




Obtención del compuesto $TiO_2 - Fe_2O_3$ por mecano-síntesis y su uso en la fotodegradación de azul de metileno y diclofenaco con luz solar

Mechanochemical synthesis of $TiO_2 - Fe_2O_3$ composite and photodegradation of methylene blue and diclofenac using natural solar irradiation

S. Estrada-Flores ^a, A. Martínez-Luévanos ^{a,*}, E. N. Aguilera-González ^a

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

En este trabajo se investiga la obtención del *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ por mecano-síntesis, usando óxido de titanio (TiO_2), fase anatasa, y trióxido de hierro (Fe_2O_3), fase hematita, como precursores. También se investiga el uso de este *composito* como fotocatalizador de la reacción de degradación de azul de metileno y diclofenaco utilizando luz solar natural. Por Difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja se confirmó la formación del *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$. La caracterización de sus propiedades ópticas se realizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa, mientras que su textura y morfología se investigó por la técnica BET y microscopía electrónica de barrido. Los resultados indicaron que el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ contiene grupos OH, que junto con el área superficial específica ($66.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), su mesoporosidad, bajo valor del tamaño de cristalita y de la brecha energética prohibida, favorecieron su buena eficiencia fotocatalítica en la fotodegradación de azul de metileno (64.74%) y diclofenaco (81.85%) de soluciones acuosas.

Palabras Clave:

Anatasa, Azul de metileno, Composito $TiO_2-Fe_2O_3$, Diclofenaco, Fotocatálisis, Hematita, Mecano-síntesis.

Abstract

In this work, the obtaining of the $TiO_2-Fe_2O_3$ composite by mechanosynthesis using titanium oxide (TiO_2 , with anatase phase) and iron trioxide (Fe_2O_3 , with hematite phase) as precursors is investigated. The use of this composite as a photocatalyst for the degradation of methylene blue and diclofenac using natural sunlight is also investigated. The formation of the $TiO_2-Fe_2O_3$ composite was confirmed by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The characterization of its optical properties was carried out by diffuse reflectance spectroscopy, while its texture and morphology were investigated by the BET technique and scanning electron microscopy, respectively. The results indicated that the $TiO_2-Fe_2O_3$ composite contains OH groups, which together with the relatively high value of specific surface area ($66.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), its mesoporosity, low value of crystallite size, and low value of forbidden energy gap, favored its good photocatalytic efficiency to degrade methylene blue (64.74%) and diclofenac (81.85%) in aqueous solutions.

Keywords:

Anatase, Diclofenac, Hematite, Mechanosynthesis, Methylene blue, Photocatalysis, $TiO_2-Fe_2O_3$ composite.

1. Introducción

El incremento en la población mundial y en las actividades industriales ha provocado una sobreexplotación de los mantos acuíferos, por lo que el tratamiento de aguas residuales es un factor clave para contribuir en la disminución de esta problemática. La comunidad científica ha propuesto innovaciones en las técnicas para el tratamiento del agua contaminada con diversos tipos de moléculas tóxicas y con iones de metales pesados. Una de estas técnicas es la fotocatálisis, la cual consiste en poner en contacto un material semiconductor con el agua, para posteriormente ser irradiado con luz ultravioleta o visible; si la energía de esta radiación es mayor que el valor de la brecha energética prohibida del semiconductor, se formará un par electrón (-) /hueco (+), también llamado excitón, y se promoverá

una serie de reacciones de óxido – reducción ocasionando la degradación de los contaminantes presentes en el medio acuoso (Irshad *et al.*, 2022). Esta técnica permite la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes como fármacos (Sarkar *et al.*, 2014), colorantes (Hitam & Jalil, 2020) y pesticidas (W. Yang *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2016). También se ha reportado el uso de fotocatalizadores para provocar un cambio en el estado de oxidación de iones de metales pesados (Z. P. Yang & Zhang, 2010; Zhang *et al.*, 2018) y en la eliminación de algunas bacterias (Lu *et al.*, 2021; Tallósy *et al.*, 2016).

Uno de los fotocatalizadores más utilizado es el óxido de titanio (TiO_2) debido a que ha demostrado degradar eficazmente algunos compuestos orgánicos cuando se utiliza bajo la acción de la luz ultravioleta. No obstante, al ser utilizado bajo luz visible, su

*Autor para la correspondencia: aml15902@uadec.edu.mx

Correo electrónico: sofiaestrada@uadec.edu.mx (Sofía Estrada-Flores), aml15902@uadec.edu.mx (Antonia Martínez-Luévanos), elsaaguilera@uadec.edu.mx (Elsa Nadia Aguilera-González)

eficacia disminuye debido a que la energía de la luz visible no es mayor a su valor de brecha energética prohibida (aproximadamente 3.2 eV) (Coronado & Hernández-Alonso, 2013). Para solucionar este problema se ha reportado la síntesis de materiales compuestos de TiO_2 con otros óxidos metálicos de menor brecha energética prohibida como los óxidos de hierro, los cuales no pueden actuar por sí solos debido a que pueden presentar recombinación del excitón (Hitam & Jalil, 2020). No obstante, estos óxidos tienen la capacidad de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético, por lo que pueden ser usados como sensibilizadores del TiO_2 (Ghorai et al., 2011; Kavitha et al., 2021).

Los materiales compuestos del tipo $TiO_2-Fe_2O_3$ han demostrado tener buena capacidad para fotodegradar algunas moléculas orgánicas como el azul de metileno y el fenol (Bouziani et al., 2020), por lo que resulta interesante investigar su uso fotocatalizando reacciones de descomposición de otro tipo de moléculas orgánicas. Existen algunas moléculas que se han encontrado en aguas residuales y que deben ser eficazmente eliminadas debido a que poseen actividad biológica dentro del cuerpo humano, de entre estas destacan algunos fármacos de alto consumo como analgésicos, antidepresivos y antihipertensivos (Santana-Viera et al., 2023). Algunas de estos fármacos, como el diclofenaco, son difícilmente removidos de efluentes por métodos tradicionales, por lo que la fotocatalisis puede ser una opción viable para eliminar estos compuestos de medios acuosos. Es por esta razón que en el presente trabajo se plantea obtener un *composito de $TiO_2-Fe_2O_3$* con capacidad de absorber luz visible del espectro electromagnético para fotodegradar compuestos orgánicos, como el azul de metileno y el diclofenaco, presentes en soluciones acuosas.

