina, las fases presentes, la orientación preferencial, y tamaño de cristalito de los polvos obtenidos. Las mediciones se realizaron en un equipo de difracción marca PANalytical modelo Empyrean con radiación de Cu-K α ($K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$) ubicado en las instalaciones del CUCEI-UDG, así como en un equipo de difracción marca Bruker modelo D8 Advanced con radiación de Cu-K α ($K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$) ubicado en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Los parámetros empleados para la adquisición de cada uno de los difractogramas de los polvos sintetizados se describen en la Tabla 3.3. Los datos obtenidos fueron analizados mediante el software JADE en su versión 6.5.

Tabla 3.3. Parámetros XRD

Parámetro	Valor
Tiempo de integración	30 s
Paso	0.026
Intervalo 2θ	10°-80°

3.2.2. Análisis morfológico

La técnica de microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) permitió la obtención de las micrografías de los polvos de MnTiO₃. A partir de las micrografías SEM, se

determinó el tamaño de grano y el tipo de morfología de cada uno de los polvos. Se utilizó un microscopio electrónico marca TESCAN modelo MIRA 3 LMU de alta resolución ubicado en las instalaciones del CUCEI-UDG.

3.2.3. Análisis óptico

Para determinar las propiedades ópticas de los polvos de MnTiO_3 se utilizó la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) utilizando un equipo Agilent, Cary 5000 acoplado con aditamento de esfera de integración la cual permite la medición de reflectancia difusa (muestras en polvo). Los espectros fueron obtenidos en un intervalo de 200 nm a 800 nm en términos de la absorbancia y reflectancia difusa $F(R)$. Las muestras fueron medidas en un equipo de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) Cary 5000 ubicado en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y la Universidad de Guanajuato.

3.2.4. Análisis de grupos funcionales

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), fue usada para determinar los grupos funcionales presentes en los polvos de MnTiO_3 . Los espectros IR fueron obtenidos en un intervalo de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} empleando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet-iS50 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) en modo de transmitancia ubicado en las instalaciones del CUCEI-UDG.

3.2.5. Análisis superficial

El análisis superficial de los polvos de MnTiO_3 se realizó mediante la técnica de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (X-ray Photoelectron spectroscopy, XPS) utilizando un equipo XPS SPECS Phoibos 150 equipado con una fuente de AlK_α ($h\nu= 1486.6\text{ eV}$) ubicado en las instalaciones del CUCEI-UDG. Los espectros de alta resolución para los niveles profundos de Mn $2p$, Ti $2p$, O $1s$ y C $1s$ fueron obtenidos con un paso de energía de 15 eV y un tamaño de paso de 0.1 eV .

3.3. Pruebas fotocatalíticas

Con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos obtenidos de MnTiO_3 , se realizaron una serie de ensayos fotocatalíticos con el colorante azul de metileno (MB) bajo irradiación de luz ultravioleta y luz visible. Los ensayos fotocatalíticos fueron realizados en el laboratorio de materiales semiconductores y nanoestructurados (LMS&N) del departamento de ingeniería de proyectos (DIP). Estos ensayos consistieron en dispersar cierta cantidad de polvo de MnTiO_3 en una solución de 10 mg/L de azul de metileno (MB) en un reactor de cuarzo con sistema de recirculación de agua. Esto con el fin de mantener la temperatura constante durante todo el proceso (temperatura ambiente). Se utilizó una proporción de 0.1 g de catalizador/ 100 mL de solución y se mantuvo bajo agitación por 2 horas en oscuro para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción. A continuación, se encendió la lámpara de luz ultravioleta (UVP, $\lambda_{\text{max}}=365\text{ nm}$) durante 6 horas en agitación constante. De igual manera, se llevaron a cabo los ensayos en presencia de luz visible (LED 6000 K) en un fotoreactor con una chaqueta con recirculación de

agua. Se tomaron alícuotas de 6 mL (cada 60 minutos en oscuro y 30 minutos en presencia de luz) y se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 min por triplicado, buscando eliminar la presencia de catalizador. Finalmente, las alícuotas fueron llevadas a un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 35 ubicado en el centro de estudio y proyectos ambientales (CEPA) para determinar su absorbancia en un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 800 nm. La concentración relativa se calculó mediante el pico de mayor intensidad del azul de metileno ($\lambda_{\max}=664$ nm) de acuerdo a la ecuación 3.1.

$$C_i = \frac{\text{Absorbancia de la muestra}}{\text{Absorbancia de la muestra estándar}} \quad (3.1)$$

CAPITULO 4

4. Discusión de resultados

En este capítulo, se presentan cuatro experimentos en los cuales se varió la temperatura de calcinación (Experimento 1), rampa de calcinación (Experimento 2), tiempo de calcinación (Experimento 3) y proporciones de precursores (MnO: TTIP) (Experimento 4) con el fin de evaluar la influencia de estas variables en la síntesis del titanato de manganeso por el método de coprecipitación.

4.1. Experimento 1: Variación de la temperatura de calcinación

En la síntesis del MnTiO_3 , se varió la temperatura de calcinación con el fin de determinar su influencia en la formación de fase secundarias. Para ello, se emplearon temperaturas menores a la reportada por Acharya & Choudhary (2015) (1150 °C) por el método de estado sólido (Acharya y Choudhary, 2015).

4.1.1. Difracción de rayos-X

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de MnTiO_3 utilizando la proporción de precursores (MnO: TTIP) 1:1, sin calcinar (Secado a 150 °C por 8 horas) y variando la temperatura de calcinación entre 750 °C y 1000 °C, con un tiempo de calcinación de 3 horas y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La Figura 4.1a muestra el difractograma de los polvos de MnTiO_3 sin calcinar, únicamente secada a 150°C por 8 horas. Para esta muestra no se observaron picos de difracción correspondientes a la fase pirofanita del MnTiO_3 , únicamente se observan picos de baja intensidad asociados a la fase tetragonal hausmenita (PDF #24-0734) del óxido de manganeso (Mn_3O_4). Cuando la temperatura fue incrementada a 750 °C y 850 °C (Figura 4.1b y Figura 4.1c, respectivamente), es posible observar la presencia de la fase ortorrómbica bixbyita-O correspondiente al Mn_2O_3 (PDF #24-0508) y la fase tetragonal rutilo correspondiente al TiO_2 (PDF# 21-1276). Por lo tanto, a estas temperaturas no se presenta la formación del MnTiO_3 . Sin embargo, se observa una mayor cristalinidad al comparar con la muestra sin calcinar. El aumento de la temperatura a 950 °C y 1000 °C evidenció la formación de la fase pirofanita con estructura hexagonal (Grupo espacial R-3; PDF# 29-0902) como se observa en la Figura 4.1d y Figura 4.1e. Sin embargo, a estas temperaturas se observa la presencia de rutilo como fase secundaria. Para estas temperaturas se obtuvo que los porcentajes de fase pirofanita para el MnTiO_3 fue de 66.79 % y 70.82 % para las muestras de 950 °C y 1000 °C, respectivamente. Esto indica que el incremento de la temperatura por encima de 950 °C favorece la formación del MnTiO_3 y la disminución del TiO_2 . Este comportamiento es similar al reportado por Enhessari *et al.*, ellos sintetizaron el MnTiO_3 variando la temperatura de calcinación (entre 700 °C y 900 °C) y obtuvieron la fase pirofanita a 800 °C y 900 °C, mientras que, a 700 °C solo obtienen óxidos de titanio y manganeso. También observaron un incremento en la formación del MnTiO_3 con el aumento de la temperatura y una disminución de los óxidos secundarios (M. Enhessari *et al.*, 2012).

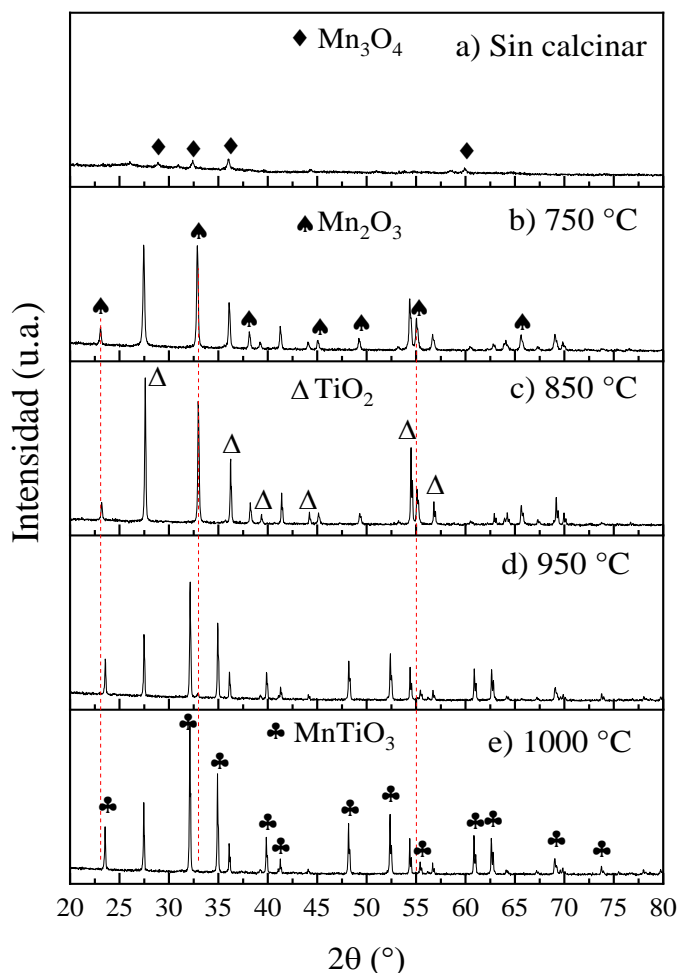


Figura 4.1. Patrones de difracción para los polvos de MnTiO_3 con proporción (MnO: TTIP) 1:1 a) Sin calcinar (Secado a 150°C -8h), y calcinados a b) 750°C , c) 850°C , d) 950°C y e) 1000°C por 3 horas con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido

En las Figura 4.2 se presentan las micrografías de los polvos de MnTiO_3 tratados a diferentes temperaturas con un tiempo de calcinación de 3 horas y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figura 4.2a muestra la morfología correspondiente a los polvos calcinados a 750°C en la cual se obtuvo una morfología semi cúbica con un tamaño aproximado de 98 nm. En la Figura 4.2b se observa la micrografía para la muestra calcinada a 850°C donde se observó una morfología semi esférica con la presencia de aglomeraciones, característica del TiO_2 en fase rutilo (Roopan *et al.*, 2012). Al incrementar la temperatura de calcinación, como se observa en las Figura 4.2c y Figura 4.2d, se presentó un cambio en la morfología del material obteniendo partículas de forma irregular con un crecimiento de terrazas en múltiples capas, una superficie lisa y distribuidas de manera aleatoria. Este tipo de morfología ha sido reportada por autores como Haque *et al.*, (2021). Ellos sintetizaron polvos de $\text{La}[\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{4-y}\text{Ti}_y]\text{O}_{12}$ y observaron partículas de forma irregular y aglomeradas con un crecimiento en terrazas (Haque *et al.*, 2021). Zhang *et al.*, (2021) sintetizaron polvos de MnFe_2O_4 y observaron un morfología similar, con un

crecimiento en multicapas y una superficie lisa (Zhang *et al.*, 2021). Li *et al.*, (2008) sintetizaron In-Sn mediante un método electroquímico y obtuvieron polvos con una morfología de pirámides con estructuras de terrazas (Li, Lu y Tong, 2008). Además, se presentó un aumento en el tamaño de partícula de 552 nm a 823 nm para 950 °C y 1000 °C, respectivamente. Esta morfología puede ser atribuida a la formación de MnTiO_3 el cual se encuentra presente para estas temperaturas de acuerdo con los patrones de difracción.

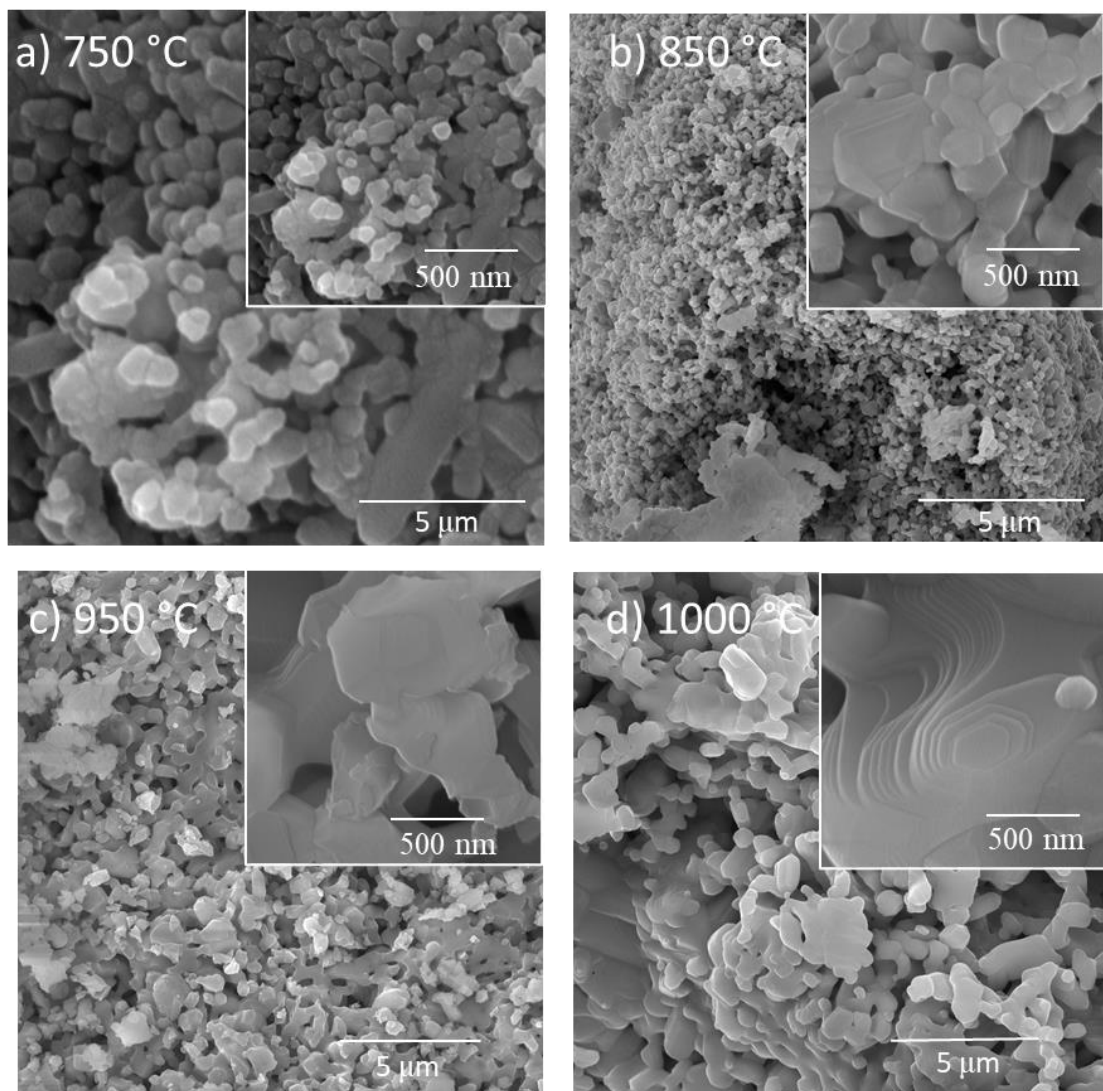


Figura 4.2. Micrografías SEM para los polvos de MnTiO_3 a diferentes temperaturas: a) 750 °C, b) 850, c) 950 y d) 1000 °C.

4.1.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Los espectros UV-Vis para los polvos calcinados entre 750 °C y 1000 °C se muestran en la Figura 4.3. Se observó una amplia absorción a lo largo del intervalo del ultravioleta-visible para todas las muestras. En las muestras de 750 °C y 850 °C, no se observa un borde de absorción en la región ultravioleta-visible. Sin embargo, para las muestras calcinadas a 950 °C y 1000 °C se apreció un borde de absorción alrededor de 750 nm asociado a transiciones electrónicas del campo cristalino del sitio octaedral Mn^{2+} , característico del MnTiO_3 (Zhou y Kang, 2004). El aumento en la

temperatura de calcinación de 950 °C a 1000 °C resulto en un aumento de la absorción en la región roja del espectro visible. Esta amplia absorción en el intervalo UV-Vis es característica del MnTiO₃.

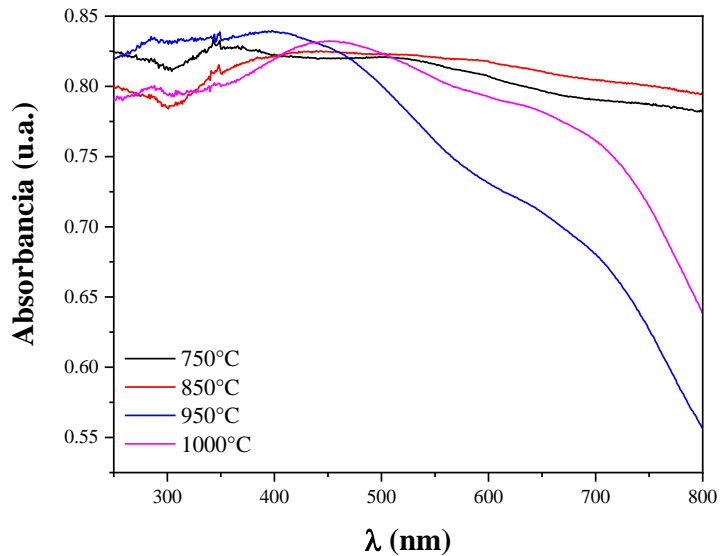


Figura 4.3. Espectros de absorción para los polvos de MnTiO₃ a diferentes temperaturas a) 750 °C, b) 850, c) 950 y d) 1000 °C.

4.1.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Figura 4.4 se presentan los espectros FITR para las muestras tratadas térmicamente a 750 °C, 850 °C, 950 °C y 1000 °C en un intervalo de número de onda entre 4000 cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹. Para las muestras calcinadas a 750 °C y 850 °C se presenta la banda ubicada a 482 cm⁻¹ asociada a la vibración de flexión del grupo Ti-O, asociada con la presencia de TiO₂ en su fase rutilo (Chougala *et al.*, 2017). Por otra parte, en las muestras calcinadas a 950 °C y 1000 °C se observa el modo vibracional del enlace Mn-O-Ti característico del MnTiO₃ ubicado a 516 cm⁻¹ (Acharya y Choudhary, 2015). Además, para la muestra calcinada a 1000 °C se observaron dos modos vibracionales en ~3322 cm⁻¹ y ~1633 cm⁻¹ asociados a vibraciones de tensión y flexión de enlaces OH, provenientes de moléculas de agua absorbidas (M. Enhessari *et al.*, 2012).

