







## Efecto de la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ en la degradación fotocatalítica de azul de metileno Effect of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ratio on the photocatalytic degradation of methylene blue

M. A. Camacho-González <sup>a\*</sup>, I. Lijanova-Victorovna <sup>b</sup>, A. Hernández-Reyes <sup>b</sup>, C.A. Zamora-Valencia <sup>a</sup>, N.Y. Martínez-Palma <sup>a</sup>; B.J. Lorenzano-Hernández <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México-Pachuca Km. 37.5 Predio Sierra Hermosa, 55740. Tecámac, Estado de México, México.

<sup>b</sup> Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, IPN. Cda. de Cecati s/n, Santa Catarina, Azcapotzalco, 02250 Azcapotzalco, CDMX, México.

<sup>c</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, 07360, CDMX, México.

### Resumen

En el presente, se explora el efecto que tiene la relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  en las propiedades fisicoquímicas y ópticas del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  sintetizado por la técnica sol-gel con  $x=0, 0.5, 0.75$  y  $1.0$ , y en la eficiencia para degradar azul de metileno (AM) por fotocatálisis heterogénea. Por DRX se identificó la estructura rutilo para el  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ) y en el sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ , se identificaron las estructuras anatasa y  $\alpha$ -alúmina para el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente. La proporción  $x=0.75$  mostró la mejor eficiencia de fotodegradación del AM, 43.5% en 6 h, al ser la única muestra que absorbe en el rango visible de 400 a 650 nm, y presenta baja aglomeración de partículas esféricas con distribución media de tamaño de 0.25  $\mu\text{m}$  ( $\sim 250$  nm). La degradación del AM empleando  $\text{TiO}_2$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}\text{TiO}_2$  y  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  fue de 11.4%, 22.8% y 24.9% respectivamente.

**Palabras Clave:** Sol-Gel, Fotocatálisis heterogénea, Luz visible, Azul de metileno.

### Abstract

This study explores the effect of the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  molar ratio on the physicochemical and optical properties of the  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  system synthesized by the sol-gel technique with  $x = 0, 0.5, 0.75$ , and  $1.0$ , and on the efficiency of degrading methylene blue (MB) by heterogeneous photocatalysis. XRD identified the rutile structure for  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ), and in the  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  system, the anatase and  $\alpha$ -alumina structures were identified for  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectively. The  $x=0.75$  ratio showed the best AM photodegradation efficiency, 43.5% in 6 h, as it was the only sample that absorbed in the visible range from 400 to 650 nm and had low agglomeration of spherical particles with an average size distribution of 0.25  $\mu\text{m}$  ( $\sim 250$  nm). The degradation of AM using  $\text{TiO}_2$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}\text{TiO}_2$ , and  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  was 11.4%, 22.8%, and 24.9%, respectively.

**Keywords:** Sol-Gel, Heterogeneous photocatalysis, Visible light, Methylene blue.

### 1. Introducción

Toda actividad humana depende del agua. Cada año se generan toneladas de contaminantes orgánicos, inorgánicos y metales, provenientes de los sectores doméstico, industrial y agrícola los cuales, son vertidos a los cuerpos de agua sin regulación (Noticias ONU, 2021); sin embargo, la velocidad de regeneración natural de los recursos de agua dulce es muy baja, comparada con su consumo, considerando además, que la disponibilidad de este vital líquido es limitada (López, 2017) (Beltrán Nishizaki, 2022).

La remoción de contaminantes orgánicos que llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) involucra procesos biológicos aerobios y anaerobios en los cuales, los contaminantes orgánicos se transforman en biomasa,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ , no obstante, la eficiencia de depuración depende de factores como el clima, la concentración y el tipo de contaminantes, principalmente los denominados emergentes entre los que se cita a los antibióticos, colorantes orgánicos, insecticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, microplásticos, entre otros (Haider, 2021). A pesar de que su presencia no se considera significativa –del orden de  $\text{ng-}\mu\text{g/L}$ – son de muy difícil degradación debido a la elevada estabilidad

\*Autor para la correspondencia: [ibqmony@gmail.com](mailto:ibqmony@gmail.com)

**Correo electrónico:** [ibqmony@gmail.com](mailto:ibqmony@gmail.com) (Mónica Araceli Camacho González), [irinalijanov@yahoo.com.mx](mailto:irinalijanov@yahoo.com.mx) (Irina Lijanova Victorovna), [alberto.hernandez.r011@gmail.com](mailto:alberto.hernandez.r011@gmail.com) (Alberto Hernández Reyes), [charlyzam010@gmail.com](mailto:charlyzam010@gmail.com) (Carlos Alfredo Zamora Valencia), [nikte.yol@gmail.com](mailto:nikte.yol@gmail.com) (Nikté Yoliztl Martínez-Palma), [brayanjlhz2@gmail.com](mailto:brayanjlhz2@gmail.com) (Brayan Javier Lorenzano Hernández).