2. Desarrollo experimental

Obtención de los precursores. Para la obtención del *composito $TiO_2-Fe_2O_3$* , se utilizaron la *muestra TiO_2* , fase anatasa, y la *muestra Fe_2O_3* , fase hematita, como precursores. La *muestra TiO_2* fue obtenida por el método sol-gel, tal y como se describe en el trabajo reportado por Estrada y colaboradores en 2020, utilizando un surfactante aniónico para obtener la morfología y porosidad deseada (Estrada-Flores et al., 2020). Por otra parte, la *muestra Fe_2O_3* fue proporcionada por el Departamento de Materiales Cerámicos Avanzados de la Universidad Autónoma de Coahuila, la cual fue sintetizada por hidrólisis y precipitación, a partir de $FeCl_3$ (cloruro de hierro (III), Sigma-Aldrich, 99%).

Síntesis del composito $TiO_2-Fe_2O_3$. La síntesis del composito se realizó mediante molienda mecánica, utilizando un molino planetario de alta energía, de acuerdo con el procedimiento descrito por Amaro-Medina y colaboradores (Amaro-Medina et al., 2022). En la Figura 1 se presenta un esquema para la síntesis del *composito $TiO_2-Fe_2O_3$* .

Caracterización. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con un equipo marca Rigaku, modelo Ultima IV con detector D/teX (Cu ka, 10 – 80 grados, configuración 2Theta/Theta y velocidad de 10°/min). Los espectros de absorbancia y reflectancia difusa fueron adquiridos con un espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un equipo Thermo Scientific Nicolet iS10, con ayuda del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés). La morfología de las muestras se observó mediante un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30. Para obtener las isothermas

de adsorción-desorción de N_2 se utilizó el equipo Beckman Coulter S300; el área superficial se obtuvo de la isoterma de adsorción, utilizando la técnica de Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que el tamaño de poro se determinó a partir del análisis de los datos de la isoterma de desorción, utilizando el modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Pruebas de fotocatalisis. En un matraz Erlenmeyer se colocaron 50 ml de una solución de 20 ppm de azul de metileno (pH = 8) o diclofenaco (pH = 5), posteriormente se agregaron 0.05 g del fotocatalizador y el sistema se dejó en agitación en la oscuridad por 30 minutos para asegurar el equilibrio de adsorción/desorción, posteriormente el matraz se colocó bajo irradiación solar por dos horas; la temperatura se controló a 25 ± 2 °C con un baño de hielo. La concentración de diclofenaco y de azul de metileno se determinó a distintos tiempos de irradiación, a través de la medición de la absorbancia con un espectrofotómetro UV-Visible (Jenway, modelo 6705), a 664 nm para el azul de metileno y a 275 nm para el diclofenaco, y utilizando las ecuaciones (1) y (2) correspondientes a las curvas de calibración obtenidas previamente del colorante y el fármaco, respectivamente.

$$y = 0.1525x + 0.103 \quad (1)$$

$$y = 0.0315x + 0.0065 \quad (2)$$

La irradiancia solar promedio de los días en que se realizaron las pruebas fue de 944 W/m², en la ciudad de Saltillo, Coahuila. El porcentaje de remoción total (en peso) se determinó utilizando la ecuación (3). Donde m_a es la cantidad de la molécula adsorbida, m_f es la cantidad de la molécula fotodegradada después de 120 minutos y m_i es la cantidad inicial de cada molécula antes de iniciar el experimento.

$$\%Remoción = \frac{m_a + m_f}{m_i} * 100 \quad (3)$$

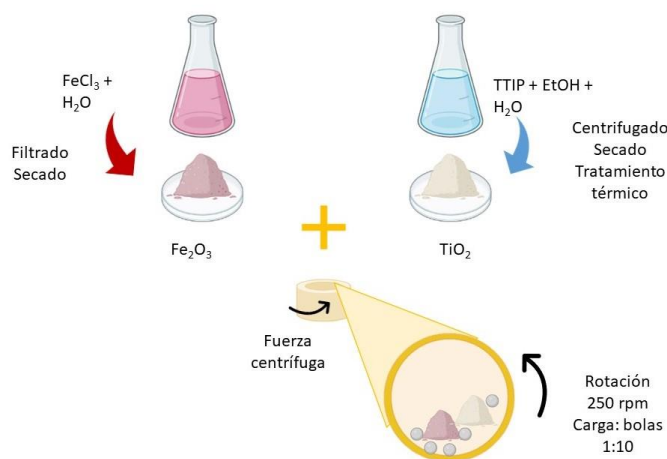


Figura 1: Esquema de la obtención del *composito $TiO_2-Fe_2O_3$* por mecanosíntesis.

3. Resultados y Discusión

En la Figura 2A se presentan los espectros de FTIR-ATR de la *muestra $TiO_2-Fe_2O_3$* y de la *muestra TiO_2* . En el espectro de la *muestra $TiO_2-Fe_2O_3$* se aprecia la banda de absorción característica del estiramiento del enlace Ti-O del TiO_2 entre 900 y 500 cm^{-1} , esta banda también está presente en la *muestra TiO_2* .

Se observa también una banda ancha en 3200 cm^{-1} en los espectros de ambas muestras, aunque con mayor intensidad en el espectro de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, correspondiente al estiramiento del enlace O-H, indicando la formación de una superficie hidroxilada. Las bandas de absorción características de la vibración del enlace Fe-O en la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentran dentro de la misma región en la que se observa la banda de absorción del estiramiento del enlace Ti-O, por lo que no se ven claramente en el material compuesto (Bullen *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2015). La presencia de grupos hidroxilo en la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede ser de interés debido a que estos pueden ser captadores de huecos en el proceso de fotocatalisis, impidiendo la recombinación del excitón (Ghorai *et al.*, 2011).