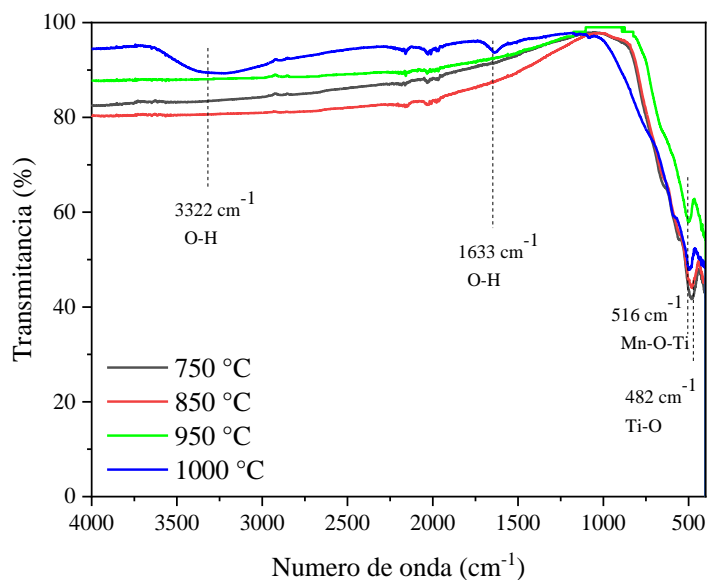


Figura 4.4. Espectros FTIR para polvos de MnTiO_3 a diferentes temperaturas a) 750 °C, b) 850 °C, c) 950 °C y d) 1000 °C.

La Tabla 4.1 resume las posiciones de los enlaces característicos de los polvos de MnTiO_3 , en los que se varió la temperatura de calcinación. Además, se comparan con los valores reportados en literatura para polvos de MnTiO_3 calcinados a temperaturas similares (entre 700 °C a 1100 °C).

Tabla 4.1. Modos vibracionales observados en las muestras de MnTiO_3 a diferentes temperaturas

Enlace	Número de onda reportado (cm^{-1})	Número de onda obtenido en este estudio (cm^{-1})	Modo vibracional	Referencia
Mn-O-Ti	531	516	Estiramiento	(Acharya y Choudhary, 2015)
Ti-O	483	482	Flexión	(Chougala <i>et al.</i> , 2017)
O-H	1630	1633	Flexión por agua residual y sustratos orgánicos	(M. Enhessari <i>et al.</i> , 2012)
	3404	3322	Estiramiento simétrico y asimétrico	(Chougala <i>et al.</i> , 2017)

4.2. Experimento 2: Variación de rampa de calcinación

De acuerdo con los resultados de la sección 4.1, donde se varió la temperatura de calcinación, para el siguiente experimento se utilizó la temperatura de calcinación de 1000 °C por 3 horas y se varió la rampa de calentamiento a 2 °C/min y 10 °C/min con el fin de determinar su influencia en la cristalinidad y morfología del material.

4.2.1. Difracción de rayos-X

La Figura 4.5 muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para las muestras calcinadas a 1000 °C por 3 horas utilizando las rampas de 2 °C/min y 10 °C/min. Se observó que la modificación en las rampas de calentamiento no influye en la formación de fases secundarias y la cristalinidad del material (tamaño de cristalito de 66 nm y 68 nm para 2°C/min y 10°C/min, respectivamente). Este comportamiento es similar al reportado por autores como Necira *et al.*, los cuales sugieren que las diferentes rampas de calentamiento (2°C/min y 10°C/min) no afectan la cristalinidad u orientación del material a diferentes temperaturas (700°C, 800°C y 900°C) (Necira *et al.*, 2013).

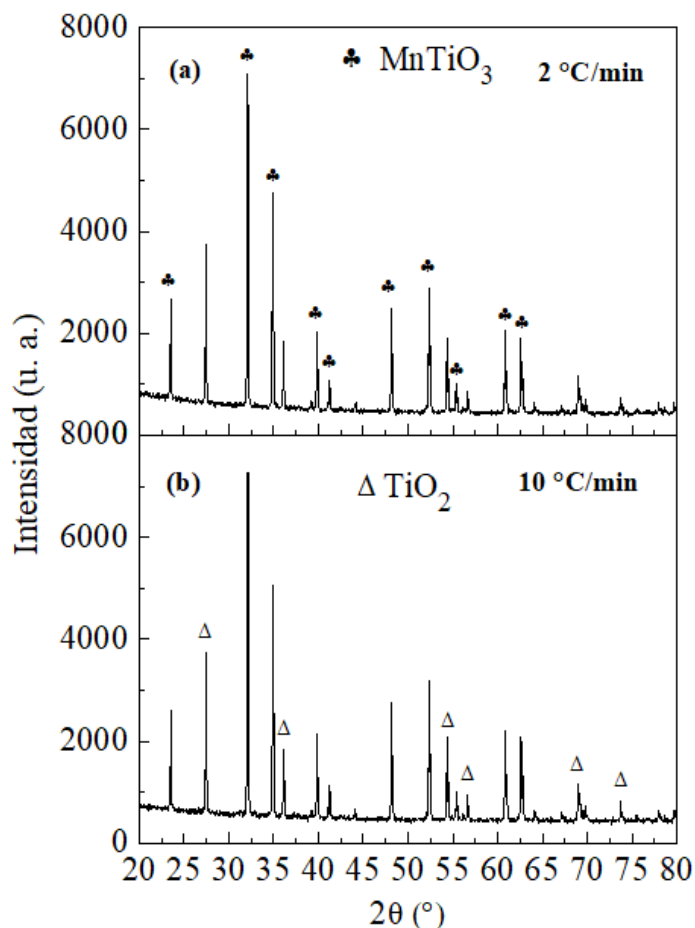


Figura 4.5. Patrones de difracción para las muestras de MnTiO₃ variando la rampa de calentamiento: a) 2 °C/min y b) 10 °C/min.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.6 se observan las micrografías de las muestras calcinadas a 1000 °C por 3 horas, variando las rampas de calentamiento a 2 °C/min y 10 °C/min. En ambos casos, se observan partículas de forma irregular con un crecimiento de terrazas en múltiples capas. Los tamaños promedio de partícula son ~500 nm para ambas muestras. Esto indica que la variación en la rampa de calentamiento no tiene una influencia significativa en la morfología. Algunos autores han reportado la influencia de la rampa de calentamiento en la morfología del material, generando partículas de mayor tamaño (Pan *et al.*, 2011). Sin embargo, este efecto no fue observado en este trabajo.

Dado que no se presentó un cambio significativo en la cristalinidad y la morfología de las muestras, para los experimentos posteriores se utilizó una rampa de 10 °C/min ya que el uso de rampas de calentamiento mayores permite optimizar el tiempo de calcinación.

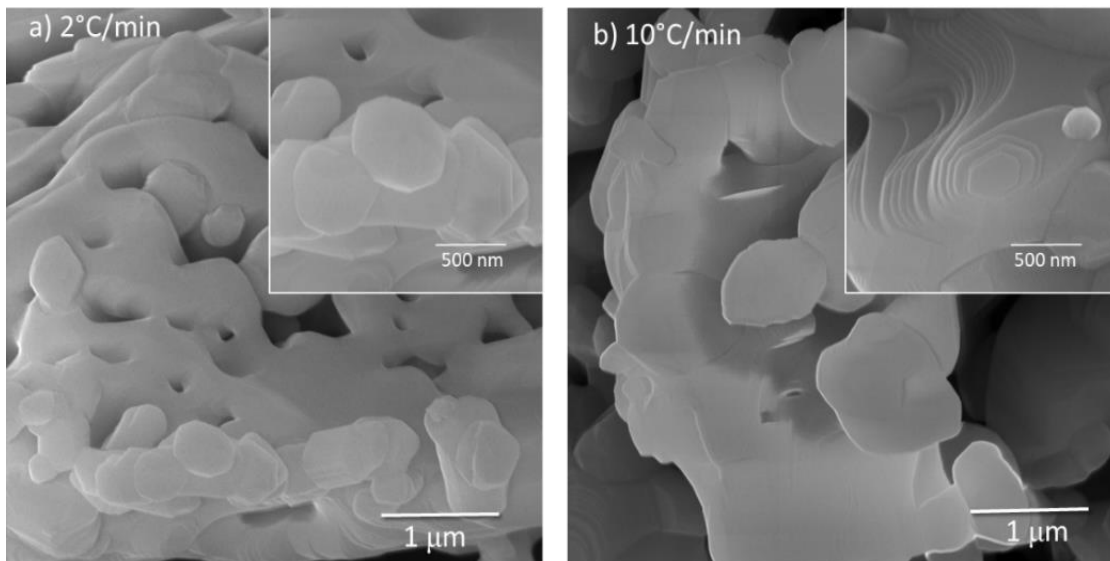


Figura 4.6. Micrografías SEM para MnTiO₃ variando las rampas de calentamiento: a) 2 °C/min y b) 10 °C/min.

4.3. Experimento 3: Variación del tiempo de calcinación

De acuerdo con los experimentos previos, donde se obtuvo la fase pirofanita del MnTiO₃ por encima de 950 °C (experimento 1) y se observó que la variación de la rampa de calcinación (experimento 2) no tiene un impacto significativo en las características de los polvos de MnTiO₃, se planteó un experimento donde se mantiene fija la temperatura de calcinación a 950 °C y la rampa de calcinación a 10 °C/min. Para este caso, las muestras de MnTiO₃ se sintetizaron utilizando una proporción 1:1 (MnO: TTIP) a 950 °C, con una rampa de calcinación de 10 °C/min variando el tiempo de calcinación en 3, 5 y 6 horas. Esto con el fin de observar su efecto en la formación de la fase pirofanita.

4.3.1. Difracción de rayos-X

La Figura 4.7 muestra los patrones de difracción para las muestras de MnTiO_3 calcinadas a 950°C con proporción 1:1 (MnO : TTIP) variando el tiempo de calcinación. Con el aumento del tiempo de calcinación, se observó una disminución en la fase rutilo del TiO_2 . Esto puede ser atribuido a que el aumento en el tiempo de calcinación favorece la formación del MnTiO_3 por la difusión de átomos sin reaccionar a través del sólido (Alibe *et al.*, 2018). Los valores de tamaño de cristalito y porcentaje de fase se presentan en la Tabla 4.2. Respecto a la presencia de la fase rutilo del TiO_2 , se obtuvo un 34.3% para la muestra calcinada durante 3 horas, y un 27.0% y 25.3% para los tiempos de calcinación de 5 y 6 horas, respectivamente.

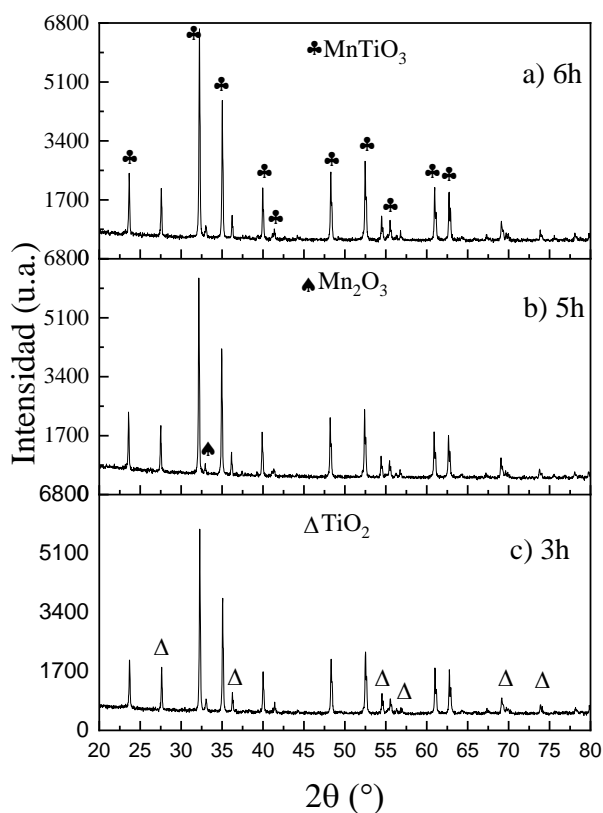


Figura 4.7. Patrones de difracción para polvos de MnTiO_3 variando el tiempo de calcinación a) 6 horas, b) 5 horas y c) 3 horas.

Se observó un aumento del porcentaje de fase para el MnTiO_3 al aumentar el tiempo de 3 a 5 horas alcanzando un 73%. Sin embargo, cuando se aumentó el tiempo hasta 6 horas, no se observó un aumento significativo del porcentaje del MnTiO_3 . Es por esta razón que, para experimentos posteriores el tiempo de calcinación se fijará a 5 horas.

$$\%x = \frac{A_x}{A_x + A_y} \times 100 \quad (4.1)$$

Los porcentajes presentados en la Tabla 4.2 fueron calculados a partir de las áreas de los picos de difracción preferenciales. En el caso de la fase pirofanita del MnTiO_3 , se empleó el plano cristalino (1 0 4) ubicado a 32.15° , mientras que, para la fase rutilo del TiO_2 , se tomó el pico de difracción correspondiente al plano preferencial (1 1 0) centrado a 27.54° . La determinación de los porcentajes se realizó a partir de la ecuación 4.1, donde A_x y A_y es el área del pico de difracción preferencial de cada una de las fases. Además, se determinó el tamaño de cristalito (D) con la ecuación de Debye Scherrer empleando el ancho a la altura media del pico (β). Se observó un aumento del tamaño de cristalito del MnTiO_3 cuando el tiempo de calcinación aumento de 3h a 5h, obteniendo tamaños de cristalitos de 51.2 nm y 57.2 nm, respectivamente.

Tabla 4.2. Porcentajes de fases secundarias y tamaños de cristalito para los diferentes tiempos de calcinación del MnTiO_3 .

Tiempo (h)	% MnTiO_3	β	D - MnTiO_3 (nm)	% TiO_2	β	D - TiO_2 (nm)
3	65.4	0.16	51.5	34.6	0.15	55.5
5	72.8	0.14	57.2	27.2	0.12	68.4
6	75.8	0.15	56.4	24.2	0.13	62.2

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.8 se presentan las micrografías para las muestras de MnTiO_3 con proporción 1:1 (MnO: TTIP) calcinadas a 950°C variando el tiempo de calcinación. Para las muestras de 3 y 5 horas se observó un crecimiento de terrazas en múltiples capas, con partículas de forma irregular y una superficie lisa. El tamaño de partícula se obtuvo empleando el software Image J, donde se determinó un tamaño de 679 ± 112 nm y 590 ± 56 nm, respectivamente. Además, se observan partículas aglomeradas distribuidas sobre toda la superficie, las cuales son una morfología característica de TiO_2 al ser sintetizado por métodos químicos (Sanchez-Martinez *et al.*, 2019). El incremento en el tiempo de calcinación hasta 6 horas mostró un cambio en la morfología, donde se observa una mayor cantidad de partículas aglomeradas de menor tamaño, con una morfología irregular.

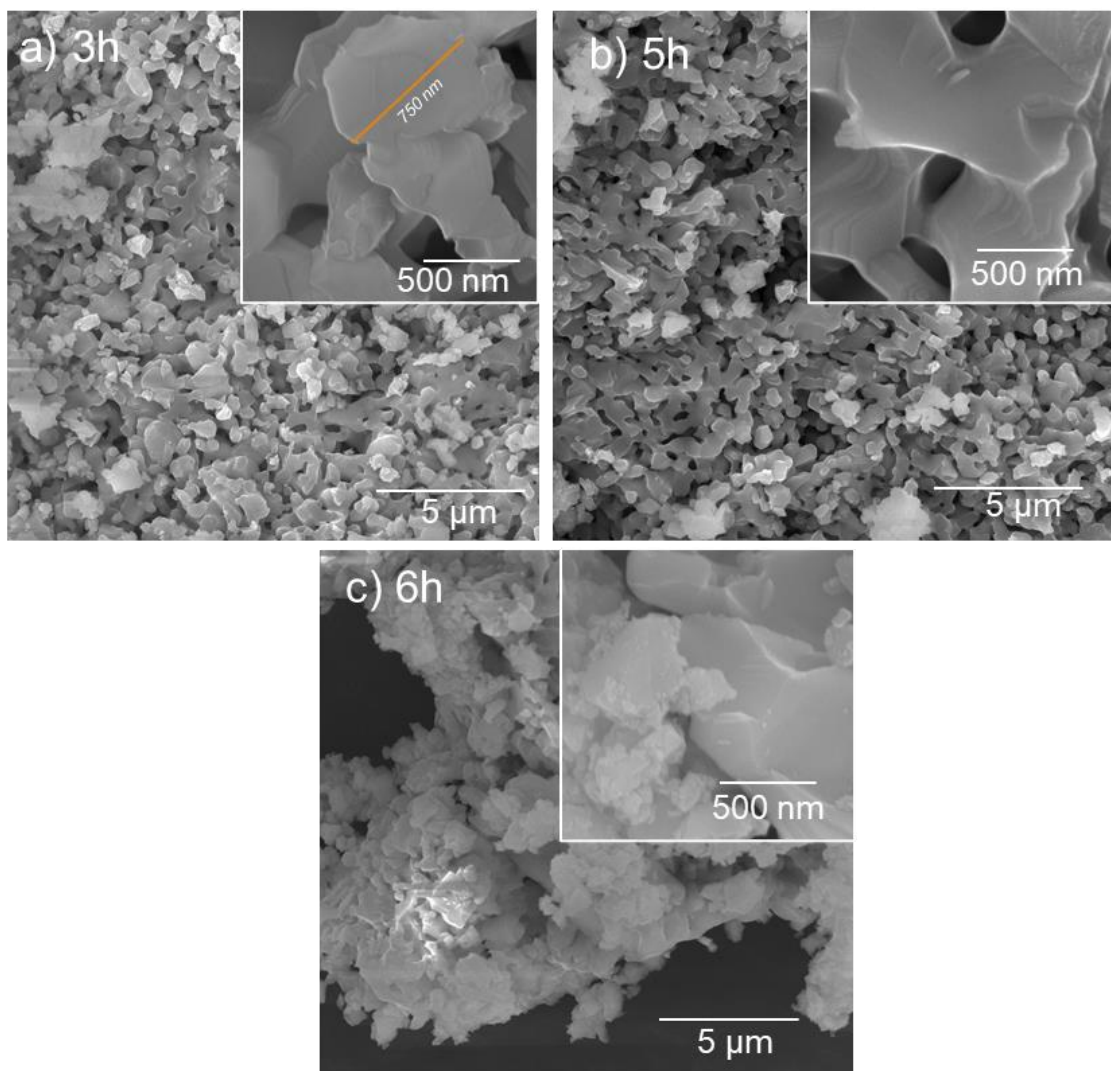


Figura 4.8. Micrografías SEM para MnTiO_3 variando el tiempo de calcinación a) 3 horas, b) 5 horas y c) 6 horas.