**Historial del manuscrito:** recibido el 25/11/2025, última versión-revisada recibida el 21/10/2025, aceptado el 02/11/2025, publicado el 12/12/2025. DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.16064>.

que les confiere su estructura química por lo que, al bioacumularse, inhiben el metabolismo de los consorcios microbianos dando lugar a una baja eficiencia de depuración en las PTAR's (Abramowicz, 1995).

Los contaminantes emergentes (CE) con frecuencia pasan inadvertidos, no obstante, tienen el potencial de generar un impacto ecológico serio debido a los efectos adversos en los organismos acuáticos y las cadenas tróficas que de estos ecosistemas dependen (Barcelo, 2005; Kumar, 2022). Existen reportes que indican que algunas drogas y pesticidas pueden alterar el sistema endocrino de peces y además pueden tener efectos tóxicos en algas e invertebrados (Syam Babu, 2019).

Asimismo, los pigmentos empleados en los procesos de teñido y acabado textil son frecuentemente descargados sin un tratamiento adecuado, se estima que anualmente más de 280 000 toneladas de colorantes sintéticos son liberadas al medio ambiente (Kusumlata, 2024; Dhameliya KB, 2023). La liberación de estos pigmentos no solo altera los niveles de oxígeno disuelto, afecta la biodiversidad acuática y compromete la transparencia del agua (reduciendo la penetración de luz y, por tanto, la fotosíntesis acuática), sino que también puede generar riesgos indirectos para la salud humana: exposición a compuestos mutagénicos-cancerígenos, alteraciones del sistema inmunológico y efectos tóxicos sistémicos.. (Lin, 2023).

### 1.1. Procesos de Oxidación Avanzada

En la actualidad, los procesos físicos, químicos y biológicos empleados en las PTARs resultan ineficaces para degradar completamente los CE (Ossai, 2020) provocando déficit de agua potable disponible. En ese sentido, los procesos de oxidación avanzada (POA's), se presentan como una de las tecnologías más utilizadas para complementar en el tratamiento de las aguas contaminadas por materia orgánica proveniente de industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, uso doméstico, etc.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) coadyuvan eficientemente en el proceso de degradación de contaminantes de tipo emergente o recalcitrante, recuperar metales pesados y eliminar microorganismos patógenos (Suresh-Kumar, 2018). Se basan en el empleo de procesos fisicoquímicos en la superficie de un sólido en la cual se generan especies transitorias de alto poder oxidante, como es el radical hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), el radical super-óxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), el radical super-peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2^{\bullet-}$ ) entre otros (Monali P., 2022).

Khan y colaboradores (Khan, 2020), sugirieron que los POA's destacan por: 1) degradar totalmente los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono y agua, así como, la transformación de compuestos inorgánicos a especies menos reactivas; 2) la baja generación de subproductos potencialmente tóxicos debido a la reactividad no selectiva (Dewil, 2017; Ahmed, 2011).

### 1.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis ha destacado por ser un proceso avanzado de oxidación fotoquímica sustentable para la remediación de

aguas contaminadas. Se basa en la absorción de fotones de luz por un catalizador (visible o UV) con energía suficiente, igual o superior a la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de un material fotocatalizador (receptor de energía), que promueve la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, desencadenando con ello la formación de pares hueco-electrón ( $h_{BV}^+ - e_{BC}^-$ ) responsables del fenómeno de fotocatálisis (Wawrzyniak, 2016).

La formación de pares hueco-electrón desencadena el proceso de generación de  $\text{OH}^\bullet$  el cual puede ocurrir por dos vías: primero, el  $\text{O}_2$  disuelto en el agua se reduce en presencia del electrón fotogenerado ( $e_{BC}^-$ ) para formar el radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) que luego reacciona con  $\text{H}^+$  para formar el radical superperóxido ( $\text{H}_2\text{OO}^\bullet$ ), seguido de una rápida descomposición a  $\text{OH}^\bullet$ . La segunda vía implica la oxidación de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 1), (Wawrzyniak, 2016). Se ha demostrado que el ataque repetido de los contaminantes orgánicos por el  $\text{OH}^\bullet$  conduce finalmente a su oxidación completa (Wang J. W., 2020).

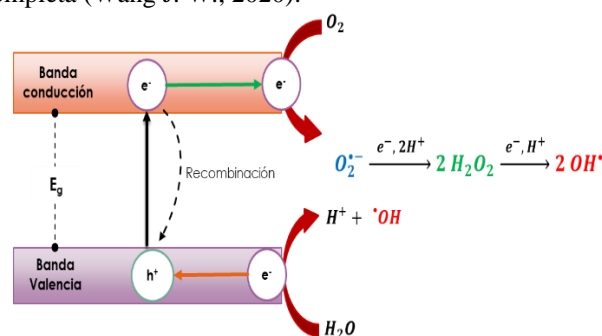


Figura 1. Proceso de producción de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , por efecto de la generación de un par hueco-electrón en la superficie de un catalizador foto-activado.