En la Figura 2B se presentan los difractogramas de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de la muestra TiO_2 ; también se incluyen los patrones de difracción de la anatasa del TiO_2 (PDF 21-1272) y de las fases cristalinas tipo hematita (PDF 33-0664) y maghemita (PDF 39-1346) del Fe_2O_3 . El difractograma de la muestra TiO_2 corresponde a la fase anatasa. En el difractograma de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se observan los picos de difracción característicos de la fase anatasa, además de los picos de difracción de las fases hematita y maghemita, ambas relacionadas con la muestra de óxido de hierro utilizada como precursor en la obtención de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Se ha reportado el cambio de fase de anatasa a rutilo del TiO_2 en la síntesis mecanoquímica de composites de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$; el cambio de fase lo relacionaron con la introducción del Fe^{3+} en la red cristalina del TiO_2 . En el difractograma de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se observa algún cambio de fase anatasa del TiO_2 , bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, solamente se observa un desplazamiento en los picos del difractograma de la anatasa, lo cual hace referencia a la formación de un material compuesto (Ghorai *et al.*, 2011; Subramonian *et al.*, 2017). El desplazamiento en el pico de difracción principal de la anatasa, correspondiente al plano (101), hacia grados menores indica una modificación en la celda unitaria del TiO_2 ; a pesar de esta modificación en la celda, la fase anatasa es la única que está presente en la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Considerando estos resultados, en adelante se usará el nombre de *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en vez de *muestra* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El pico de difracción asociado con el plano (101) de la anatasa se utilizó para determinar el tamaño de cristalita con la ecuación de Scherrer; se consideraron los valores de $K=0.89$ y $B=0.154\text{ nm}$ (K y B son la constante de Scherrer y la anchura a media altura del pico de difracción del plano seleccionado, respectivamente). Se obtuvieron los valores de tamaño de cristalita de 18.28 nm para la muestra TiO_2 y 18.93 nm para el *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, esto indica que el tamaño de cristalita de la fase anatasa en el *composito* aumentó ligeramente. Otros trabajos han reportado tamaños de cristalita para la anatasa de entre 19 y 31 nm , en muestras de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por el método de sol-gel (Kavitha *et al.*, 2021), y de entre 21 y 25 nm en muestras obtenidas por el método de mecano-síntesis (Subramonian *et al.*, 2017). El *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizado en este trabajo presenta un tamaño de cristalita menor, lo cual es bueno, ya que al disminuir el tamaño de cristalita puede disminuir también el valor de la brecha energética prohibida, ocasionando que este *composito* pueda ser excitado en la región visible (Bellardita *et al.*, 2016), es decir, con luz de menor energía, lo cual podrá contribuir en la sustentabilidad energética en su empleo como fotocatalizador.

Para establecer si efectivamente el *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenido puede ser excitado con luz de menor energía, como la correspondiente a la región visible, se midieron los espectros de reflectancia y absorbancia, además, se determinaron los valores de brecha de energía prohibida de los óxidos precursores y del *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En la Figura 3A se presentan los espectros de absorbancia de las muestras; se observa que la muestra TiO_2 presenta un máximo de absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético y absorbe muy poco en la región visible, mientras que el *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ absorbe energía intensamente tanto en la región ultravioleta como en la región visible del espectro electromagnético, esto debido a la presencia del óxido de hierro.

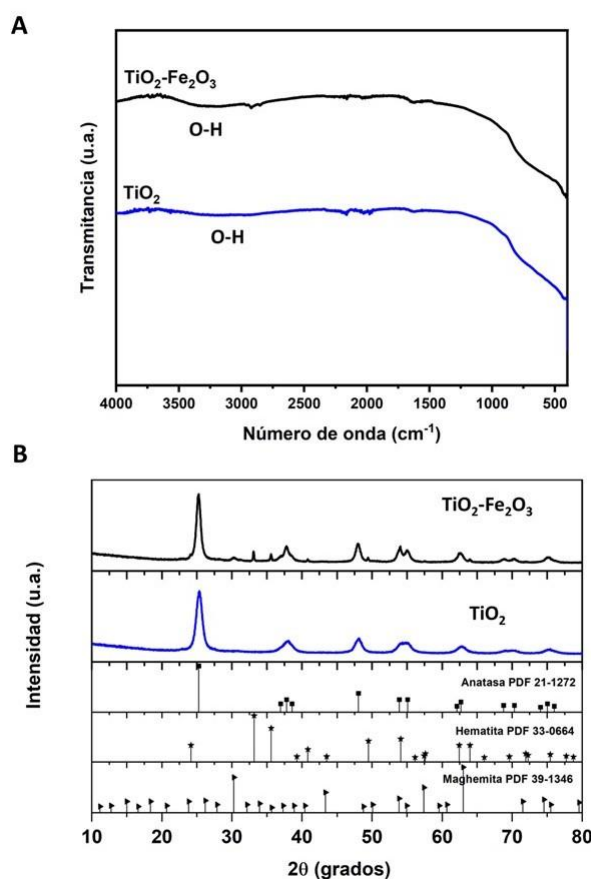


Figura 2: Espectros de FTIR-ATR (A) y difractogramas (B) de las muestras $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 .

En la Figura 3B se presenta la función Kubelka-Munk graficada utilizando los datos de reflectancia difusa de las muestras, con la cual es posible determinar el valor de brecha energética prohibida de las muestras, siendo 3.07 eV para la muestra TiO_2 y 2.64 eV para el *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A pesar de que el óxido de hierro posee un valor adecuado para ser excitado con luz visible, es posible que se presente una alta recombinación del par electrón (-) / hueco (+) debido a su bajo valor de brecha de energía prohibida. Como ya se mencionó, el *composito* $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posee buena absorción en la región ultravioleta y visible del espectro, además posee un valor de brecha energética prohibida adecuado para ser excitado también con luz visible, sin presentar una alta recombinación del excitón. Subramonian y colaboradores reportaron en 2017 la síntesis de un material compuesto de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por el método de

mecanosíntesis, utilizando el TiO_2 comercial P25, obteniendo valores de brecha energética prohibida de 2.95 eV. Es importante mencionar que la *muestra de TiO_2* utilizada para la síntesis del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* posee excelentes propiedades ópticas y estructurales, por ejemplo, tiene un valor de brecha energética prohibida de 3.07 eV, el cual es menor al del TiO_2 comercial P25 3.35 eV (Subramonian *et al.*, 2017), sin embargo, no absorbe energía de manera significativa en la región visible.