4.3.3. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La Figura 4.9 muestra los espectros de absorción para las muestras de MnTiO_3 variando el tiempo de calcinación. Se observó una absorción en toda la región ultravioleta-visible para todas las muestras con un borde de absorción en la región roja del espectro visible (~ 750 nm). Además, se observó una variación en la absorbancia en función del tiempo. La muestra de 3 h presentó una absorción a bajas longitudes de onda (300 – 400 nm) en relación con las muestras de 5 y 6 horas. Este comportamiento puede estar asociado con la transición fundamental del MnTiO_3 , la cual se traslapa con el borde de absorción del TiO_2 (~ 350 nm) (Absalan *et al.*, 2017).

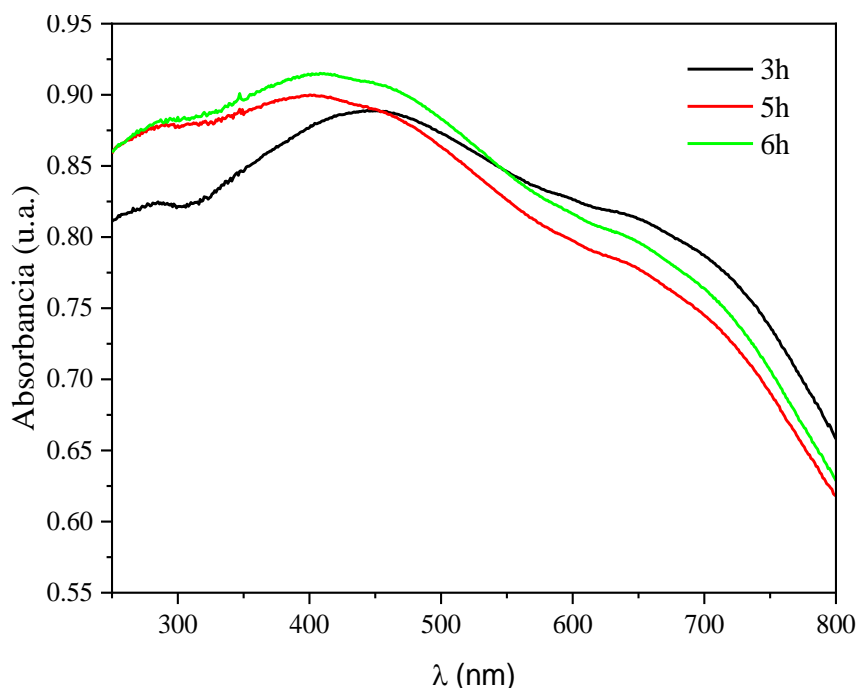


Figura 4.9. Espectros de absorción para los polvos de MnTiO₃ variando el tiempo de calcinación a 3 h, 5 h y 6 h.

4.3.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 4.10 presenta los espectros FT-IR para las muestras a diferentes tiempos de calcinación en un intervalo de número de onda entre 4000 cm⁻¹ hasta 400 cm⁻¹. Todas las muestras presentaron una señal a 516 cm⁻¹ asociada a la influencia de iones Mn²⁺ en enlace con Ti-O. Note que la muestra calcinada a 5 h presenta una mayor intensidad para este enlace (Acharya y Choudhary, 2015). A su vez, se observó un pico a 406 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones del enlace Mn-Ti-O con menor intensidad que el enlace centrado en 516 cm⁻¹. La presencia de estos enlaces confirma la formación del MnTiO₃ (Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020). Otro enlace presente en las muestras calcinadas a 3, 5 y 6 horas es el Ti-O, el cual se observa a 450 cm⁻¹ como consecuencia del estiramiento por excitaciones del TiO₂ (Acharya y Choudhary, 2015). También, se observaron señales con menor intensidad ubicadas a 2925 cm⁻¹ (enlace C-H) y ~1057 cm⁻¹ (enlace C-OH) correspondientes a modos de estiramiento y flexión, respectivamente, asociadas a los residuos orgánicos en la muestra provenientes de la síntesis (Zheng *et al.*, 2013).

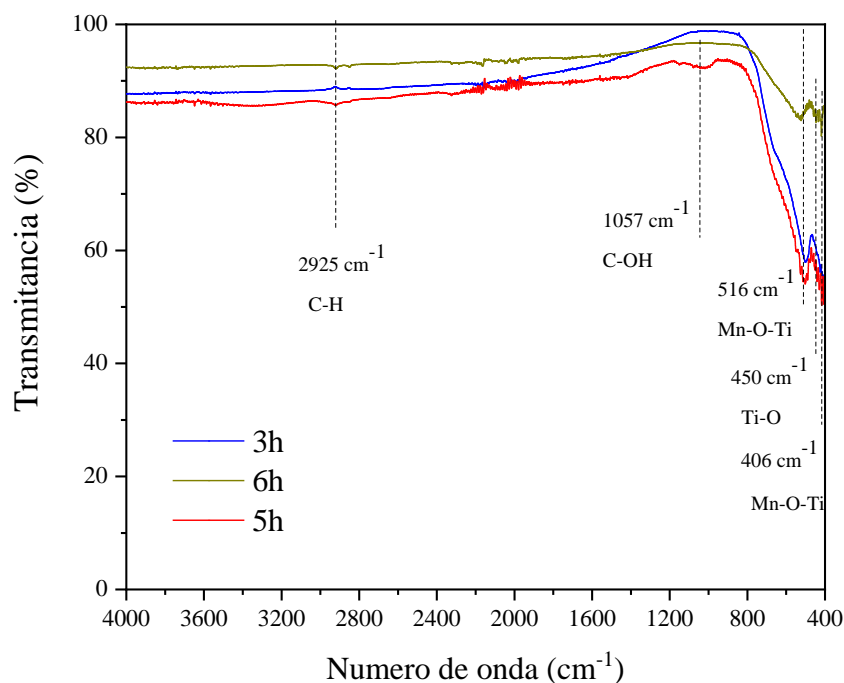


Figura 4.10. Espectro FTIR para polvos de MnTiO₃ variando el tiempo de calcinación a 3 h, 5 h y 6 h.

La Tabla 4.3 un resumen de los enlaces característicos de los polvos de MnTiO₃ en los que se varió el tiempo de calcinación. Además, se comparan con los valores reportados en literatura para polvos de MnTiO₃ calcinados a temperaturas entre 4 y 6 h.

Tabla 4.3. Posiciones de los modos vibracionales del MnTiO₃ a diferentes tiempos de calcinación, una temperatura de 950 °C y una rampa de 10°C/ min.

Enlace	Número de onda reportado (cm ⁻¹)	Número de onda obtenido en este estudio (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Referencia
Mn-O-Ti	531	516	Estiramiento	(Acharya y Choudhary, 2015)
	407	406	Vibraciones de enlaces	(Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020)
Ti-O	451	450	Estiramiento por excitaciones de TiO ₂	(Acharya y Choudhary, 2015)
C-H	2800-3000	2925	Estiramiento	(Zheng <i>et al.</i> , 2013)
C-OH	1112	1057	Estiramiento y flexión	(Zheng <i>et al.</i> , 2013)

4.4. Experimento 4: Variación de la proporción de precursores (MnO: TTIP)

Teniendo en cuenta los resultados de los experimentos 1, 2 y 3, se realizó la síntesis de las muestras de MnTiO_3 fijando la temperatura de calcinación a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 5 horas con una rampa de calcinación de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para este experimento se varió la proporción de los precursores (MnO: TTIP) con la intención de evaluar su efecto en la disminución de la fase secundaria rutilo del TiO_2 , ya que para los experimentos previos se mantuvo en una relación (1:1).

4.4.1. Difracción de rayos-X

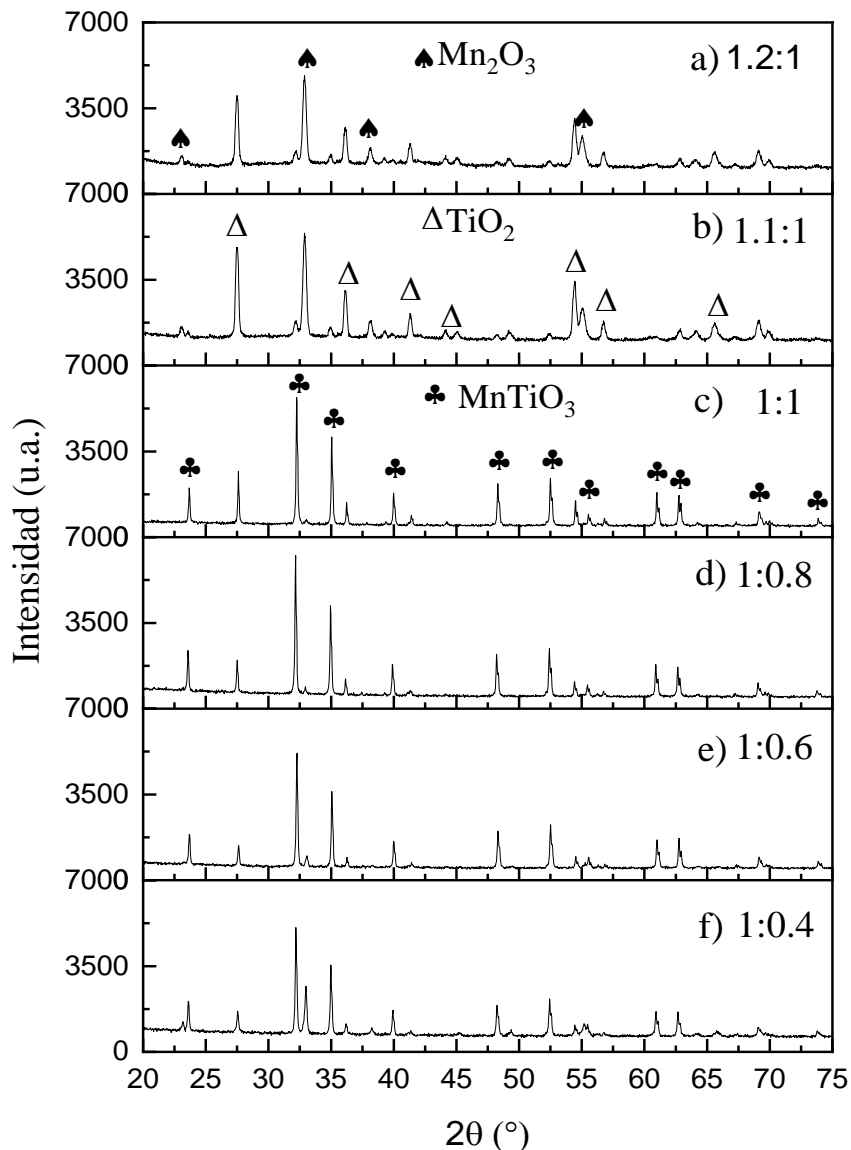


Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos-X para polvos de MnTiO_3 variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1.2:1, b) 1.1:1, c) 1:1, d) 1:0.8, e) 1:0.6 y f) 1:0.4.

La Figura 4.11 muestra los difractogramas de las muestras en las cuales se varió la cantidad en peso de isopropóxido de titanio (TTIP) y óxido de manganeso (MnO) empleados como precursores en la síntesis. Esto con el fin de evaluar la formación de dióxido de titanio (TiO₂) durante la síntesis del MnTiO₃. Cuando se aumentó la proporción de óxido de manganeso en la síntesis a una proporción MnO: TTIP de 1.2:1.0 y 1.1:1.0 (Figura 4.11a y Figura 4.11b) se obtuvo una disminución en el porcentaje de MnTiO₃ y un aumento en los porcentajes de TiO₂ y Mn₂O₃. El porcentaje de la fase rutilo aumentó hasta un 51.11% (1.2:1.0) y 53.74% (1.1:1.0). Mientras que, el porcentaje de Mn₂O₃ es de un 43.73% para la muestra de 1.2:1.0 y 40.11% para la de 1.1:1.0. Los porcentajes de MnTiO₃ son un 5.16% y 6.15% para la proporción 1.2:1.0 y 1.1:1.0, respectivamente. Esto indica que el exceso de MnO en la síntesis no favorece la formación de la fase pirofanita. Autores como Mohammadi y Fray (2010) han reportado un comportamiento similar. Ellos sintetizaron polvos de NiTiO₃ variando la proporción Ni:Ti a una temperatura de 800 °C y observaron que el exceso de níquel o titanio generaba la formación de óxidos binarios de estos elementos (Mohammadi y Fray, 2010). Por otro lado, Sareecha *et al.*, sintetizaron polvos de BaTiO₃ variando la proporción Ba/Ti y observaron la formación de fases secundarias del BaTiO₃ y TiO₂ con la disminución de iones titanio (Sareecha *et al.*, 2017).

La Figura 4.11c, Figura 4.11d, Figura 4.11e y Figura 4.11f muestra los patrones de difracción de los polvos de MnTiO₃ en los cuales se disminuyó la proporción de TTIP manteniendo constante la cantidad MnO (proporción 1:1, 1:0.8, 1:0.6 y 1:0.4). Se obtuvo porcentajes de la fase Pirofanita en porcentajes superiores al 70% para estas muestras como se presenta en la Tabla 4.4. Se observó que la cantidad formada de la fase rutilo disminuye proporcionalmente al disminuir la razón de TTIP usada como precursor. Sin embargo, cuando se usó un 40% de la proporción estequiométrica del TTIP (proporción 1:0.4), se obtuvo el menor porcentaje de rutilo. Sin embargo, también apareció óxido de manganeso (fase Bixbyita-O) en un 18.6 %. Por lo tanto, aunque se generó una disminución del TiO₂, no se favoreció la obtención principalmente del MnTiO₃ ya que el MnO no reacciona por completo con los iones de titanio presente.

Tabla 4.4. Porcentajes de fases secundarias para los polvos de MnTiO₃ variando las proporciones MnO:TTIP.

Proporción (MnO: TTIP)	%MnTiO ₃	%TiO ₂	%Mn ₂ O ₃
1.2:1.0	5.16±1.0	51.11±2.0	43.73±2.3
1.1:1.0	6.15±1.1	53.74±2.3	40.11±2.2
1.0:1.0	72.99±1.5	27.01±1.2	-
1.0:0.8	80.99±2.0	19.01±0.8	-
1.0:0.6	84.77±1.7	15.23±1.4	-
1.0:0.4	72.51±2.1	8.89±1.1	18.60±0.8

La Figura 4.12 muestra los tamaños de cristalito a diferentes razones de MnO: TTIP utilizadas en la síntesis, calculados a partir de la ecuación 4.1. Se observó una disminución del tamaño de cristalito del MnTiO_3 con la disminución de la proporción de TTIP, obteniendo valores entre 66.37 nm para la razón 1:1 y 54.23 nm para la razón 1:0.4. Por otro lado, se observó una disminución del tamaño de cristalito para la fase rutilo de manera similar al porcentaje de fase, obteniendo valores entre 66.72 nm para la razón 1:1 y 32.83 nm para la razón 1:0.4. Además, cuando los iones manganeso están en exceso se obtiene la fase Bixbyita-O con un tamaño de cristalito de 113.9, 115.4 y 34.36 nm para las proporciones de 1.2:1, 1.1:1 y 1:0.4, respectivamente.

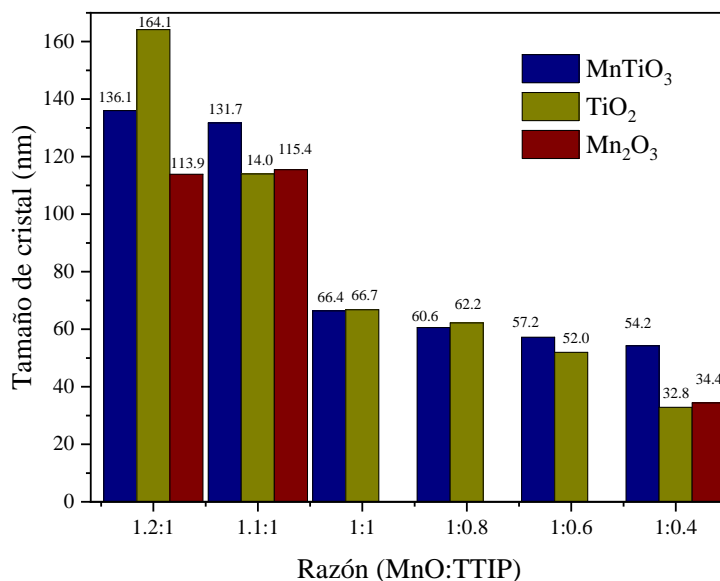


Figura 4.12. Tamaño de cristalito para las muestras de polvo de MnTiO_3 variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1.2:1, b) 1.1:1, c) 1:1, d) 1:0.8, e) 1:0.6 y f) 1:0.4.

De acuerdo con los análisis presentados hasta el momento, es posible proponer una síntesis que mantenga el tiempo de calcinación y la rampa de calentamiento, sin embargo, es fundamental continuar experimentando con temperaturas entre 950-1000°C al igual que las proporciones, ya que al disminuir por debajo del 50% el TiO_2 , el efecto es adverso y se genera la formación de óxido de manganeso. Por ello, se optó por descartar las muestras 1.1:1 y 1.2:1 (MnO: TTIP) debido a los resultados obtenidos.

4.4.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.13 se presentan las micrografías para los polvos de MnTiO_3 calcinados a 950°C por 5 horas a diferentes proporciones de MnO: TTIP. Se observó que al disminuir la proporción de TTIP en la síntesis del MnTiO_3 , se presenta una disminución de los aglomerados característicos del TiO_2 . Esto puede ser acorde al análisis de XRD donde se observa una disminución del porcentaje de rutilo proporcional al TTIP usado. Para la muestra de 1:0.6 se observa una morfología con crecimiento de terrazas. Sin embargo, para la razón 1:0.4 se observa una mayor cantidad de aglomerados relacionados con el aumento de óxidos de manganeso y titanio presentes. Esto es acorde a lo observado en la Figura 4.2, de las micrografías a 750 °C y

850 °C, donde para estas muestras se observan partículas de menor tamaño asociadas a los óxidos binarios.