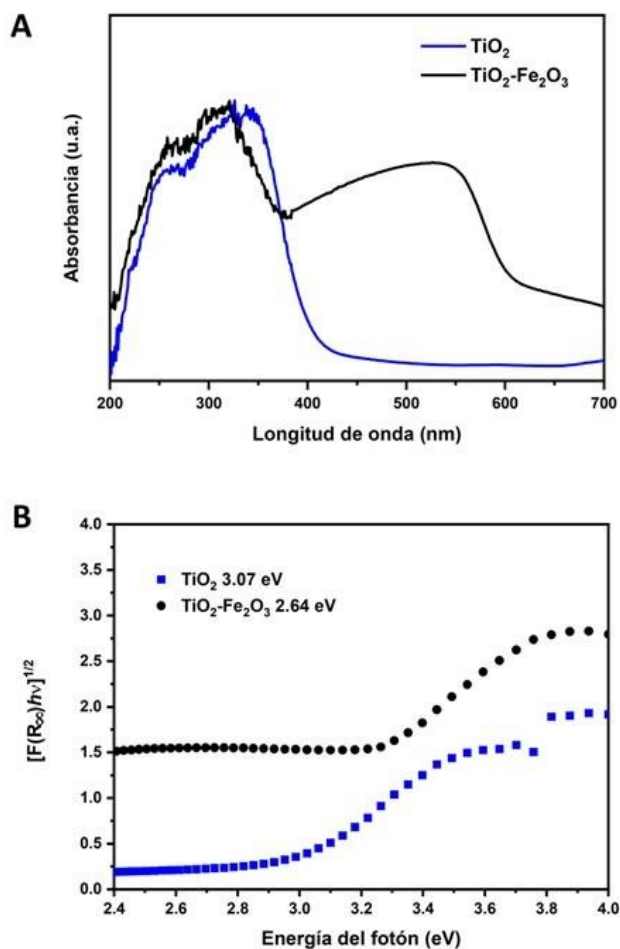


Figura 3: Espectros de absorbancia (A) y gráfico de la función Kubelka – Munk vs. la energía del fotón del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* y de la *muestra TiO_2* .

En la Figura 4A y 4B se presentan las micrografías de la *muestra TiO_2* y del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , respectivamente. La *muestra TiO_2* posee originalmente una morfología de esferas porosas, esta morfología se destruye después de la molienda mecánica, produciendo aglomerados de pequeñas partículas en el material compuesto, que además conserva cierta porosidad. La presencia de cierto tipo de poros es deseable en procesos de fotocatalisis, debido a que esto puede incrementar la capacidad de adsorción de los contaminantes (Payormhorm *et al.*, 2017). Para corroborar lo anterior, se determinó el área superficial específica (A_{BET}) de las muestras mediante la teoría BET (Brunauer – Emmet – Teller).

En la Figura 4C se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras usadas como precursores y del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* ; la *muestra TiO_2* presenta una isoterma del tipo IV, lo que indica la presencia de mesoporos, y posee un valor de A_{BET} de 138.72 m^2/g , por otra parte, la *muestra Fe_2O_3* posee un valor de

10.42 m^2/g . El *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* presentó un valor de A_{BET} intermedio entre el valor de la *muestra TiO_2* y de la *muestra Fe_2O_3* , el cual fue de 66.59 m^2/g ; la isoterma de este material corresponde a una mezcla de la isoterma tipo III y tipo IV, indicando la presencia de macro y mesoporos. A pesar de la disminución del valor de A_{BET} con respecto al valor de la *muestra de TiO_2* , este *composito* presenta un valor de A_{BET} mayor al de otros materiales similares, que fueron sintetizados por métodos como sol – gel/hidrotermal, donde se obtuvieron muestras con valores entre 41 y 44 m^2/g (Fang *et al.*, 2020), o sintetizados por electrospinning, donde se obtuvieron valores entre 40 y 63 m^2/g (Liu *et al.*, 2018). Esto representa una ventaja para el método de mecano-síntesis aquí utilizado, sobre otros métodos para obtener este tipo de materiales compuestos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con alto valor de A_{BET} . Un análisis más específico de la porosidad del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* , fue realizado utilizando la isoterma de desorción para calcular el volumen y el tamaño promedio de poro mediante la teoría de Barret – Joyner – Halenda (BJH), los resultados se muestran en la Tabla 1, al igual que los valores de A_{BET} . El *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* y los precursores contienen poros con un tamaño promedio (D_p) en el rango de los mesoporos; El valor del D_p del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* es ligeramente menor que el de los precursores, mientras que el volumen promedio de poro (V_p) es menor que el de la *muestra TiO_2* , pero mayor que el de la *muestra Fe_2O_3* . La disminución en el A_{BET} del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* con respecto a la *muestra TiO_2* , se debe a la acción de la molienda mecánica, que destruye parcialmente los poros.

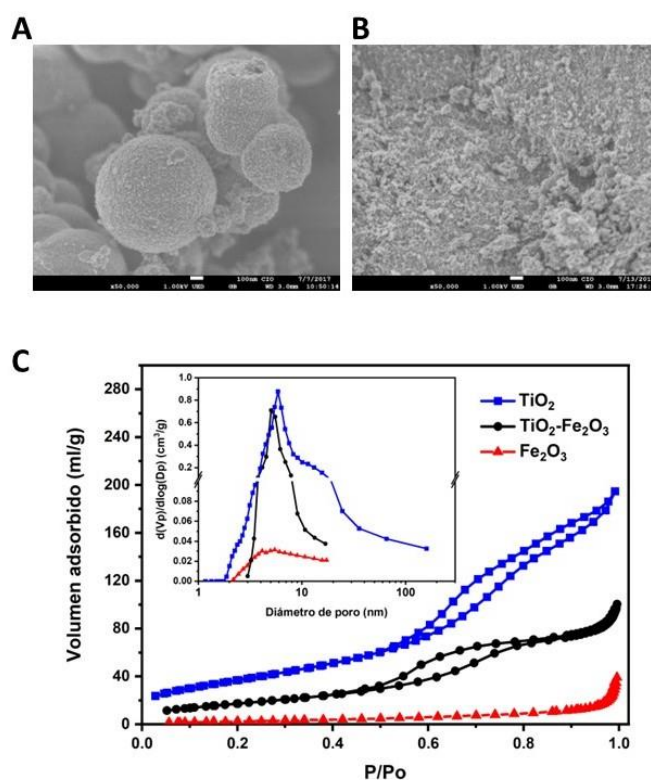


Figura 4: Micrografías a 50,000X de la *muestra TiO_2* (A) y del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* (B). Isoterma de adsorción-desorción de N_2 y distribución de tamaño de partícula del *composito $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$* y de los óxidos metálicos precursores.

Tabla 1: Propiedades texturales del *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ y de sus óxidos precursores

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)
TiO_2	138.72	5.86	0.30
$TiO_2 - Fe_2O_3$	66.59	4.82	0.14
Fe_2O_3	10.42	5.76	0.02

Debido a que el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ sintetizado presentó características y propiedades ópticas adecuadas para su uso como fotocatalizador, se probó en la degradación de dos moléculas orgánicas, azul de metileno y diclofenaco, bajo irradiación solar natural. Los resultados se presentan a continuación.

En la Figura 5A se presentan las cinéticas de fotodegradación del azul de metileno utilizando los óxidos precursores y el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$. A las dos horas de irradiación con luz solar natural, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con la *muestra* TiO_2 , alcanzando un 78.33%, seguido de un 64.74% con el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$, y finalmente de un 23.66% con la *muestra* Fe_2O_3 . Estos resultados de remoción de azul de metileno están relacionados directamente con la cantidad de colorante adsorbido y con el valor del A_{BET} del material (Estrada-Flores *et al.*, 2020); la muestra que adsorbe una mayor cantidad de azul de metileno (antes de la exposición a la luz solar) es la *muestra* TiO_2 (18%). A pesar de que a dos horas de irradiación solar se obtiene una mayor fotodegradación de azul de metileno con la *muestra* TiO_2 , es posible observar que al utilizar el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ se obtiene un mayor porcentaje de remoción en comparación con la *muestra* Fe_2O_3 , lo cual se debe a que esta muestra no adsorbe al colorante, y muy probablemente a que se tenga el problema de recombinación del excitón. Después de 90 minutos de irradiación, la *muestra* TiO_2 no fotodegrada más moléculas de azul de metileno, en contraste, el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ continua fotodegradando a tiempos mayores, y se observa que a tiempos mayores de 120 minutos podría seguir degradando al colorante. Las cinéticas de fotodegradación del contaminante con las tres muestras se ajustan a la ecuación (1), que corresponde a una cinética de segundo orden:

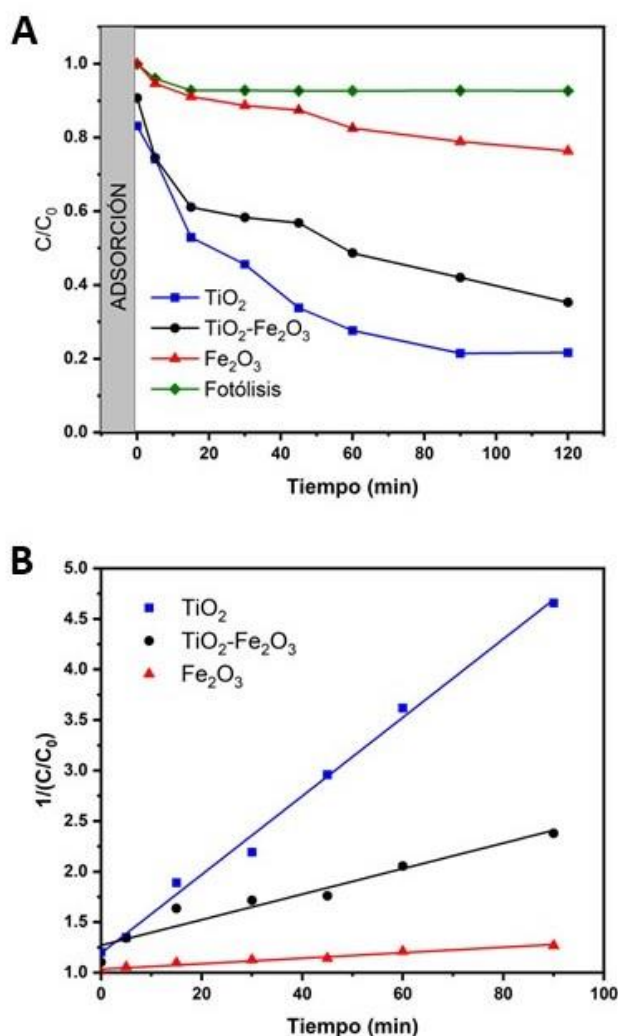
$$\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0} \quad (1)$$

donde C_0 y C (mol/L) son la concentración inicial y final a los tiempos 0 y t minutos, respectivamente; k ($mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$) es la constante de velocidad de segundo orden.

En la Figura 5B se presenta la variación de $1/C$ en función del tiempo de irradiación solar. El valor de la constante de velocidad de la fotodegradación de azul de metileno con la *muestra* TiO_2 ($3.89 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$) es tres veces mayor que el valor de la constante de velocidad de la fotodegradación de esta molécula usando el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ ($1.26 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$). Los valores de k para la fotodegradación del azul de metileno con las tres muestras y del factor de determinación (R^2) se presentan en la Tabla 2.

De igual manera, se probó el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ como fotocatalizador de la degradación de diclofenaco, obteniendo un porcentaje de remoción más alto que con los óxidos metálicos precursores; los porcentajes de remoción fueron 50.19%, 34.67% y 81.85% para las *muestras* TiO_2 , Fe_2O_3 y el *composito* TiO_2-

Fe_2O_3 , respectivamente, a un tiempo de irradiación con luz solar natural de 2 horas (Figura 6A). En esta figura también se observa que después de 60 minutos de irradiación, la *muestra* TiO_2 no fotodegrada más moléculas de diclofenaco; en contraste, el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ continua fotodegradando a tiempos mayores, y es muy probable que se incremente linealmente la fotodegradación de diclofenaco a tiempos mayores de 120 minutos.

**Figura 5:** Cinética de fotodegradación de azul de metileno (A) y ajuste del modelo cinético de segundo orden (B) utilizando el *composito* $TiO_2 - Fe_2O_3$ y los óxidos precursores.

En la Figura 6B se puede observar que las cinéticas de fotodegradación del diclofenaco con los tres materiales se ajustan a la ecuación (1) de segundo orden. Los valores de la constante de k y de R^2 se presentan en la Tabla 2. El valor de k para la fotodegradación del diclofenaco con el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ ($2.62 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$) es aproximadamente dos veces mayor que el valor de k para la fotodegradación del diclofenaco con la *muestra* de TiO_2 ($1.23 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot L \cdot min^{-1}$).

Se ha reportado la fotodegradación de azul de metileno con materiales compuestos de $TiO_2-Fe_2O_3$, obteniendo porcentajes de remoción superiores al 90%, sin embargo, en dichos trabajos utilizaron luz ultravioleta para activar al fotocatalizador (Ahmed *et al.*, 2013; Bouziani *et al.*, 2020), la cual es de mayor energía que la visible. El objetivo de utilizar un material compuesto, a base

de anatás con óxidos de hierro para la fotodegradación de moléculas orgánicas, es evitar el uso de luz de alta energía y poder hacer uso de luz visible o luz solar. Por otro lado, a pesar de que existen algunos reportes de degradación de diclofenaco utilizando TiO_2 (Bi et al., 2021; Peñas-Garzón et al., 2021), no se ha reportado su fotodegradación bajo irradiación con luz solar natural, utilizando fotocatalizadores de $TiO_2 - Fe_2O_3$.