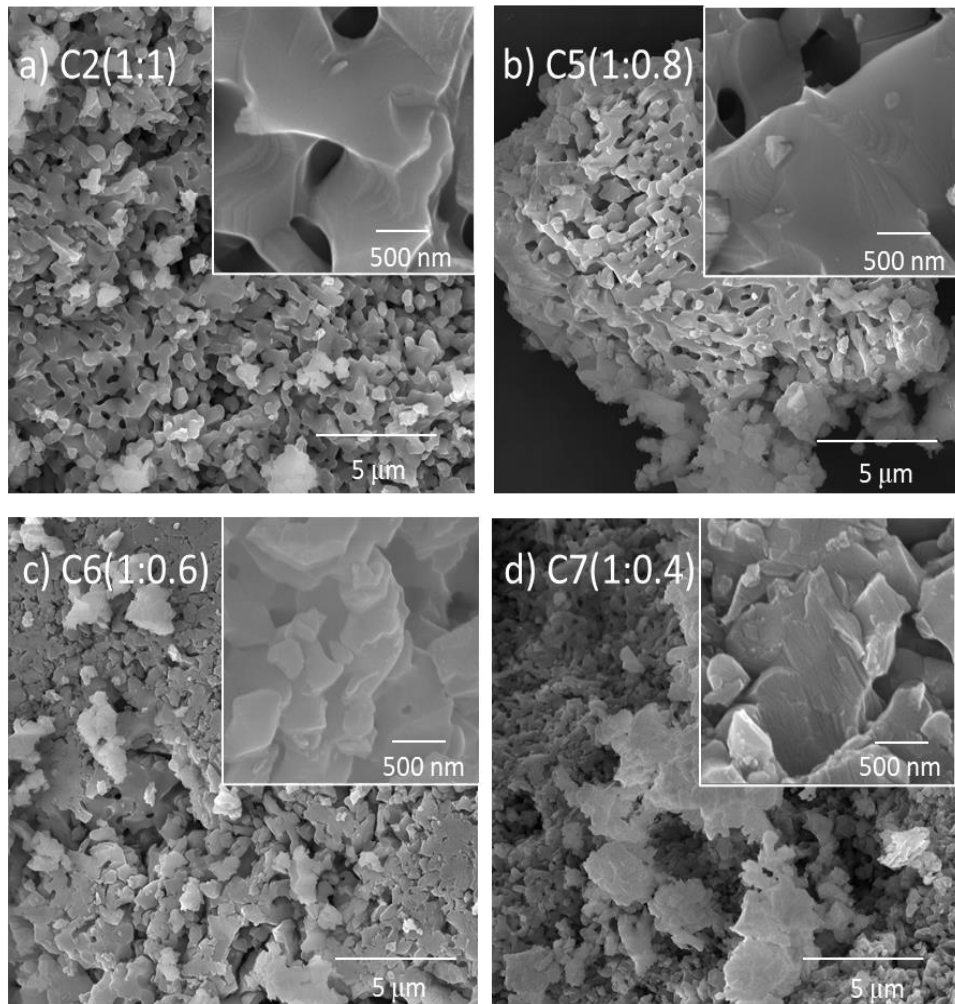


Figura 4.13. Micrografías SEM para MnTiO_3 variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.

4.4.3. Espectroscopía Ultravioleta- Visible

La Figura 4.14 muestra los espectros de absorción para las muestras de MnTiO_3 a diferentes proporciones de MnO: TTIP. Se observó un amplio intervalo de absorción en toda la región ultravioleta-visible para todas las muestras con un borde de absorción en la región roja del espectro visible (~ 750 nm), lo que favorece a la actividad fotocatalítica del material. Además, se observó una variación en la absorción de luz, con la relación MnO: TTIP obteniendo valores máximos de absorbancia para la muestra de 1:0.4 y menores para la muestra de 1:1, destacando una tenue absorción aproximadamente en 380 nm correspondiente al TiO_2 presente en todas las muestras (Absalan *et al.*, 2017).

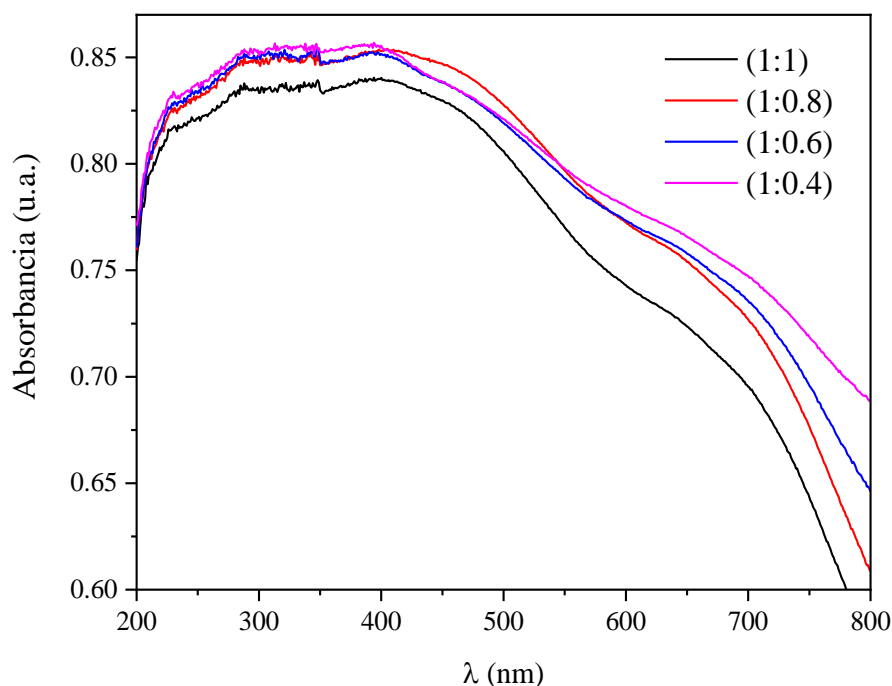


Figura 4.14. Espectros de absorción para polvos de MnTiO_3 variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.

4.4.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 4.15 presenta los espectros FT-IR para el MnTiO_3 con diferentes proporciones (MnO: TTIP) por 5 horas a 950°C y una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para todas las muestras se observaron dos modos vibracionales; el primero ubicado a 516 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional del enlace Mn-O-Ti y asociado a la influencia de iones Mn^{2+} en enlace Ti-O. Este modo de vibración es más intenso para la muestra 1:0.6 (MnO:TTIP), lo cual puede ser atribuido al mayor contenido de MnTiO_3 como se observó en el análisis por difracción de rayos-X (Acharya y Choudhary, 2015). Además, se observa un modo vibracional en 418 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del enlace Mn-Ti-O, confirmando la presencia del MnTiO_3 en todas las muestras (Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020). Para la muestra 1:0.4 (MnO: TTIP) se observó una señal en 951 cm^{-1} , este resultado es congruente con lo obtenido en el análisis XRD puesto que, al disminuir la cantidad de TTIP en la síntesis, se genera un exceso de manganeso dando como resultado la presencia de la fase Bixbyita del Mn_2O_3 (M. Enhessari *et al.*, 2012)(Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020).

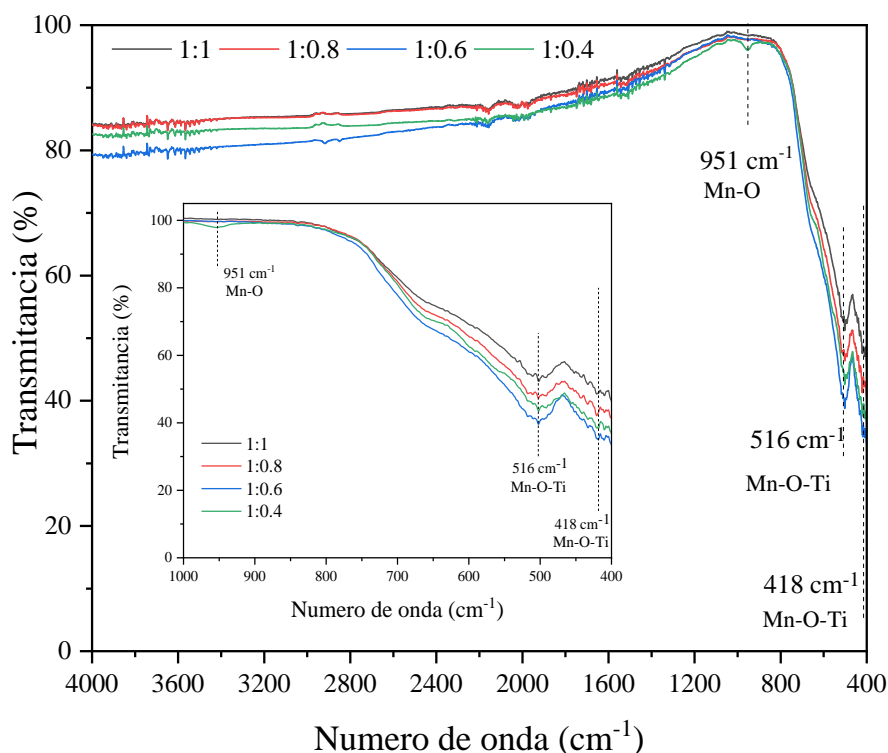


Figura 4.15. Espectros FTIR para MnTiO_3 variando las proporciones MnO: TTIP: a) 1:1, b) 1:0.8, c) 1:0.6 y d) 1:0.4.

La Tabla 4.5 resume las posiciones de los modos de vibración para los enlaces característicos de los polvos de MnTiO_3 variando la proporción de los precursores MnO: TTIP. Los valores obtenidos son cercanos a los reportados en literatura.

Tabla 4.5. Modos vibracionales obtenidos para las muestras de MnTiO_3 a diferentes proporciones (MnO: TTIP, entre 1:1.0 y 1:0.6) a partir de FTIR reportados para el MnTiO_3 .

Enlace	Número de onda reportado (cm^{-1})	Número de onda obtenido en este estudio (cm^{-1})	Modo vibracional	Referencia
Mn-O-Ti	531	516	Estiramiento	(Acharya y Choudhary, 2015)
	407	418	Vibraciones de enlaces	(Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020)
Mn-O	970	951	Estiramiento	(Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020)

4.4.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos -X

El análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X permite determinar la química superficial de los polvos de MnTiO_3 . El espectro de inspección de MnTiO_3 (1:0.6) calcinado a 950°C por 5 h se observa en la Figura 4.16. Es posible observar que los picos que aparecen están relacionados a los diferentes elementos en la muestra como manganeso, titanio, oxígeno y carbono. La presencia de carbono puede ser atribuido a contaminación ambiental (carbono adventicio). Por otra parte, espectros de alta resolución fueron obtenidos para los niveles profundos correspondientes al Mn $2p$, Ti $2p$ y O $1s$.

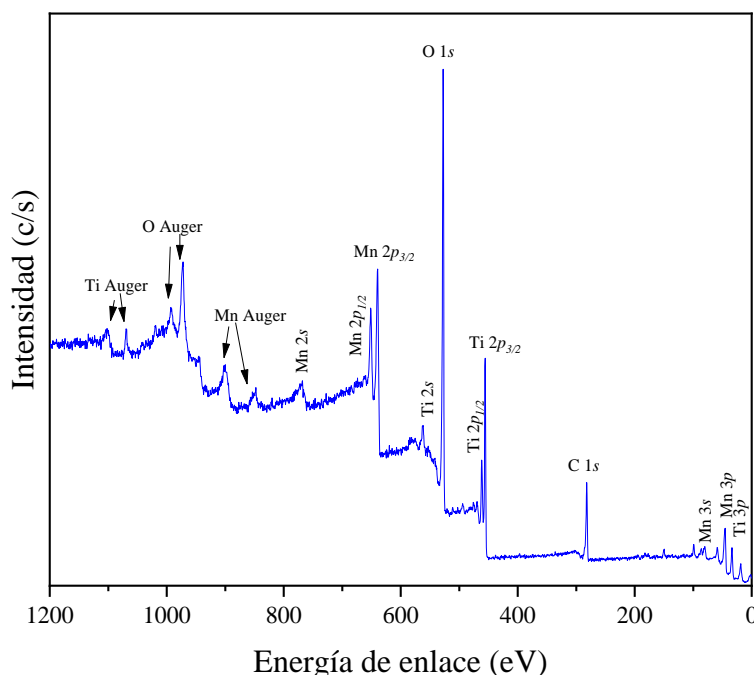


Figura 4.16. Espectro de inspección para el polvo de MnTiO_3 con proporción 1.0:0.6 (MnO: TTIP) calcinados $950^\circ\text{C}/5$ horas

Para corregir el efecto de carga en los espectros de XPS, los espectros de alta resolución del Mn $2p$, Ti $2p$ y O $1s$ fueron alineados considerando el enlace C-C centrado a 284.8 eV . El ajuste de los espectros de los niveles profundos se realizó mediante el programa AAnalyzer (Herrera-Gómez, 2015). En la Figura 4.17 se muestra el espectro de alta resolución del Mn $2p$ para los polvos de MnTiO_3 (1:0.6) calcinados a 950°C por 5 horas. Se observa un doblete correspondiente al estado de oxidación Mn^{2+} característico del MnTiO_3 (Tholkappiyan *et al.*, 2018); la separación spin-órbita de este doblete fue 11.5 eV , siendo acorde a lo reportado en literatura para el Mn $2p$ (Menezes *et al.*, 2017)(Kitchamsetti *et al.*, 2021). Además, se observa un doblete relacionado con la presencia del satélite característico del Mn^{2+} , con la rama $2p_{3/2}$ centrada en $647.2 \pm 0.5\text{ eV}$ (Bao *et al.*, 2017).

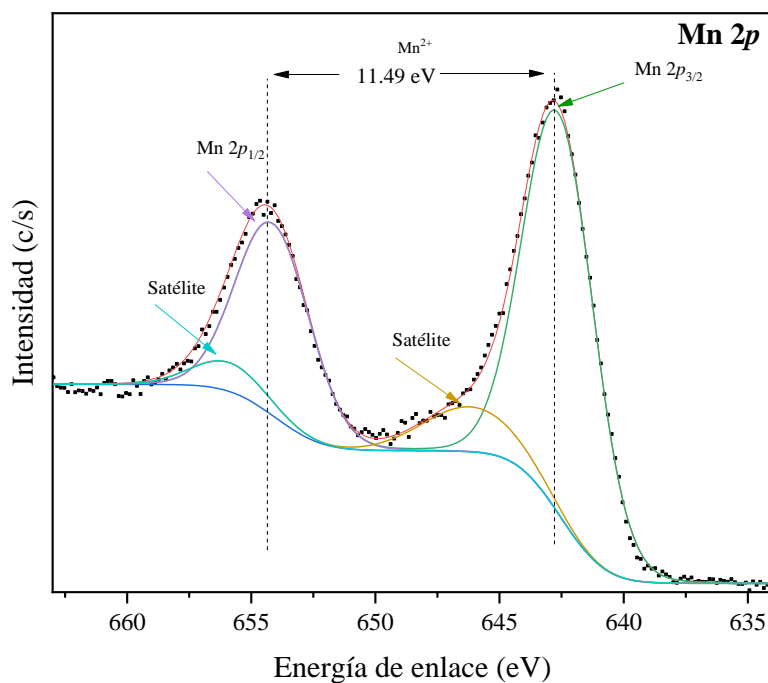


Figura 4.17. Espectro de alta resolución de Mn 2p para los polvos de MnTiO₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas.

La Tabla 4.6 resumen las energías de enlace reportadas para el Mn 2p, en comparación con lo reportado en la literatura para la muestra de MnTiO₃ 1:0.6 a 950 °C.

Tabla 4.6. Energía de enlace para el nivel profundo Mn 2p de la muestra de MnTiO₃ 1:0.6 a 950°C comparada con la literatura.

Energía de enlace obtenida (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Enlace	Referencia
642.2	641.8	Mn 2p _{3/2}	(Tholkappiyan <i>et al.</i> , 2018)
646.2	646.4	Satélite (Mn ²⁺)	(Bao <i>et al.</i> , 2017)
654.1	653.4	Mn 2p _{1/2}	(Tholkappiyan <i>et al.</i> , 2018)
655.9	-	Satélite (Mn ²⁺)	

La Figura 4.18 muestra el espectro de alta resolución del Ti 2p para los polvos de MnTiO₃ (1:0.6) calcinados a 950°C por 5 horas. Es posible se observar un doblete con una separación espín-órbita de 5.6 eV, correspondientes al estado de oxidación Ti⁴⁺ característico del MnTiO₃ (Chakrabarti ., 2017). Además, un doblete relacionado con el satélite del Ti⁴⁺ con características

$2p_{1/2}$ y $Ti\ 2p_{3/2}$ está centrado en $472.5 \pm 0.2\text{ eV}$ y $477.8 \pm 0.2\text{ eV}$. No se observa una señal adicional que pueda ser asociada al TiO_2 .

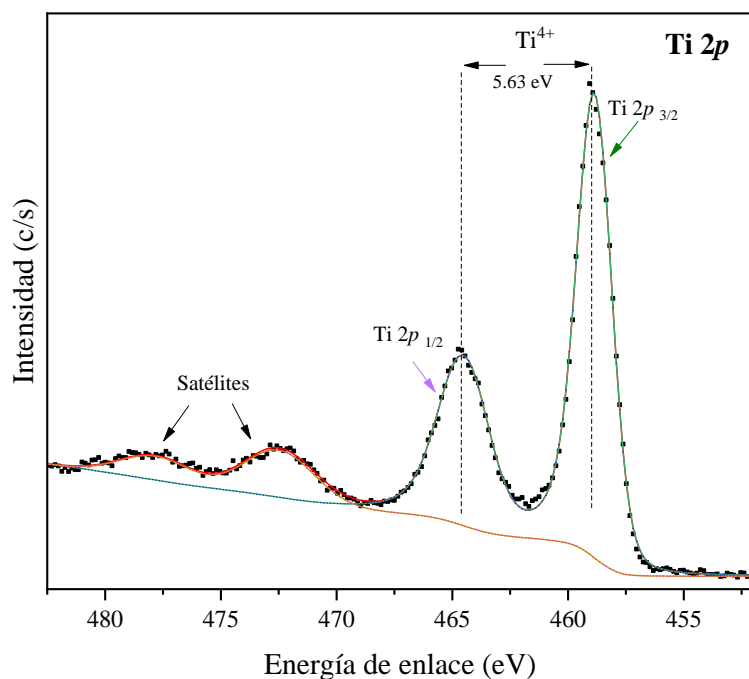


Figura 4.18. Espectro de alta resolución del $Ti\ 2p$ para los polvos de $MnTiO_3$ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a $950\text{ }^\circ\text{C}/5$ horas

En la Tabla 4.7 se presenta un resumen de las energías de enlace reportadas para el $Ti\ 2p$ de la muestra de $MnTiO_3$ 1:0.6 de $950\text{ }^\circ\text{C}$. La separación espín-órbita reportada por Chakrabarti *et al.*, es de 5.6 eV , el cual es un valor muy similar a al obtenido para la región de $Ti\ 2p$ de la muestra de $950\text{ }^\circ\text{C}$ (5.63 eV). La presencia de Ti^{4+} sugiere la formación del $MnTiO_3$. Sin embargo, no se descarta la formación de TiO_2 , ya que las señales de Ti^{4+} provenientes de ambos ambientes químicos presentan energías de enlace similares.

Tabla 4.7. Energías de enlace para el nivel profundo $Ti\ 2p$ de la muestra de $MnTiO_3$ (1:0.6).