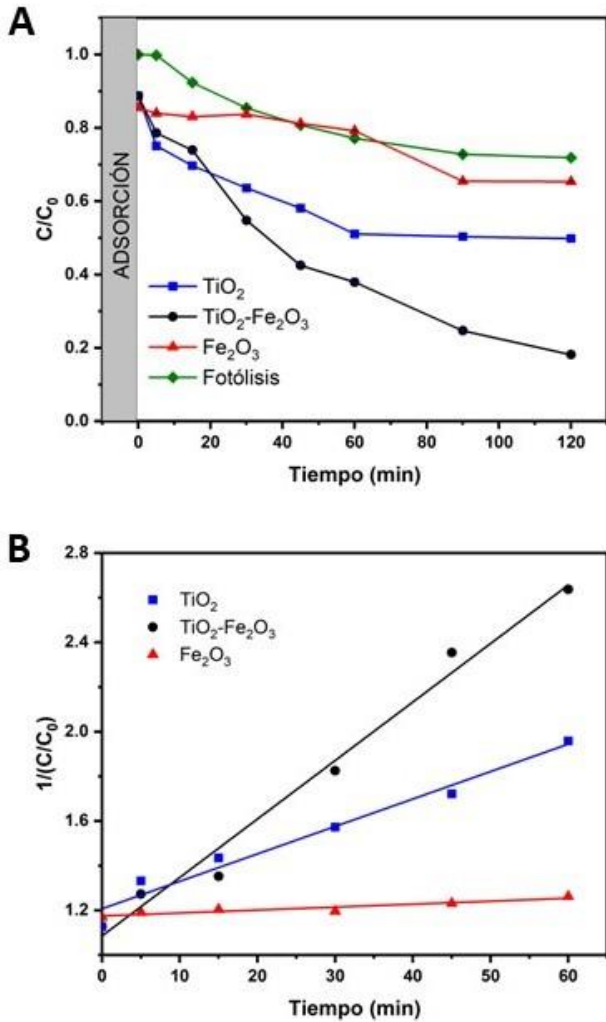


Figura 6: Cinética de fotodegradación de diclofenaco (A) y ajuste del modelo cinético de segundo orden (B) utilizando el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ y los óxidos precursores como fotocatalizadores.

Tabla 2: Constante de velocidad de segundo orden (k) y factor de determinación (R^2) de las reacciones de fotodegradación de azul de metileno y diclofenaco.

Muestra	Molécula	*Remoción (%)	k x10 ² (mol ⁻¹ .L.min ⁻¹)	R ²
TiO_2	Azul de metileno	78.33	3.89	0.9945
$TiO_2 - Fe_2O_3$		64.74	1.26	0.9336
Fe_2O_3		23.66	0.27	0.9509
TiO_2	Diclofenaco	50.19	1.23	0.9675
$TiO_2 - Fe_2O_3$		81.85	2.62	0.9838
Fe_2O_3		34.67	0.11	0.8811

*Tiempo de irradiación solar =2 horas

La mejora en la capacidad de fotodegradación que presenta el material compuesto con respecto a los óxidos metálicos puros es debido a que posee la capacidad de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético al igual que el Fe_2O_3 , pero sin el problema de la recombinación del par electrón/hueco, esto debido a que los electrones excitados que se encuentran en la banda de conducción de un semiconductor pueden pasar a la banda de conducción del segundo semiconductor evitando la recombinación y por lo tanto haciendo más eficiente el proceso de fotocatalisis (Irshad et al., 2022). En la Figura 7A se propone un esquema de la actividad fotocatalítica del *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$, activado con luz solar natural y en la Figura 7B se esquematiza la remoción total del azul de metileno por adsorción en los primeros 30 minutos de contacto con el catalizador (sin irradiación), seguido de la fotodegradación que tiene lugar al exponer el sistema a la luz solar.

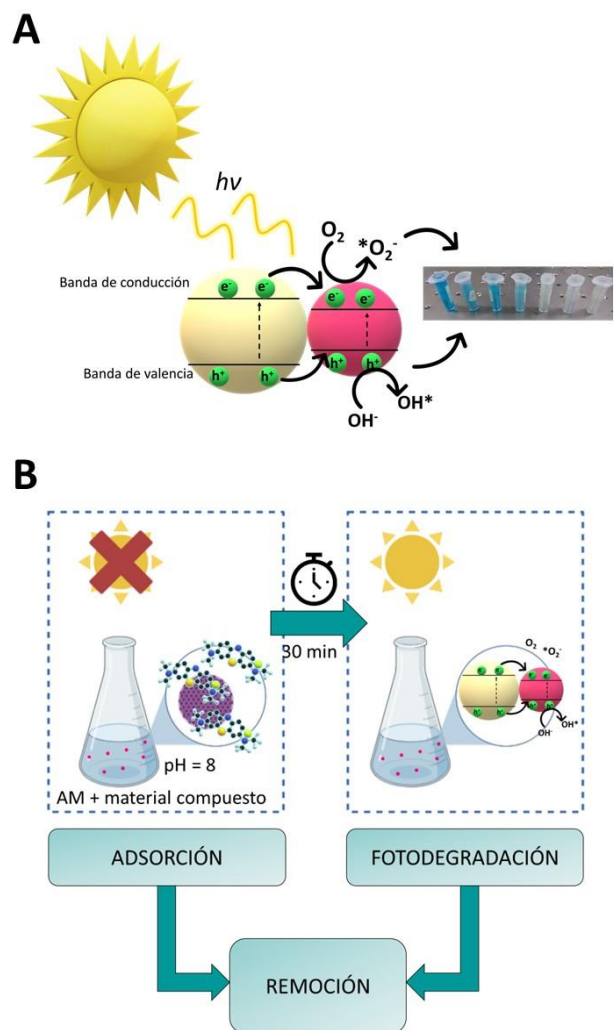


Figura 7: Esquema de la activación del *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$ con luz solar (A). Diagrama de la remoción del azul de metileno por adsorción y fotodegradación utilizando el *composito* $TiO_2-Fe_2O_3$.

El mecanismo de fotodegradación del azul de metileno con un *composito* de grafeno y TiO_2 , fue reportado por Wang y colaboradores (Wang et al., 2018) y se presenta en la Figura 8. Por otra parte, en la Figura 9 se presenta el esquema del mecanismo

de fotodegradación del diclofenaco con TiO_2 reportado por Bi y colaboradores (Bi et al., 2021). Cabe mencionar que la fotodegradación de una molécula depende fuertemente del tipo de fotocatalizador que se utilice. En el presente trabajo no se investigó el mecanismo de fotodegradación de estas moléculas con el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aquí sintetizado, no obstante, es un tema de investigación importante que será abordado en trabajos futuros.