Energía de enlace obtenida (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Enlace	Referencia
458.7	458.8	$Ti\ 2p_{3/2}$	(Chakrabarti <i>et al.</i> , 2017)
464.3	464.4	$Ti\ 2p_{1/2}$	
472.5	474.0	Satélite	(Jaeger y Patscheider, 2012)
477.8	481.4		

En la Figura 4.19 se muestra el espectro del $O\ 1s$ para los polvos de $MnTiO_3$ (1:0.6) calcinados a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Se observaron cuatro singletes de los cuales los picos ubicados a 530.1 eV y 531.1 eV corresponden a enlaces $O-Ti-O$ y $Mn-O-Ti$, respectivamente (Guo *et al.*, 2015). La

presencia de estos enlaces es acorde a lo observado en el análisis por FTIR, donde se evidencia la presencia del TiO_2 y MnTiO_3 , respectivamente. Las señales ubicadas en 532.1 eV y 533.3 eV corresponden a enlaces C=O y oxígeno quimisorbido en la superficie, respectivamente (Wang *et al.*, 2020).

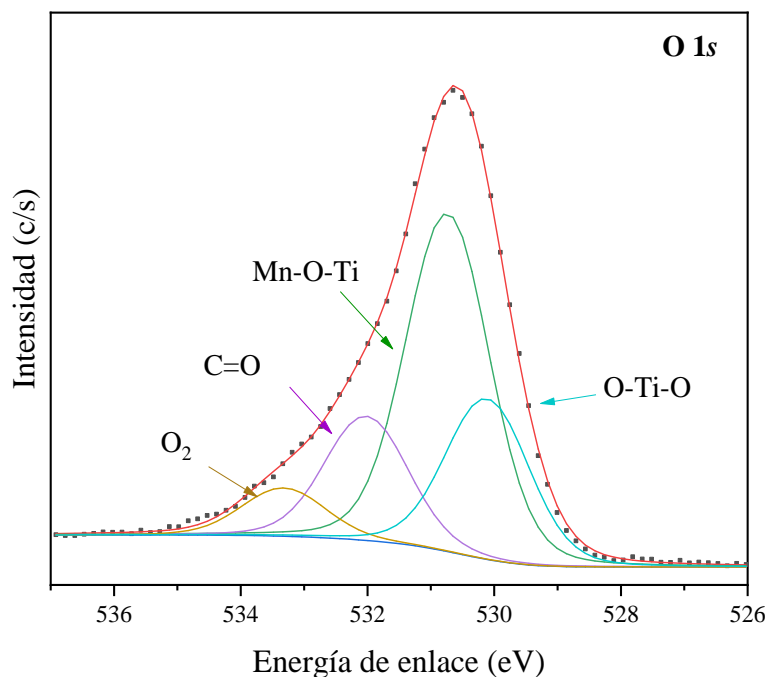


Figura 4.19. Espectro de alta resolución de O 1s del MnTiO_3 con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas

La Tabla 4.8 presenta un resumen de las energías de enlace reportadas para el nivel profundo O 1s para la muestra de MnTiO_3 (1:0.6). Además, estas energía se comparan con los valores reportados en literatura. Las energías de enlace reportadas por Guo *et al.*, en 531.5 eV para el enlace Mn-Ti-O y 529.8 eV para Ti-O-Ti son muy cercanas a las obtenidas para las muestras de MnTiO_3 calcinadas a 950 °C.

Tabla 4.8. Energías de enlace obtenidas para el nivel profundo O 1s del MnTiO_3 (1:0.6).

Energía de enlace obtenida (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Enlace	Referencia
530.1	529.8	O-Ti-O	(Guo <i>et al.</i> , 2015)
531.1	531.5	Mn-O-Ti	(Guo <i>et al.</i> , 2015)
532.1	532.4	C=O	(Rojas <i>et al.</i> , 2016)
533.3	533.4	O ₂	(Cao <i>et al.</i> , 2016)

La Figura 4.20 presenta el espectro de alta resolución del C 1s para los polvos de MnTiO_3 (1:0.6) calcinados a 950°C por 5 horas. Es posible observar cuatro singletes correspondientes a los

enlaces C-C (~ 284.8 eV), C-O (285.8 eV), C-O-C (~287 eV) y C=O (~ 288 eV), los cuales son atribuidos a señales de contaminación superficial.

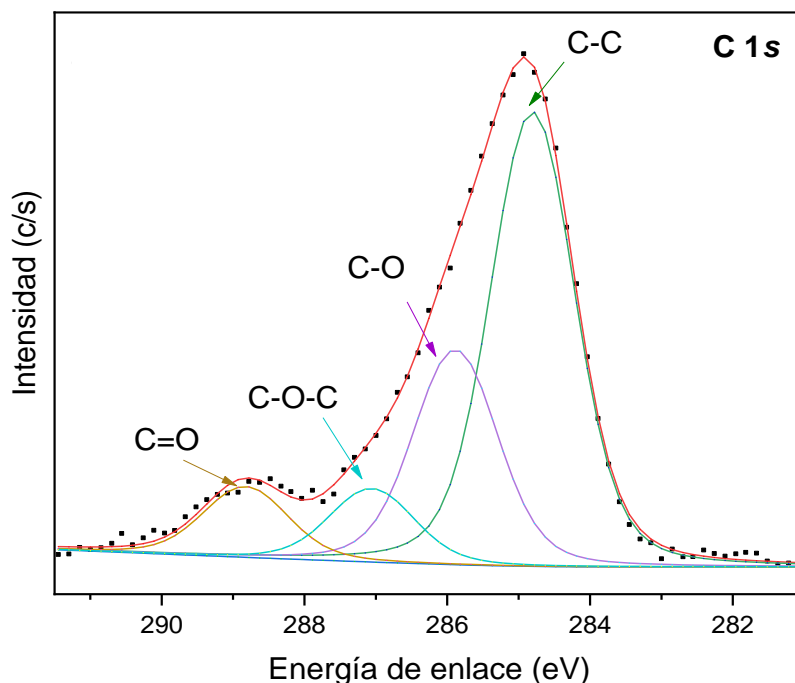


Figura 4.20. Espectro de alta resolución de C 1s para los polvos de MnTiO₃ con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C/5 horas

En la Tabla 4.9 se presentan las energías de enlace reportadas para el nivel profundo C 1s y las energías de enlace obtenidas en este estudio para la muestra de MnTiO₃ (1:0.6).

Tabla 4.9. Energías de enlace obtenidas para el nivel profundo C 1s del MnTiO₃ (1:0.6).

Energía obtenida (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Enlace	Referencia
284.8	284.0 - 285.2	C-C	(Greczynski y Hultman, 2017)
285.8	285.8	C-O	(Greczynski y Hultman, 2017)
287.0	286.8 – 287.3	C-O-C	(Chen <i>et al.</i> , 2014)
288.8	288.6	C=O	(Krumdieck <i>et al.</i> , 2019)

La Tabla 4.10 presenta los porcentajes atómicos para los polvos de MnTiO₃ (1:0.6) calcinados a 950 °C/ 5 horas. Los porcentajes se calcularon empleando la intensidad de fotoemisión de los picos ajustados en cada espectro de acuerdo con la ecuación 4.2, donde I_i es la intensidad de fotoemisión de cada pico y F_{sf} es el factor de sensibilidad relativa de Scofield. Los valores de

sensibilidad empleados para el Mn, Ti, O y C son 13.91, 7.9, 2.93 y 1, respectivamente (Moulder *et al.*, 1992).

$$I_i = \frac{\frac{I_i}{F_{sf}}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{F_{sfi}}} \quad (4.2)$$

Se obtuvo un porcentaje de C del 27% el cual es asociado a contaminación superficial, dado que no se presenta ningún modo asociado a carbono en el análisis por FTIR. Se determinaron las relaciones Mn/Ti y O/Ti con el fin de evaluar la composición de los polvos obtenidos. En el caso de la relación O/Ti, solo se consideró la intensidad del pico del O 1s ubicado a 531.1 eV relacionado con el enlace Mn-Ti-O característico del MnTiO₃. Se obtuvo un valor de 1.0 para la razón Mn/Ti. Sin embargo, la razón O/Ti mostró una deficiencia de oxígeno con un valor de 2.5. Esto se relaciona con la presencia de vacancias de oxígeno en el MnTiO₃ debido a la formación de TiO₂ en la muestra de 950 °C.

Tabla 4.10. Porcentajes atómicos y relaciones estequiométricas obtenidas para los polvos de MnTiO₃ (1:0.6) calcinados a 950 °C/ 5 horas.

Muestra	Porcentaje atómico					
	Mn 2p	Ti 2p	O 1s de MnTiO ₃	C 1s	Mn/Ti	O/Ti
950 °C	10%	10%	25%	27%	1.0	2.5

4.5. Ensayos fotocatalíticos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los ensayos fotocatalíticos para la degradación de azul de metileno. Los ensayos de degradación se realizaron empleando los polvos sintetizados en el experimento 4 (MnTiO₃ sintetizado a 950 °C/ 5 horas), donde se varió la proporción MnO: TTIP en 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6.

4.5.1. Curva de calibración de azul de metileno

Al iniciar con los ensayos fotocatalíticos se realizó la curva de calibración del colorante orgánico a utilizar (azul de metileno) con el fin de determinar el intervalo donde la concentración se comporta de forma lineal (directamente proporcional a la absorbancia). Esto con el fin de correlacionar la concentración final en cada ensayo de fotodegradación. En la Figura 4.21 se muestra la curva de calibración, la cual se realizó tomando concentraciones desde 0.1 ppm hasta 50 ppm y donde se encontró que el intervalo con comportamiento lineal es de 0.1 ppm hasta 16 ppm. El ajuste lineal arrojó un coeficiente de determinación de 0.99, garantizando un correcto ajuste y la ecuación de la recta obtenida fue $A = 0.17701C + 0.03569$, donde A es la absorbancia

de la muestra y C la concentración de la muestra en ppm. De acuerdo con los resultados obtenidos, se optó por utilizar una concentración inicial de 10 ppm para los ensayos fotocatalíticos. Con el valor de la concentración estándar ya establecido, se realizaron pruebas de los ensayos fotocatalíticos variando el tipo de luz (visible y ultravioleta). Sin embargo, se observó una mejor fotodegradación en el ensayo con luz UV, razón por la cual se decidió continuar la experimentación con la lámpara UV. Esto resulta acorde con el ancho de banda prohibido óptico de 3.18 eV reportado en literatura para el MnTiO_3 (M. Enhessari *et al.*, 2012).

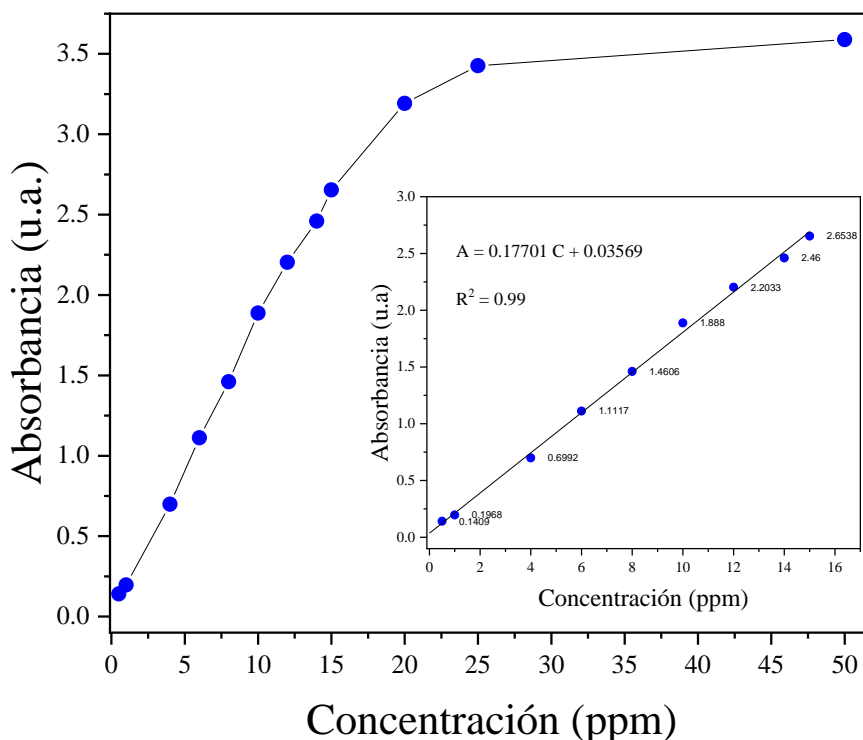


Figura 4.21. Curva de calibración de azul de metileno.

4.5.2. Fotodegradación de azul de metileno

Los ensayos de fotodegradación del colorante azul de metileno se realizaron utilizando como fotocatalizadores los polvos de MnTiO_3 etiquetados como 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6 (MnO: TTIP). Los procesos de fotodegradación involucran la formación de radicales oxidantes a partir de los pares e^-/h^+ generados por el semiconductor. El estudio de los portadores de carga brinda información acerca del mecanismo de producción de las especies activas que participan en la fotodegradación del contaminante orgánico. Reportes muestran que la generación de las especies activas puede ser evaluado mediante agentes de sacrificio. Con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de los polvos de MnTiO_3 , se realizaron ensayos en ausencia y presencia de luz. En oscuro, se lleva a cabo el proceso de equilibrio de adsorción-desorción del colorante. Además, se llevaron a cabo ensayos con y sin 1-propanol como agente de sacrificio. Para esto, se agregaron 10 mL de esta sustancia a la solución previamente descrita en la metodología para las pruebas fotocatalíticas (Sección 3.3).

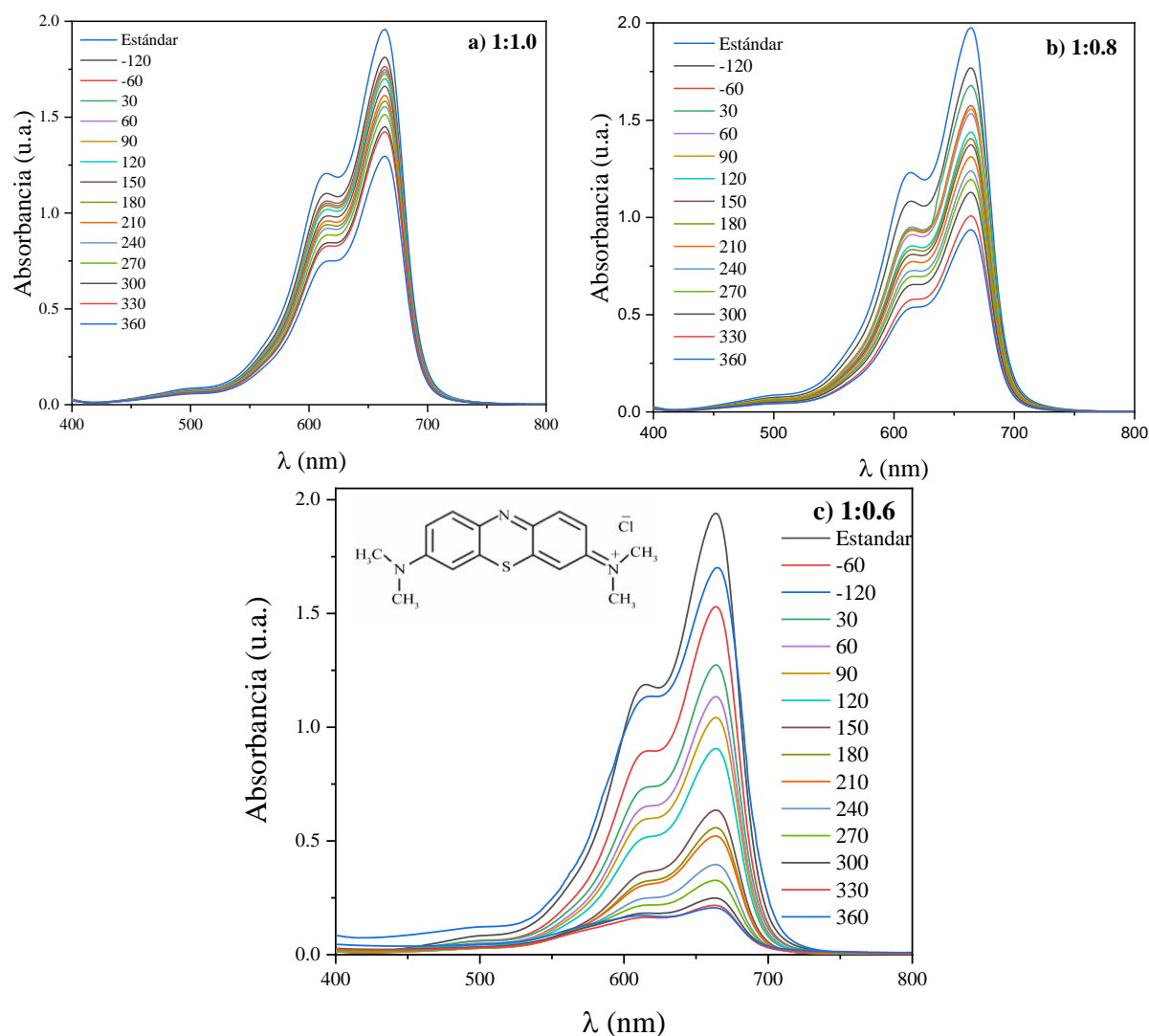


Figura 4.22. Espectros de absorbancia en función del tiempo para la fotodegradación de azul de metileno empleando los fotocatalizadores con proporción MnO: TTIP a) 1:1.0 b) 1:0.8 y c) 1:0.6.

Las Figura 4.22 muestra las gráficas de absorbancia en función de la longitud de onda para diferentes tiempos de reacción, utilizando como catalizador los polvos de MnTiO₃ con proporción 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6 (MnO: TTIP) calcinados a 950 °C / 5 horas. Para todos los ensayos se observó una disminución en la absorbancia del pico característico del azul de metileno ubicado en 664 nm con el incremento del tiempo de degradación. La disminución en la cantidad de TTIP utilizada en la síntesis de los polvos de MnTiO₃, tuvo un efecto en interesante en la concentración final de la solución de azul de metileno, ya que fue más eficiente fotocatalíticamente en la muestra de 1:0.6. Note que, no se observó un desplazamiento en la longitud de onda del pico de 664 nm, lo que indica que la degradación fotocatalítica sucede debido a un ataque directo a los anillos aromáticos del azul de metileno y no involucra la formación de moléculas intermediarias (Hernández Uresti, 2012).

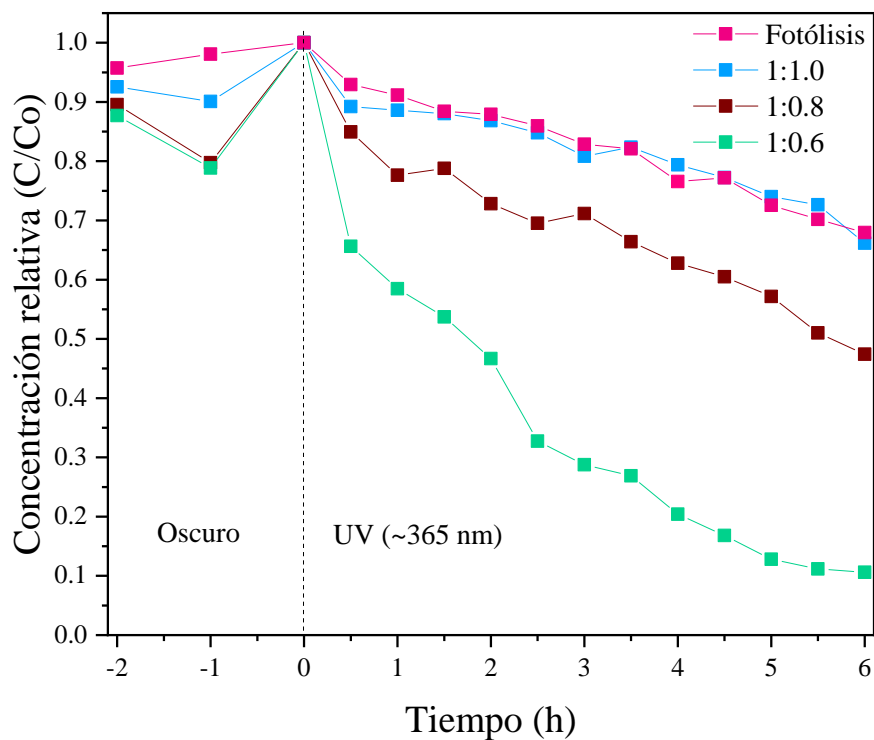
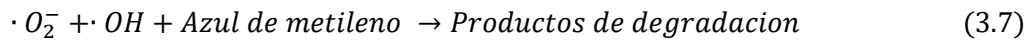
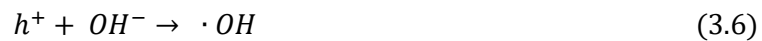
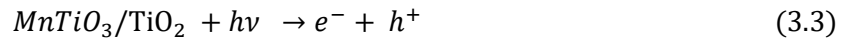


Figura 4.23. Ensayos de fotodegradación de azul de metileno por 6 horas bajo irradiación de luz UV para los polvos de MnTiO_3 con proporción 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6 (MnO: TTIP).

En la Figura 4.23 se muestran los ensayos de degradación de azul de metileno para las muestras con proporción MnO: TTIP de 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6, respectivamente. Para todas las muestras, se observa que después de dos horas en oscuro, el catalizador adsorbe alrededor del 10% de la concentración del colorante. Con la finalidad de evaluar si la longitud de onda influye en la degradación del azul de metileno, se realizaron ensayos en ausencia del catalizador (fotólisis). La fotólisis evidenció que un 32 % de la concentración de azul de metileno fue disminuida por efecto de la luz después de 6 horas. Esto se relaciona con la fotosensibilidad del azul de metileno en presencia de luz UV. Por otro lado, los ensayos fotocatalíticos en luz UV muestran una relación directa entre el contenido de MnTiO_3 en fase pirofanita y el porcentaje de degradación. En el ensayo realizado para la muestra que tiene una proporción MnO: TTIP de 1:1.0 (73% de MnTiO_3) se alcanzó un porcentaje de degradación del 34%, bastante cercano al obtenido desde la fotólisis. Eso indica que esta muestra presenta una baja actividad fotocatalítica. Cuando la proporción MnO: TTIP fue de 1:0.8 (81% de MnTiO_3) se observó un mayor porcentaje de degradación de ~ 53% luego de 6 horas en presencia de luz UV. Finalmente, para la muestra 1:0.6, que tiene un porcentaje de fase de MnTiO_3 del 85%, se alcanzó la mayor eficiencia fotocatalítica (89%) para la degradación de azul de metileno. Autores como Sivakumar *et al.*, sugieren que los compósitos $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$ alcanzan una mayor actividad fotocatalítica, debido a la sinergia que pueden tener para la separación de los portadores de carga (Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013).

Las ecuaciones 3.3 - 3.7 proponen las reacciones de óxido-reducción en la fotodegradación utilizando $MnTiO_3/TiO_2$ como catalizador. Al momento en que el $MnTiO_3/TiO_2$ entra en contacto con los fotones provenientes de la luz UV, los electrones de la banda de valencia se excitan y saltan a la banda de conducción, generando huecos en la banda de valencia. Posteriormente, los electrones reaccionan con el oxígeno diatómico presente en el ambiente para generar radicales superóxidos (potencial redox= -2.4 V). Por otro lado, los huecos reaccionan con la molécula del agua para producir iones hidrógeno y radicales hidroxilos (potencial redox= 2.8 V). Los radicales superóxido e hidroxilo se consideran compuestos altamente oxidantes encargados de participar activamente en los procesos de fotodegradación (Absalan *et al.*, 2017).



De acuerdo con lo obtenido en el análisis por espectroscopía UV-Vis, todas las muestras tienen una amplia absorción en la región UV-Visible. Por esta razón, se evaluó su desempeño fotocatalítico también en presencia luz visible. En la Figura 4.24 se muestran los ensayos de fotodegradación en luz UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) y luz visible para la muestra con proporción 1:0.6 (MnO: TTIP). Con estos ensayos, utilizando la muestra 1.0:0.6 (con un 84.7% de $MnTiO_3$), se demuestra que la mejor eficiencia fotocatalítica se obtiene cuando se utiliza luz UV (89 % de degradación) en vez de luz visible (39 % de degradación). Este resultado concuerda con el hecho de que el ancho de banda prohibida del $MnTiO_3$ está en la región ultravioleta. De acuerdo a la literatura, los valores de ancho de banda prohibida para el $MnTiO_3$ están cercano a 3.2 eV. Por otro lado, la presencia de un agente de sacrificio (1-propanol) mostró una disminución notoria en la actividad fotocatalítica, alcanzando un porcentaje de fotodegradación de 51%. Esto se atribuye a que el 1-propanol es un agente encargado de capturar los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) encargados de la actividad fotocatalítica, lo que inhibe el desempeño fotocatalítico del $MnTiO_3$ (Li *et al.*, 2017; Feng *et al.*, 2021). Por lo que, es importante mencionar que con esta prueba se demuestra que los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) son las principales especies que participan en la degradación del azul de metileno.

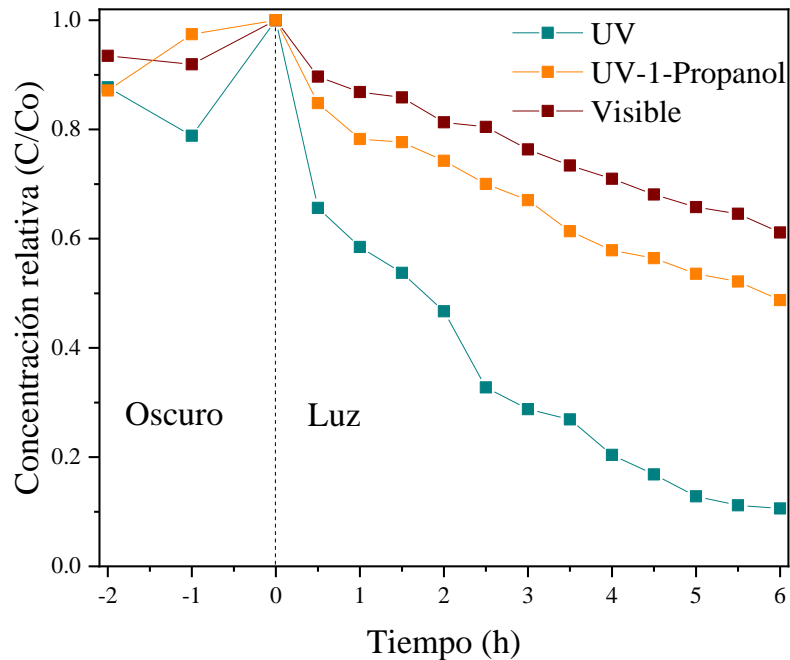


Figura 4.24. Ensayos de degradación fotocatalítica de azul de metileno empleando a) luz UV, b) luz UV-1- Propanol y c) luz visible.

La Figura 4.25 muestra el mecanismo propuesto para la fotodegradación del azul de metileno utilizando la muestra 1:0.6 ($\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$). De acuerdo con Leung *et al.*, el TiO_2 en su fase rutilo presenta un ancho de banda prohibido de 3.0 eV, mientras que sus bandas de valencia y de conducción están ubicadas a 2.91 V y -0.09 V vs electrodo reversible de hidrógeno (RHE), respectivamente (Leung *et al.*, 2010). Para el caso del MnTiO_3 , el valor de ancho de banda prohibido es de 3.4 eV, mientras que la posición de la banda de valencia está ubicada en ~ 4.8 V vs RHE (Koop-Santa *et al.*, 2021). Por lo que la posición de la banda de conducción resulta de sumar el valor del ancho de banda prohibido a la posición de la banda de valencia. El arreglo de la posición de bandas corresponde a un mecanismo donde la transferencia de electrones se lleva a cabo de manera escalonada. Las bandas de valencia del TiO_2 y MnTiO_3 son más positivas que los potenciales necesarios para oxidar el H_2O , por ende, estas superan el potencial necesario para producir radicales $\cdot\text{OH}$ en la superficie del fotocatalizador. Sin embargo, la banda de conducción del MnTiO_3 no es apta para generar los radicales superóxidos $\cdot\text{O}_2^-$ en la superficie, ya que el valor de la banda de conducción está por debajo del potencial necesario para su generación. A su vez, la posición de la banda de conducción del TiO_2 es más negativo que el potencial necesario para generar las especies superóxido O_2^- . Por lo que, el mecanismo involucrado en la fotodegradación del azul de metileno puede ser el siguiente. La irradiación del fotocatalizador con luz UV ($h\nu = 3.4$ eV) promueve los electrones de las bandas de valencia hacia las bandas de conducción del MnTiO_3 y TiO_2 , respectivamente. Debido a la posición en la cual se ubican las bandas, el mecanismo fotocatalítico puede ser explicado a través de considerar un esquema-Z. En este caso, los electrones de la banda de conducción del MnTiO_3 caen a la banda de valencia del TiO_2 , ocurriendo una recombinación de portadores. Esto lleva a que las reacciones de oxidación y reducción fotocatalítica se lleven a cabo en las bandas de valencia y de conducción

del MnTiO_3 y TiO_2 , respectivamente. Por lo que, los electrones de la banda de conducción del TiO_2 generan los radicales $\cdot\text{O}_2^-$, mientras que los huecos de la banda de valencia del MnTiO_3 generarán los radicales $\cdot\text{OH}$, dando como resultado la degradación del azul de metileno. Cabe destacar que las especies $\cdot\text{OH}$ son las especies activas principales en la degradación de azul de metileno. Esto se evidenció en la Figura 4.24, donde al emplear 1-propanol como agente de captura de $\cdot\text{OH}$, se observó una drástica disminución en la actividad fotocatalítica.

Esto permite la separación espacial de los h^+ y e^- , evitando su recombinación y mejorando la actividad fotocatalítica (Low *et al.*, 2017). Las bandas de valencia del TiO_2 y MnTiO_3 son adecuadas para oxidar el H_2O y producir radicales $\cdot\text{OH}$. Por otro lado, la banda de conducción del MnTiO_3 no es apta para reducir el O_2 presente en la atmósfera y generar radicales $\cdot\text{O}_2^-$, ya que su valor de potencial es mayor al potencial del $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$, por lo que los electrones generados se recombinarían con los huecos de la banda del TiO_2 . Finalmente, los electrones del TiO_2 generan los radicales $\cdot\text{O}_2^-$ y junto con los radicales $\cdot\text{OH}$ generados en la banda del MnTiO_3 serían los encargados de degradar el azul de metileno. Para el caso de esta heterounión $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$ los huecos son la especie activa principal en la degradación de azul de metileno. Esto se evidenció al emplear 1-propanol como agente de captura de $\cdot\text{OH}$, donde se observó una drástica disminución en la actividad fotocatalítica.

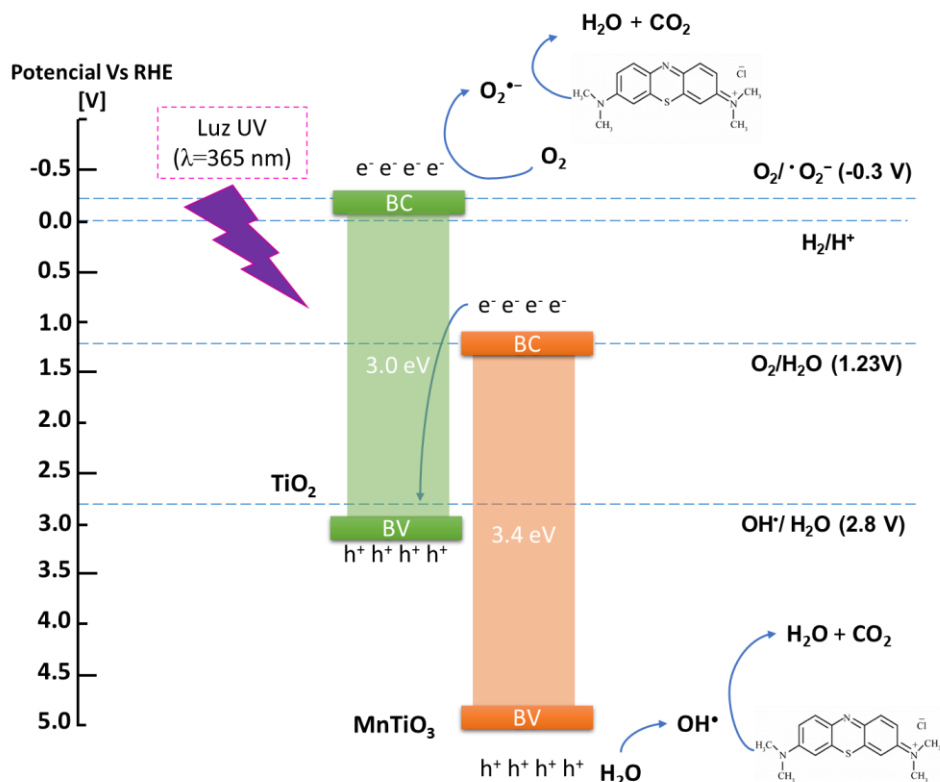


Figura 4.25. Mecanismo de degradación para azul de metileno (MB) empleando polvos de $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$.

La Tabla 4.11 presenta un resumen comparativo de la actividad fotocatalítica del MnTiO_3 con algunos valores reportados en literatura. Algunos autores han estudiado el efecto del TiO_2 como

fase secundaria del MnTiO_3 en los ensayos de fotodegradación de colorantes orgánicos. Alkaykh *et al.*, sinterizaron polvos de MnTiO_3 por el método de sol-gel a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, obteniendo como resultado la fase del MnTiO_3 y una combinación de fases $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$. Ellos realizaron ensayos en presencia de luz visible por 240 min (4 horas), y obtuvieron porcentajes de degradación del 75% para $\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$ y 70% para el MnTiO_3 . En el presente estudio, se obtuvo un porcentaje de degradación del 79.6% después de 4 horas para la muestra 1:0.6 ($\text{MnTiO}_3/\text{TiO}_2$; 84.7%: 15.3%). El mejor desempeño fotocatalítico obtenido para la muestra 1:0.6 en comparación con los valores obtenidos por Alkaykh *et al.*, puede ser atribuido a la mayor cristalinidad del MnTiO_3 (con un tamaño de cristalito de 58 nm en comparación con los 29.2 y 35.5 nm reportados por el autor) y al tipo de luz utilizada, ya que radiación UV promueve la excitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción para el MnTiO_3 (Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020). Por otro lado, Sivakumar *et al.*, sintetizaron MnTiO_3 y un compósito con un 3% en peso de MnTiO_3 y un 97% de TiO_2 por el método de sol-gel. Los polvos fueron calcinándolos a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. En este trabajo, los autores realizaron ensayos fotocatalíticos bajo irradiación de luz UV durante 60 minutos, y obtuvieron porcentajes de degradación del 33% para el MnTiO_3 puro y el 68% para el compósito $\text{MnTiO}_3:\text{TiO}_2$. Comparativamente con este trabajo, después de 60 min se observó un comportamiento similar a la muestra 1:0.6, con presentando un porcentaje de degradación del 41% a 60 minutos.

La actividad fotocatalítica del MnTiO_3 sin fases secundarias ha sido estudiada por varios autores. Absalan *et al.*, sintetizaron MnTiO_3 por el método de sol-gel y evaluaron su actividad fotocatalítica empleando ácido salicílico en presencia de luz UV por 120 minutos. Ellos obtuvieron un porcentaje de degradación del 52%. A pesar de que el contaminante es distinto, se obtuvo una eficiencia fotocatalítica similar al obtenido durante a 2 horas para la muestra 1:0.6 (degradación del 53.3%). Es importante resaltar que a pesar de que el MnTiO_3 obtenido por Absalan *et al.*, tiene un área superficial de $114.3\text{ m}^2/\text{g}$, la actividad fotocatalítica fue similar (Absalan *et al.*, 2017). Por otro lado, Kitchamsetti *et al.*, sintetizaron MnTiO_3 por el método de hidrotermal y realizaron ensayos de fotodegradación empleando azul de metileno en presencia de luz visible por un tiempo de 180 min (1.5 horas). Ellos alcanzaron un 89.7% en la degradación, superior en un 18.5% al obtenido para la muestra con proporción 1:0.6 del presente trabajo (71.2%). Esto se atribuye al área superficial de $64.6\text{ m}^2/\text{g}$ obtenida para los polvos de Kitchamsetti *et al.*, la cual favorece la interacción superficial del catalizador y la molécula mejorando la actividad fotocatalítica (Kitchamsetti *et al.*, 2021). Además, Li *et al.*, evaluaron la fotodegradación de azul metileno empleando MnTiO_3 y una heterounión de 50% en peso de g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-MnTiO}_3$. Los ensayos los realizaron en luz visible por 120 minutos (2 horas) y obtuvieron porcentajes del 14.5% y 89.8% para el MnTiO_3 puro y la heterounión, respectivamente. En el presente trabajo se obtienen valores de 53.8% para la muestra con proporción 1:0.6. Es bien sabido que el g- C_3N_4 presenta una excelente actividad fotocatalítica, por lo que el mayor porcentaje de degradación obtenido para la heterounión de Li *et al.*, se debe principalmente a la forma en la cual se transfieren los portadores de carga en la heterounión g- $\text{C}_3\text{N}_4\text{-MnTiO}_3$, así como a su área superficial de $84\text{ m}^2/\text{g}$. Un valor alto en el área superficial, comparativamente mayor al área reportada para el óxido de titanio P25 $45.7\text{ m}^2/\text{g}$, puede ser propia de materiales con mesoporos, lo que favorece a una mayor cantidad

de sitios activos que incrementan la actividad fotocatalítica en la superficie del catalizador (Li *et al.*, 2017). Dong *et al.*, sintetizaron por el método hidrotermal polvos de MnTiO₃ puro y MnTiO₃ dopado con F. El flúor es un elemento altamente electronegativo con un potencial redox de 3.03 V, convirtiéndolo en un compuesto altamente oxidante que mejora ampliamente la actividad fotocatalítica. Los porcentajes de fotodegradación luego de 240 minutos (4 horas) bajo irradiación visible para el MnTiO₃ puro y el MnTiO₃ dopado con F son 64% y 90%, respectivamente. En el presente trabajo se logran porcentajes de degradación a 4 horas de 79.6% para la muestra con proporción (1:0.6). Es posible observar que la muestra obtenida en este trabajo con un menor porcentaje de TiO₂ supera el porcentaje obtenido por Dong *et al.*, a los 240 minutos debido al aporte del 15% de TiO₂ presente en el compósito obtenido. Sin embargo, el MnTiO₃ dopado posee una mayor actividad fotocatalítica ya que el flúor evita la recombinación al atrapar los electrones fotogenerados (Dong *et al.*, 2013).