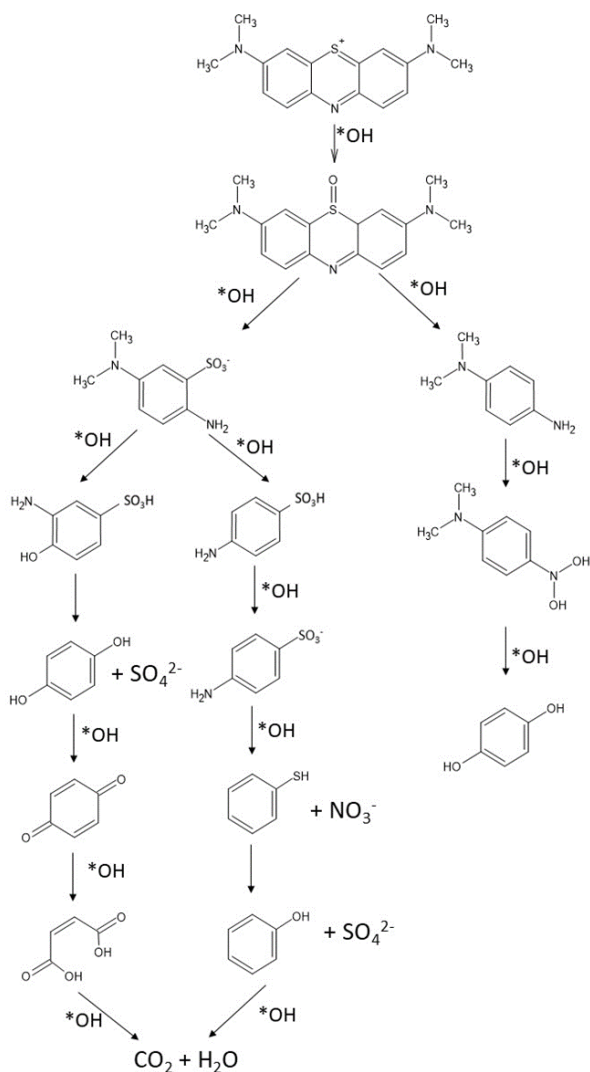


Figura 8: Mecanismo de fotodegradación del azul de metileno utilizando un compuesto de TiO_2 (Wang et al., 2018).

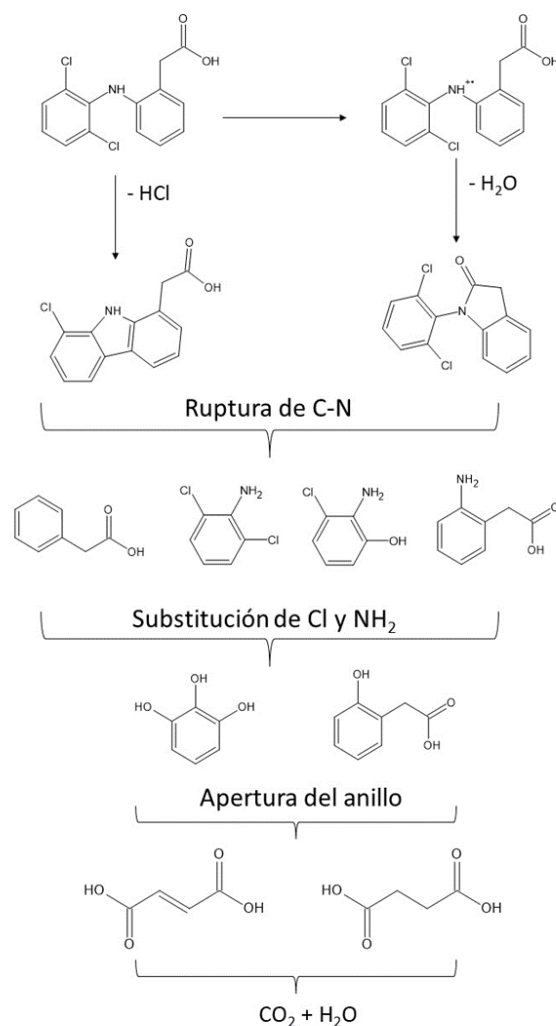


Figura 9: Mecanismo de fotodegradación del diclofenaco utilizando TiO_2 (Bi et al., 2021).

4. Conclusiones

Los resultados de la caracterización de la muestra $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por las técnicas de espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X indican que se logró la obtención del compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante el método de mecano-síntesis. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es capaz de absorber luz en la región ultravioleta y en la región visible del espectro electromagnético. El valor de la brecha energética prohibida de este material es de 2.64 eV, lo cual se debe a su composición química y tamaño de cristalita, e implica que se requiere menor energía para activarlo. Los resultados de las pruebas de fotodegradación de moléculas orgánicas indican que el compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ actúa eficientemente bajo irradiación solar natural, obteniendo porcentajes de remoción de un 64.74% de azul de metileno y de un 81.85% de diclofenaco, en un tiempo de tan solo 120 minutos de irradiación. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un buen prospecto como catalizador para ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales para la remoción de compuestos orgánicos, utilizando luz solar natural, con lo cual se contribuye con el diseño y obtención de materiales para su uso en procesos de tratamiento de agua, que sean sustentables con el medio ambiente y con el ahorro de energía.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Coahuila por el financiamiento para esta investigación.