Tabla 4.11. Comparación de la actividad fotocatalítica del MnTiO₃ reportadas en literatura con este trabajo de investigación.

Material	Método	D (nm)	Luz Tiempo (min)	Foto-degradación	Colorante	REF
MnTiO ₃ :TiO ₂ (84.7%:15.3%)	Coprecipitación	57.2	UV 180	71.3%	Azul de metileno	Este trabajo
MnTiO ₃	Sol-gel	12.2	UV 120	52	Ácido salicílico	(Absalan <i>et al.</i> , 2017)
MnTiO ₃				70		(Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattlee, 2020)
MnTiO ₃ /TiO ₂	Sol-gel	35.5	Vis 240	75	Azul de metileno	(Li <i>et al.</i> , 2017)
MnTiO ₃ g-C ₃ N ₄ /MnTiO ₃	Hidrotermal		Vis 120	14.5 89.8	Azul de metileno	(Sivakumar, Selvaraj y Rama
MnTiO ₃ /TiO ₂	Sol-gel	42.4	UV 60	33 68	Azul reactivo 4	

					samy, 2013)
MnTiO ₃			64		
MnTiO ₃ dopado con flúor	Hidrotermal	Vis 240	90	Rodamina B	(Dong <i>et al.</i> , 2013)
MnTiO ₃	Hidrotermal	Vis 180	89.7	Azul de metileno	(Kitch amset ti <i>et al.</i> , 2021)

El tamaño de cristalito (D) obtenido en el presente trabajo para la muestra con una relación de MnTiO₃: TiO₂ de 84.7%:15.3% es de 57.2 nm, mayor a los reportados en literatura para fotocatalizadores compuestos de MnTiO₃. Este parámetro puede indicar el mayor desempeño obtenido para el material del presente trabajo en comparación con lo reportado por Alkaykh et al., (2020). Además, es importante destacar que la actividad fotocatalítica de la muestra 1:0.6 para la degradación de azul de metileno se obtuvo sin necesidad de agentes de sacrificio ni la incorporación de dopantes con elementos altamente electronegativos o metales que favorezcan la actividad fotocatalítica. Con el fin de determinar la velocidad de reacción se empleó el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood de pseudo primer orden descrito en la ecuación 4.8, donde k es la constante cinética, C_0 es la concentración inicial de la solución por fotodegradar, t es el tiempo de reacción y C es la concentración remanente del colorante luego del tiempo de reacción (Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013).

$$- \ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (4.8)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (4.9)$$

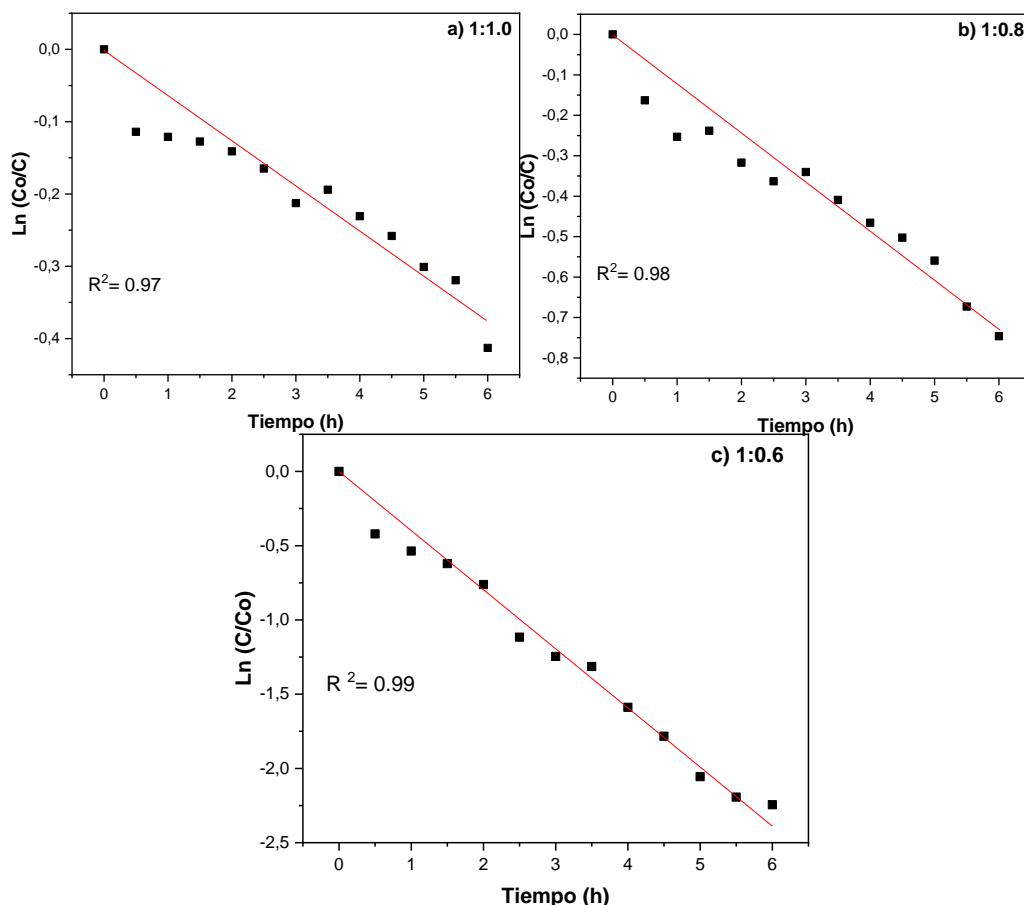


Figura 4.26. Ajustes cinéticos de primer orden para la actividad fotocatalítica del $MnTiO_3$ a) 1:1.0, b) 1:0.8, y c) 1:0.6.

La Figura 4.26 muestra el ajuste cinético que se realizó para las muestras de $MnTiO_3$ con proporción 1:1.0, 1:0.8 y 1:0.6, considerando un modelo cinético de pseudo primer orden. Se observó un coeficiente de determinación (R^2) mayor a 0.97 para todos los ajustes, indicando la confiabilidad de este.

Los parámetros cinéticos como la constante cinética (k) y el tiempo de vida medio ($t_{1/2}$) son variables fundamentales para comprender el proceso de la fotodegradación de contaminantes orgánicos. Estos parámetros fueron calculados a partir de las ecuaciones 3.8 y 3.9 y se presentan en la Tabla 4.12. Se observó una constante cinética mayor para la muestra con proporción MnO: TTIP de 1:0.6 con un valor de 0.40 h^{-1} , en comparación con las muestras de 1:1.0 y 1:0.8 que mostraron valores de 0.06 h^{-1} y 0.12 h^{-1} , respectivamente. Esto es acorde a lo observado en la concentración en función del tiempo, donde se evidencio una mayor velocidad de reacción para esta muestra. Para los polvos con proporción MnO: TTIP de (1:0.6) (85% de $MnTiO_3$) calcinados a $950 \text{ }^\circ\text{C} / 5$ horas se obtuvo una constante cinética de 0.0066 min^{-1} . Autores como Alkaykh *et al.*, y Sivakumar *et al.*, obtuvieron ajustes cinéticos de pseudo-primer orden para sus ensayos de fotodegradación después de un tiempo de reacción de 300 min con constantes cinéticas de 0.0052 min^{-1} y 0.009 min^{-1} para el $MnTiO_3$, mientras que para el $MnTiO_3/TiO_2$ obtuvieron valores de 0.0059 min^{-1} y 0.015 min^{-1} , respectivamente. Los valores reportados en literatura presentan

gran similitud con la constante cinética obtenida en este trabajo (Sivakumar, Selvaraj y Ramasamy, 2013; Alkaykh, Mbarek y Ali-Shattle, 2020). Por otro lado, el tiempo de vida medio es el tiempo requerido para degradar la mitad de la concentración de la molécula orgánica (Sadik *et al.*, 2019). Se observó una disminución en el tiempo de vida medio en función de la proporción MnO: TTIP, obteniendo un 50% de degradación a un tiempo de 105 minutos para la muestra 1:0.6, lo que indica una mayor velocidad de reacción para esta muestra.

Tabla 4.12. Parámetros cinéticos para la degradación de azul de metileno.

Muestra (MnO: TTIP)	Porcentaje de degradación (%)	Constante cinética k (min ⁻¹)	Tiempo de vida medio t _{1/2} (min)
1:1.0	34	0.0010	693.1
1:0.8	53	0.0020	346.6
1:0.6	89	0.0066	105.0

5. Conclusiones

En este trabajo de tesis, se sintetizaron polvos de MnTiO_3 utilizando el método de coprecipitación. Se realizó un estudio sistemático de las rutas de síntesis para la obtención de MnTiO_3 , variando la temperatura, la rampa y tiempo de calcinación, así como la proporción de los precursores para la síntesis de MnTiO_3 . Al variar la temperatura de calcinación desde 750 °C hasta 1000 °C, se observó mediante XRD que la formación de la fase pirofanita del MnTiO_3 ocurrió a partir de 950 °C. A temperaturas inferiores solo se observó la formación de Mn_2O_3 en su fase bixbyita-O y TiO_2 en su fase rutilo. El aumento de la temperatura evidenció cambios en la morfología de los óxidos binarios hasta 950 °C, donde se formó la fase pirofanita. El análisis de espectroscopía UV-Visible mostró una amplia absorción de luz en el intervalo de 200 a 800 nm. Sin embargo, por encima de 950 °C se observa un borde de absorción en 750 nm relacionado con transiciones electrónicas del sitio octaedral Mn^{2+} . La espectroscopía infrarroja (FTIR) evidenció los grupos funcionales característicos del MnTiO_3 cuando la temperatura fue 950 °C. Por otro lado, al evaluar el efecto de la rampa de calentamiento (2 °C/min y 10 °C/min) no se observaron cambios significativos en la cristalinidad y morfología del MnTiO_3 . Al estudiar la influencia del tiempo de calcinación, se observó una disminución de la fase rutilo, ya que, al aumentar el tiempo de calcinación de 3, 5 y 6 horas se obtuvo un 65.4 %, un 72.8 % y un 75.8 % de la fase pirofanita del MnTiO_3 , respectivamente. Las micrografías SEM permitieron evidenciar un cambio en la morfología al aumentar el tiempo de calcinación. En espectroscopía UV-Vis y espectroscopía FT-IR no se observaron cambios significativos. En este caso, todas las muestras presentan una absorción de luz en todo el intervalo UV-Vis, así como los modos vibracionales característicos del MnTiO_3 . Al evaluar el efecto de la proporción en peso de los precursores MnO : TTIP (1.2:1.0, 1.1:1.0, 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6, 1.0:0.4), se observó que las muestras con una proporción de 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6 (MnO : TTIP) presentan una combinación de fases MnTiO_3 - TiO_2 con porcentajes 73%-27%, 81%-19% y 85%-15%, respectivamente. Esto indica que, al disminuir la concentración de TTIP hasta 0.6 en peso la cantidad de TiO_2 se reduce. Para todas las muestras se observó una morfología irregular con crecimiento en terrazas y una fuerte absorción de luz en toda la región UV-Vis. A partir de FT-IR, se observó que el modo vibracional del enlace Mn-O-Ti a 516 cm^{-1} se obtuvo con mayor intensidad para la proporción 1.0:0.6. El análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS) permitió estudiar los elementos y los enlaces químicos presentes en la superficie del polvo de MnTiO_3 . La actividad fotocatalítica de los polvos de MnTiO_3 se evaluó a partir de ensayos para la degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz UV utilizando las muestras 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6 (MnO : TTIP). Estas pruebas evidenciaron que los porcentajes de degradación fueron del 34%, 53%, y 89% para las muestras 1.0:1.0, 1.0:0.8, 1.0:0.6 (MnO : TTIP), respectivamente. Esto indica que una menor cantidad de TiO_2 favorece una mayor actividad fotocatalítica para la degradación de azul de metileno. Además, se realizaron pruebas fotocatalíticas con luz visible, resultando en una baja actividad fotocatalítica. Las pruebas con un agente de sacrificio (1-propanol) mostraron que las principales especies encargadas de llevar a cabo la degradación de la molécula orgánica son los radicales hidroxilos. Un mecanismo de degradación fue propuesto a partir del diagrama de bandas de energía del MnTiO_3 y el TiO_2 .

Trabajo a Futuro

- Estudiar el uso otros precursores de Mn y Ti como sales de manganeso (MnCl , $\text{Mn}(\text{O}_3)_2$ entre otras) u oxido de titanio (TiO_2) con el fin de determinar su influencia en la formación del MnTiO_3 puro por el método de coprecipitación y sus propiedades fisicoquímicas.
- Determinar el efecto de la temperatura y tiempo de calcinación por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en la formación del MnTiO_3 .
- Investigar las propiedades electroquímicas del MnTiO_3 y $\text{MnTiO}_3:\text{TiO}_2$ con el fin de evaluar su actividad fotocatalítica.
- Estudiar el desempeño fotocatalítico del MnTiO_3 en la fotodegradación de diferentes moléculas orgánicas o medicamentos.

Participación en congresos

- M. J. Junco-Rodríguez, O. Ceballos-Sánchez, H. Guillén-Bonilla, Víctor Rangel-Cobián, A. Sánchez-Martínez, “*Synthesis of MnTiO₃ powder by coprecipitation method*”, XIII International conference on surfaces, materials, and vacuum, Monterrey, NL, octubre 2020, Sesión de poster.
- M. J. Junco-Rodríguez, O. Ceballos-Sánchez, H. Guillén-Bonilla, Víctor Rangel-Cobián, A. Sánchez-Martínez, “*Síntesis y caracterización de MnTiO₃ por el método de coprecipitación*”, 4° Simposio en ciencia e ingeniería de materiales, Guadalajara, Jal, octubre 2020, Sesión de poster.

Referencias

- Absalan, Y. *et al.* (2017) "Novel synthesis method for photo-catalytic system based on some 3d-metal titanates", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(23), pp. 18207–18219. doi: 10.1007/s10854-017-7769-6.
- Acharya, T. y Choudhary, R. N. P. (2015) "Dielectric behavior of manganese titanate in the paraelectric phase", *Applied Physics A*, 121(2), pp. 707–714. doi: 10.1007/s00339-015-9463-y.
- Aimi, A. *et al.* (2011) "High-Pressure Synthesis and Correlation between Structure, Magnetic, and Dielectric Properties in LiNbO₃-Type MnMO₃ (M = Ti, Sn)", *Inorganic Chemistry*, 50(13), pp. 6392–6398. doi: 10.1021/ic201006q.
- Alammar, T. *et al.* (2015) "Low-temperature route to metal titanate perovskite nanoparticles for photocatalytic applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, pp. 20–28. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.010.
- Alibe, I. *et al.* (2018) "Effects of Calcination Holding Time on Properties of Wide Band Gap Willemite Semiconductor Nanoparticles by the Polymer Thermal Treatment Method", *Molecules*, 23(4), p. 873. doi: 10.3390/molecules23040873.
- Alkaykh, S., Mbarek, A. y Ali-Shattle, E. E. (2020) "Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation", *Heliyon*, 6(4), p. e03663. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03663.
- Anjana, P. S. y Sebastian, M. T. (2006) "Synthesis, characterization, and microwave dielectric properties of ATiO₃ (A = Co, Mn, Ni) ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 89(7), pp. 2114–2117. doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01004.x.
- Askeland, D. R. y Wright, W. J. (2016) *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Editado por I. T. Editores. Mexico.
- Bao, B. *et al.* (2017) "Insight into a high temperature selective oxidation of HP40 alloy under a H₂-H₂O environment", *RSC Advances*, 7(14), pp. 8589–8597. doi: 10.1039/C6RA25933B.
- Bohm, M. *et al.* (2002) "Thermal effect of glazing in driver's cab", *Institutet för jordbruks*.
- Calderón C., J. A. (2016) *Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto Ga_{1-x}MnxSb usado para aplicaciones en espintrónica*. Universidad Nacional de Colombia.
- Cao, Y. *et al.* (2016) "Effective detection of trace amount of explosive nitro-compounds by ZnO nanofibers with hollow structure", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 232, pp. 564–570. doi: 10.1016/j.snb.2016.04.012.
- Chakrabarti, S. *et al.* (2017) "Negative voltage modulated multi-level resistive switching by using a Cr/BaTiO_x/TiN structure and quantum conductance through evidence of H₂O₂ sensing mechanism", *Scientific Reports*, 7(1), p. 4735. doi: 10.1038/s41598-017-05059-9.
- Chen, L. *et al.* (2014) "Modifying graphite oxide nanostructures in various media by high-energy

irradiation”, *RSC Adv.*, 4(2), pp. 1025–1031. doi: 10.1039/C3RA46203J.

Chirstian, G. D., Dasgupta, P. K. y Schug, K. A. (2013) *Analytical chemistry*. 7ma edició. Wiley.
Chougala, L. S. *et al.* (2017) “A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells”, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9(4), pp. 04005-1-04005–6. doi: 10.21272/jnep.9(4).04005.

Deng, X. *et al.* (2012) “Electronic, magnetic and dielectric properties of multiferroic MnTiO₃”, *Journal of Materials Research*, 27(11), pp. 1421–1429. doi: 10.1557/jmr.2012.101.

Dewil, R. *et al.* (2017) “New perspectives for Advanced Oxidation Processes”, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 195, pp. 93–99. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.010.

Dong, W. *et al.* (2013) “Synthesis of F doping MnTiO₃ nanodiscs and their photocatalytic property under visible light”, *Materials Letters*, 98, pp. 265–268. doi: 10.1016/j.matlet.2013.02.056.

Enhessari, M. *et al.* (2012) “Synthesis, characterisation and optical properties of MnTiO₃ nanopowders”, *Journal of Experimental Nanoscience*, 7(3), pp. 327–335. doi: 10.1080/17458080.2010.529173.

Enhessari, M *et al.* (2012) “Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of MnTiO₃-Zeolite-Y Nanocomposites”, *Jns*, 2, pp. 119–125.

Farrera G., L. (2018) *Conductores, semiconductores y aislantes*. Disponible en: <https://www.rua.unam.mx/portal/recursos/ficha/19791/conductores-semiconductores-y-aislantes>.

Feng, K. *et al.* (2021) “Z-scheme CdSe/ZnSe heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622, p. 126633. doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126633.

Fujishima, A., Zhang, X. y Tryk, D. (2008) “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena”, *Surface Science Reports*, 63(12), pp. 515–582. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

Gable, K. (2013) *FTIR Spectroscopy*. Disponible en: <http://sites.science.oregonstate.edu/chemistry/courses/ch361-464/ch362/irinstrs.htm> (Consultado: el 23 de agosto de 2020).

Ghaemifar, S. *et al.* (2020) “Preparation and characterization of MnTiO₃, FeTiO₃, and CoTiO₃ nanoparticles and investigation various applications: a review”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(9), pp. 6511–6524. doi: 10.1007/s10854-020-03241-w.

Ginder-Vogel, M. y Sparks, D. L. (2010) “The Impacts of X-Ray Absorption Spectroscopy on Understanding Soil Processes and Reaction Mechanisms”, en Balwant, S. y Gräfe, M. (eds.) *Developments in Soil Science*. 34a ed, pp. 1–26. doi: 10.1016/S0166-2481(10)34001-3.

Greczynski, G. y Hultman, L. (2017) “C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material’s Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy”, *ChemPhysChem*, 18(12), pp. 1507–1512. doi: 10.1002/cphc.201700126.

Guiffard, B. y Troccaz, M. (1998) "Low temperature synthesis of stoichiometric and homogeneous lead zirconate titanate powder by oxalate and hydroxide coprecipitation", *Materials Research Bulletin*, 33(12), pp. 1759–1768. doi: 10.1016/S0025-5408(98)00189-5.

Guo, S. *et al.* (2015) "Porous ternary TiO₂/MnTiO₃@C hybrid microspheres as anode materials with enhanced electrochemical performances", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(47), pp. 23895–23904. doi: 10.1039/C5TA06437F.

Haque, A. *et al.* (2021) "Ambient pressure synthesis and magnetic properties of La[Cu_{3-x}Mn_x][Mn_{4-y}Ti_y]O₁₂ (x = 0 & 1; y = 0.5 & 1) quadruple perovskite", *Journal of Alloys and Compounds*, 875, p. 159984. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159984.

He, H. Y., Dong, W. X. y Zhang, G. H. (2010) "Photodegradation of aqueous methyl orange on MnTiO₃ powder at different initial pH", *Research on Chemical Intermediates*, 36(9), pp. 995–1001. doi: 10.1007/s11164-010-0213-7.

Hernández Uresti, D. B. (2012) *Síntesis y caracterización de nanopartículas PbMoO₄ para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos bajo irradiación UV*. Universidad autónoma de Nuevo León.

Herrera-Gómez, A. (2015) *The peak-fitting procedure was done with the software AAnalyzer®*. Disponible en: <http://www.rdata.com/>.

Houshiar, M. *et al.* (2014) "Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, pp. 43–48. doi: 10.1016/j.jmmm.2014.06.059.

Ibach, H. *et al.* (1991) *Dielectric Properties of Materials, Solid-State Physics*. doi: 10.1007/978-3-642-97230-0_11.

Jaeger, D. y Patscheider, J. (2012) "A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(11), pp. 523–534. doi: 10.1016/j.elspec.2012.10.011.

Janet Gil, M. *et al.* (2012) "Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos", 7(2), pp. 52–73. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>.

Kanakaraju, D., Glass, B. D. y Oelgemöller, M. (2018) "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review", *Journal of Environmental Management*, 219, pp. 189–207. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

Kharkwal, M., Uma, S. y Nagarajan, R. (2010) "Use of a chelating agent for the synthesis of high surface area pyrophanite MnTiO₃ powders", *Materials Letters*. Elsevier B.V., 64(6), pp. 692–694. doi: 10.1016/j.matlet.2009.12.040.

Kim, E. S. y Jeon, C. J. (2010) "Microwave dielectric properties of ATiO₃ (A = Ni, Mg, Co, Mn) ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 30(2), pp. 341–346. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.017.

Kitchamsetti, N. *et al.* (2021) "Photocatalytic activity of MnTiO₃ perovskite nanodiscs for the removal of organic pollutants", *Heliyon*, 7(6), p. e07297. doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07297.

Koop-Santa, C. *et al.* (2021) "Physicochemical properties of MnTiO₃ powders obtained by molten salt method", *Ceramics International*, 47(23), pp. 33315–33321. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.08.234.

Krumdieck, S. P. *et al.* (2019) "Nanostructured TiO₂ anatase-rutile-carbon solid coating with visible light antimicrobial activity", *Scientific Reports*, 9(1), p. 1883. doi: 10.1038/s41598-018-38291-y.

Kumar Senthil, P., Pavithra Grace, K. y Naushad, M. (2019) "Characterization techniques for nanomaterials", en Thomas, S. *et al.* (eds.) *Nanomaterials for Solar Cell Applications*. 1a ed.

Leung, D. Y. C. *et al.* (2010) "Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts", *ChemSusChem*, 3(6), pp. 681–694. doi: 10.1002/cssc.201000014.

Li, G.-R., Lu, X.-H. y Tong, Y.-X. (2008) "Electrochemical reduction synthesis of In–Sb nanoropes and terraced micropylramids", *Electrochemistry Communications*, 10(1), pp. 127–130. doi: 10.1016/j.elecom.2007.11.007.

Li, X. *et al.* (2017) "Hydrothermal synthesized novel nanoporous g-C₃N₄/MnTiO₃ heterojunction with direct Z-scheme mechanism", *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd, 258, pp. 998–1007. doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.151.

López, R. y Gómez, R. (2012) "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1), pp. 1–7. doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.

Low, J. *et al.* (2017) "Heterojunction Photocatalysts", *Advanced Materials*, 29(20), p. 1601694. doi: 10.1002/adma.201601694.

Lozano S., L. M. (2013) *Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita CaTiO₃*. IPICYT. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11627/2860>.

Maurya, R. K. y Bindu, R. (2018) "Optical properties of doped MnTiO₃", en, p. 090013. doi: 10.1063/1.5028928.

Menezes, P. W. *et al.* (2017) "Boosting electrochemical water oxidation through replacement of O h Co sites in cobalt oxide spinel with manganese", *Chemical Communications*, 53(57), pp. 8018–8021. doi: 10.1039/C7CC03749J.

Mohammadi, M. R. y Fray, D. J. (2010) "Mesoporous and nanocrystalline sol–gel derived NiTiO₃ at the low temperature: Controlling the structure, size and surface area by Ni:Ti molar ratio", *Solid State Sciences*, 12(9), pp. 1629–1640. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.07.015.

Mohanty, U. *et al.* (2019) "Neutron diffraction and magnetic behavior of ilmenite MnTiO₃", en, p. 030514. doi: 10.1063/1.5113353.

Molina, G. (2016) *Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes azóicos con el uso de dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO) inmovilizados en soportes poliméricos*. Escuela Politécnica Nacional. doi: 10.13140/RG.2.2.10067.27689.

Monllor Satoca, D. (2010) *Fotoquímica de los electrodos semiconductores nanocristalinos: Proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad*. Universidad de Alicante. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10045/20503>.

Moulder, J. f. *et al.* (1992) *Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy*. Editado por J. Chastain. Minnesota: Perkin--Elmer Corporation. Disponible en: <https://www.cnyn.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>.

Nakhowong, R. (2015) "Fabrication and characterization of MnTiO₃ nanofibers by sol–gel assisted electrospinning", *Materials Letters*, 161, pp. 468–470. doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.009.

Neamen, D. A. (2012) *Semiconductor physics and devices, Journal of Chemical Information and Modeling*. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

Necira, Z. *et al.* (2013) "Effects of Thermal Conditions in the Phase Formation of Undoped and Doped Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ Solid Solutions", *Materials Sciences and Applications*, 04(05), pp. 319–323. doi: 10.4236/msa.2013.45041.

Oymak, T. *et al.* (2009) "Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method", *Food Chemistry*, 113(4), pp. 1314–1317. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.08.064.

Pan, W. *et al.* (2011) "Effect of heating rate on morphology and structure of CoFe₂O₄ nanofibers", *Materials Letters*, 65(21–22), pp. 3269–3271. doi: 10.1016/j.matlet.2011.06.102.

Le Pevelen, D. D. (2010) "Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow", *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, pp. 2559–2576. doi: 10.1016/B978-0-12-374413-5.00359-6.

Ribeiro, R. A. P., de Lazaro, S. R. y Gatti, C. (2016) "The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) case study", *RSC Advances*, 6(103), pp. 101216–101225. doi: 10.1039/C6RA21465G.

Rodríguez Páez, J. . (2001) "Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(3), pp. 173–184.

Rojas, J. V. *et al.* (2016) "Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering: B*, 205, pp. 28–35. doi: 10.1016/j.mseb.2015.12.005.

Roopan, S. M. *et al.* (2012) "Efficient phyto-synthesis and structural characterization of rutile TiO₂ nanoparticles using Annona squamosa peel extract", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, pp. 86–90. doi: 10.1016/j.saa.2012.08.055.

Sadik, W. A. *et al.* (2019) "Highly efficient photocatalytic performance of Cu₂O@TiO₂ nanocomposite: influence of various inorganic oxidants and inorganic anions", *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), pp. 5405–5414. doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.007.

Salah, K. *et al.* (2015) "Polyaniline/MnTiO₃ nanocomposites: Fabrication, characterization and optical band gap", *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2), pp. 1185–1189. doi: 10.13005/ojc/310274.

Sanchez-Martinez, A. *et al.* (2019) "Study of the preparation of TiO₂ powder by different synthesis methods", *Materials Research Express*, 6(8), p. 085085. doi: 10.1088/2053-1591/ab21e8.

Sareecha, N. *et al.* (2017) "Electrical investigations of BaTiO₃ ceramics with Ba/Ti contents under influence of temperature", *Solid State Ionics*, 303, pp. 16–23. doi: 10.1016/j.ssi.2017.02.003.

Shahri, Z., Sobhani, A. y Salavati-Niasari, M. (2013) "Controllable synthesis and characterization of cadmium molybdate octahedral nanocrystals by coprecipitation method", *Materials Research Bulletin*, 48(10), pp. 3901–3909. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.05.100.

Shi, J. *et al.* (2012) "Low-temperature synthesis of CdS/TiO₂ composite photocatalysts: Influence of synthetic procedure on photocatalytic activity under visible light", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 356, pp. 53–60. doi: 10.1016/j.molcata.2012.01.001.

Sivakumar, S., Selvaraj, A. y Ramasamy, A. K. (2013) "Photocatalytic degradation of organic reactive dyes over MnTiO₃/TiO₂ heterojunction composites under UV-visible irradiation", *Photochemistry and Photobiology*, 89(5), pp. 1047–1056. doi: 10.1111/php.12136.

Skoog, D. A. *et al.* (2004) *Fundamentals of analytical chemistry*.

Syono, Y. *et al.* (1969) "A new high pressure phase of MnTiO₃ and its magnetic property", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(7), pp. 1665–1672. doi: 10.1016/0022-3697(69)90234-0.

Tholkappiyan, R. *et al.* (2018) "Investigation on the electrochemical performance of hausmannite Mn₃O₄ nanoparticles by ultrasonic irradiation assisted co-precipitation method for supercapacitor electrodes", *Journal of Taibah University for Science*, 12(5), pp. 669–677. doi: 10.1080/16583655.2018.1497440.

Tian, Y. *et al.* (2013) "Hydrothermal synthesis of graphitic carbon nitride-Bi₂WO₆ heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activities", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(15), pp. 7079–7085. doi: 10.1021/am4013819.

UN environment programme (2020) *Tackling global water pollution*. Disponible en: <https://www.unenvironment.org/explore-topics/water/what-we-do/tackling-global-water-pollution>.

UNESCO, P. mundial de la U. de la E. de los R. H. (2019) *Informe mundial de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos 2019: no dejar a nadie atrás*. Disponible en: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367304>.

Valencia G., A. y Aristizábal S., R. (2020) "Propiedades ópticas", en *Ciencia de los metales*, p. 894. Disponible en: <https://revistas.udea.edu.co/index.php/ingenieria/article/view/326427>.

Wang, H. *et al.* (2018) "Simple and Controllable Synthesis of High-Quality MnTiO₃ Nanodiscs and Their Application as A Highly Efficient Catalyst for H₂O₂-Mediated Oxidative Degradation", *ACS Applied Nano Materials*, 1(6), pp. 2727–2738. doi: 10.1021/acsanm.8b00432.

Wang, Q. *et al.* (2020) "Superhydrophobic paper fabricated via nanostructured titanium dioxide-functionalized wood cellulose fibers", *Journal of Materials Science*, 55(16), pp. 7084–7094. doi: 10.1007/s10853-020-04489-7.

Wu, X., Qin, S. y Dubrovinsky, L. (2010) "Structural characterization of the FeTiO₃MnTiO₃ solid solution", *Journal of Solid State Chemistry*, 183(10), pp. 2483–2489. doi: 10.1016/j.jssc.2010.08.020.

Wu, X., Qin, S. y Dubrovinsky, L. (2011) "Investigation into high-pressure behavior of MnTiO₃: X-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cells", *Geoscience Frontiers*, 2(1), pp. 107–114. doi: 10.1016/j.gsf.2010.09.003.

Yu, C. *et al.* (2014) "Design and fabrication of heterojunction photocatalysts for energy conversion and pollutant degradation", *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, 35(10), pp. 1609–1618. doi: 10.1016/S1872-2067(14)60170-4.

Zhang, L. *et al.* (2021) "Characterization and property of magnetic ferrite ceramics with interesting multilayer structure prepared by solid-state reaction", *Ceramics International*, 47(8), pp. 10927–10939. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.12.212.

Zheng, M. *et al.* (2013) "A simple additive-free approach for the synthesis of uniform manganese monoxide nanorods with large specific surface area", *Nanoscale Research Letters*, 8(1), p. 166. doi: 10.1186/1556-276X-8-166.

Zhou, G. W. y Kang, Y. S. (2004) "Synthesis and structural properties of manganese titanate MnTiO₃ nanoparticle", *Materials Science and Engineering C*, 24(1–2), pp. 71–74. doi: 10.1016/j.msec.2003.09.017.

Anexo: Efecto de la molienda en el proceso de calcinación del MnTiO₃

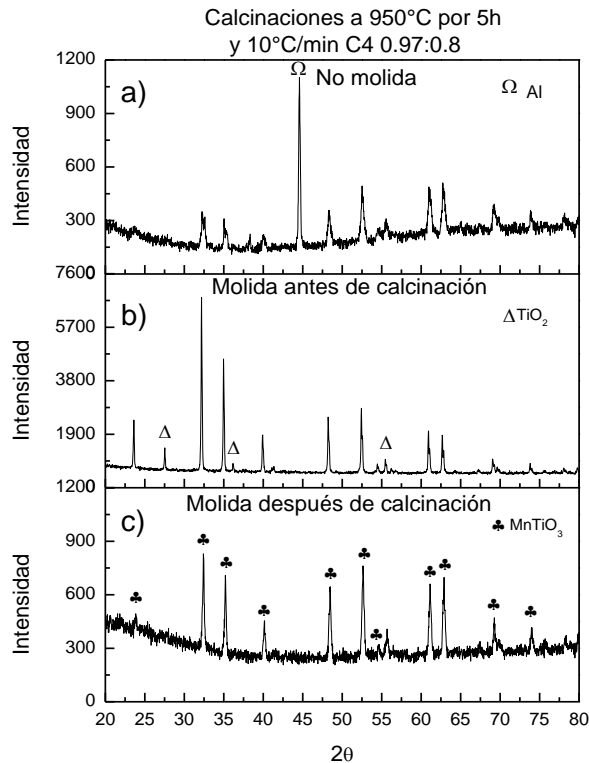


Figura A1. Efecto del tipo de molienda

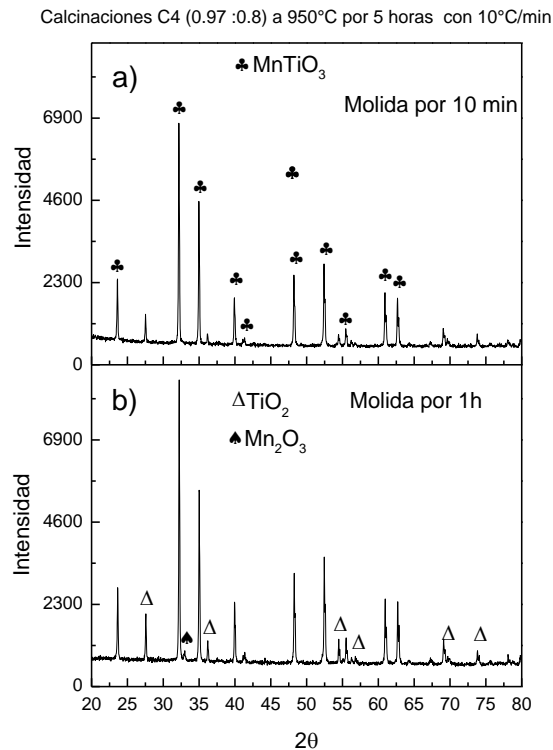


Figura A2. Efecto del tiempo de molienda

Con la finalidad de evaluar la formación del MnTiO₃, se buscó determinar la influencia de la molienda en la estructura cristalina del MnTiO₃. Para la muestra C4 se realizó la molienda antes y después de la calcinación, comparada con una muestra no molida. La **Figura A1a** muestra el patrón de difracción de la muestra tal cual resultado del proceso de síntesis química. En este caso, el patrón de difracción muestra una señal con un nivel de ruido alto, el cual puede ser asociado al hecho de que la muestra no está lo suficientemente compacta.

La **Figura A1b** muestra el patrón de difracción del MnTiO₃ con óxido de titanio (TiO₂) relacionada con un incremento en la cristalinidad del material. Resulta importante resaltar que la molienda después de la calcinación (**Figura A1c**) es la que presenta menor influencia en la formación de la estructura cristalina del MnTiO₃, ya que al moler antes de la calcinación se genera el crecimiento de la fase de TiO₂ con un 13%. Por otro lado, moler después de la calcinación se observa que la fase de rutilo queda reducida a nivel de ruido. La **Figura A2** muestra el efecto del tiempo de molienda (10 minutos y 1 hora) en la formación de la estructura del MnTiO₃. Es posible observar que el tiempo de molienda no refleja una diferencia sustancial en las fases que se obtienen.