Conflictos de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Ahmed, M. A., El-Katori, E. E., & Gharni, Z. H. (2013). Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 553, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.038>
- Amaro-Medina, B. M., Martínez-Luevanos, A., Soria-Aguilar, M. D. J., Sánchez-Castillo, M. A., Estrada-Flores, S., & Carrillo-Pedroza, F. R. (2022). Efficiency of Adsorption and Photodegradation TiO₂/Fe₂O₃ and Industrial Wastes in Cyanide Removal. *Water*, 14(1), 3502.
- Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., & Palmisano, L. (2016). Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples. *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.012>
- Bi, L., Chen, Z., Li, L., Kang, J., Zhao, S., Wang, B., Yan, P., Li, Y., Zhang, X., & Shen, J. (2021). Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 407(November 2020), 124759. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124759>
- Bouziani, A., Park, J., & Ozturk, A. (2020). Synthesis of α-Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400, 112718. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112718>
- Bullen, J. C., Lapinee, C., Miller, L. A., Bullough, F., Berry, A. J., Najorka, J., Cibin, G., Vilar, R., & Weiss, D. J. (2022). Spectroscopic (XAS, FTIR) investigations into arsenic adsorption onto TiO₂/Fe₂O₃ composites: Evaluation of the surface complexes, speciation and precipitation predicted by modelling. *Results in Surfaces and Interfaces*, 9, 100084.
- Coronado, J. M., & Hernández-Alonso, M. D. (2013). The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 85–101).
- Estrada-Flores, S., Martínez-Luevanos, A., Pérez-Berumen, C. M., García-Cerda, L. A., & Flores-Guía, T. E. (2020). Relationship between morphology, porosity, and the photocatalytic activity of TiO₂ obtained by sol-gel method assisted with ionic and nonionic surfactants. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(5), 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.bsecev.2019.10.003>
- Fang, X., Lu, G., Mahmood, A., Tang, Z., Liu, Z., Zhang, L., Wang, Y., & Sun, J. (2020). A novel ternary Mica/TiO₂/Fe₂O₃ composite pearlescent pigment for the photocatalytic degradation of acetaldehyde. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 400(February), 112617. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112617>
- Ghorai, T., Chakraborty, M., & Pramanik, P. (2011). Photocatalytic performance of nano-photocatalyst from TiO₂ and Fe₂O₃ by mechanochemical synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 8158–8164.
- Hitam, C. N. C., & Jalil, A. A. (2020). A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, 258(January), 110050. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>
- Irshad, M., ul Ain, Q., Zaman, M., Aslam Zeeshan, M., Kousar, N., Asim, M., Rafique, M., Siraj, K., Tabish, A. N., Usman, M., Farooq, M. ul H., Assiri, M. A., & Imran, M. (2022). Photocatalysis and perovskite oxide-based materials: a remedy for a clean and sustainable future. *RSC Advances*, 12, 7009–7039. <https://doi.org/10.1039/d1ra08185c>
- Kavitha, S., Ranjith, R., Jayamani, N., Vignesh, S., Palanivel, B., Djellabi, R., Bianchi, C. L., & Alharthi, F. A. (2021). Fabrication of visible-light-responsive TiO₂/α-Fe₂O₃-heterostructured composite for rapid photo-oxidation of organic pollutants in water. *J Mater Sci: Mater Electron*.
- Li, R., Jia, Y., Bu, N., Wu, J., & Zhen, Q. (2015). Photocatalytic degradation of methyl blue using Fe₂O₃/TiO₂ composite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 643, 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.266>
- Liu, H., Zhang, Z., Wang, X., Nie, G., Zhang, J., Zhang, S., Cao, N., Yan, S., & Long, Y. (2018). Journal of Physics and Chemistry of Solids Highly flexible Fe₂O₃/TiO₂ composite nano fibers for photocatalysis and ultraviolet detection. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 121(February), 236–246.
- Lu, S., Meng, G., Wang, C., & Chen, H. (2021). Photocatalytic inactivation of airborne bacteria in a polyurethane foam reactor loaded with a hybrid of MXene and anatase TiO₂ exposing {0 0 1} facets. *Chemical Engineering Journal*, 404(July 2020), 126526. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126526>
- Payormhorm, J., Chuangchote, S., & Laosiripojana, N. (2017). CTAB-assisted sol-microwave method for fast synthesis of mesoporous TiO₂ photocatalysts for photocatalytic conversion of glucose to value-added sugars. *Materials Research Bulletin*, 95, 546–555. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.016>
- Peñas-Garzón, M., Abdelraheem, W. H. M., Belver, C., Rodríguez, J. J., Bedia, J., & Dionysiou, D. D. (2021). TiO₂-carbon microspheres as photocatalysts for effective remediation of pharmaceuticals under simulated solar light. *Separation and Purification Technology*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119169>
- Santana-Viera, S., Lara-Martín, P. A., & González-Mazo, E. (2023). High resolution mass spectrometry (HRMS) determination of drugs in wastewater and wastewater based epidemiology in Cadiz Bay (Spain). *Journal of Environmental Management*, 341(January), 110050. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.110050>
- Sarkar, S., Das, R., Choi, H., & Bhattacharjee, C. (2014). Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes - A short review. *RSC Advances*, 4(100), 57250–57266. <https://doi.org/10.1039/c4ra09582k>
- Subramonian, W., Wu, T. Y., & Chai, S. (2017). Using one-step facile and solvent-free mechanochemical process to synthesize photoactive Fe₂O₃-TiO₂ for treating industrial wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 496–507.
- Tallósy, S. P., Janovák, L., Nagy, E., Deák, Á., Juhász, Á., Csapó, E., Buzás, N., & Dékány, I. (2016). Adhesion and inactivation of Gram-negative and Gram-positive bacteria on

- photoreactive TiO₂/polymer and Ag-TiO₂/polymer nanohybrid films. *Applied Surface Science*, 371, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.202>
- Yang, W., Wang, Z., Yang, B., Jiang, Y., Sun, M., Liu, X., Amin, B., Ge, G., Rodriguez, R. D., & Jia, X. (2021). Pesticide degradation on solid surfaces: a moisture dependent process governed by the interaction between TiO₂ and H₂O. *New Journal of Chemistry*, 45(26), 11803–11811. <https://doi.org/10.1039/d1nj02368c>
- Yang, Z. P., & Zhang, C. J. (2010). Kinetics of photocatalytic reduction of Pb(II) on nanocrystalline TiO₂ coatings: A quartz crystal microbalance study. *Thin Solid Films*, 518(21), 6006–6009. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.041>
- Zhang, Y., Xu, M., Li, H., Ge, H., & Bian, Z. (2018). The enhanced photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) using carbon dots coupled TiO₂ mesocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226(Vi), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.053>
- Zheng, L., Xu, H., Pi, F., Zhang, Y., & Sun, X. (2016). Synthesis of Fe₃O₄@mTiO₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of Monocrotophos under UV illumination. *RSC Advances*, 6(90), 87273–87281. <https://doi.org/10.1039/c6ra13423h>
- Bi, L., Chen, Z., Li, L., Kang, J., Zhao, S., Wang, B., Yan, P., Li, Y., Zhang, X., & Shen, J. (2021). Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 407(November 2020), 124759. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124759>
- Wang, X. Q., Han, S. F., Zhang, Q. W., Zhang, N., & Zhao, D. D. (2018). Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTiO₂. *MATEC Web of Conferences*, 238. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201823803006>

□ □