El reto tecnológico de la fotocatálisis radica en el diseño de un fotocatalizador eficiente que dé lugar a la total mineralización de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Xuequi, 2023). Algunos materiales que pueden ser utilizados como fotocatalizadores son semiconductores como:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$  (óxidos sencillos),  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  (sulfuros) y hasta mezclas de óxidos como  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (Byrne, 2018; Al Miad, 2024; Krishnan, 2024). El  $\text{TiO}_2$  es el fotocatalizador más conocido y el más utilizado para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos cuando es irradiado con luz UV, se ha empleado para degradar con elevada eficiencia hidrocarburos, colorantes, medicamentos y, también algunos microorganismos patógenos (Chairungsri, 2022).

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de tipo n, debido a una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno, que son compensadas por la presencia de centros  $\text{Ti}^{4+}$  (Chen D. C., 2020). La fase anatasa y la fase rutilo son las más representativas, ambas pertenecen al sistema cristalino tetragonal; sin embargo, presentan diferencias notables en su arreglo estructural y en su estabilidad; por su parte, la brookita es la menos común por su baja estabilidad, Tabla 1 (Zhang H. B., 2000).

Tabla 1. Cuadro comparativo de los polimorfos del TiO<sub>2</sub>

Característica	Anatasa	Rutilo	Brookita
Sistema cristalino	Tetragonal Centrada caras	Tetragonal simple	Ortorrómico
Estructura	Abierta	Compacta	Compleja
Unidades TiO <sub>2</sub> /celda unitaria	4	2	8
Densidad	Baja	Alta	Intermedia
Estabilidad	Estable Tambiente	Más estable termodinámicamente	Menos estable que anatasa y rutilo
Transformación térmica	A rutilo ~730 °C (irreversible)	No se transforma	A rutilo al calentarse

El rutilo con ~3.0 eV es la fase más estable usada preferentemente en pigmentos y aplicaciones ópticas. La anatasa con Eg de ~3.2 eV y la brookita de ~3.1 eV son las fases más empleadas en fotocatálisis –la brookita es poco estudiada– pero solo se activan con luz del espectro UV (Diebold, 2003). Para aprovechar el espectro de luz solar (blanca o visible) en el proceso de fotocatálisis, surge la necesidad de diseñar un material que actúe de manera sinérgica con el TiO<sub>2</sub> (Zhang Q. L., 2016).

### 1.3. Sistema (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>

Uno de los mecanismos más explorados para mejorar la eficiencia de la actividad fotocatalítica en el espectro visible del TiO<sub>2</sub>, es el acoplamiento de semiconductores con diferentes valores de energía de banda prohibida. El óxido de aluminio o alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es un material deseable para diferentes aplicaciones, su matriz pasiva lo convierte en un soporte adecuado para el TiO<sub>2</sub>, es anfotérico, actúa como un material adsorbente, matriz de porosidad homogénea además de poseer una elevada estabilidad térmica e hidrolítica (Huang, 2020; Ren Y, 2019; Wang Z. H., 2015).

Debido a la proximidad de la Eg del TiO<sub>2</sub> con la posición de la banda de valencia de la α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.3 ± 0.02 eV (Filatova, 2015), el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> actúa como portador de carga por lo que el proceso de recombinación se reduce, en consecuencia, los pares h<sup>+</sup>–e<sup>–</sup> fotogenerados dan lugar a especies reactivas del oxígeno favoreciendo las reacciones en cadena de óxido-reducción para la degradación por oxidación avanzada de diferentes contaminantes orgánicos.

En el presente estudio se analiza de manera sistemática el efecto que tiene la relación molar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y ópticas de la heteroestructura (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>. Se busca determinar cómo la variación en la proporción de ambos óxidos modifica características clave tales como la morfología, el área superficial específica, la cristalinidad, la distribución de fases y la configuración electrónica del material. Asimismo, se evalúa la influencia de estas modificaciones en el desempeño fotocatalítico del sistema, específicamente en su eficiencia para la degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación con luz visible, con el fin de establecer

correlaciones directas entre la composición, las propiedades obtenidas y la actividad fotocatalítica resultante.

## 2. Metodología Experimental

### 2.1. Síntesis del sistema (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>.

El sistema fotocatalizador de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> se obtuvo por la técnica Sol-Gel (Figura 2), donde x=0, 0.50, 0.75 y 1.0 corresponde a la relación molar entre el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub>. Se empleó sulfato de aluminio [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]•18H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, pureza ≥97% y butóxido de titanio Ti[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> Sigma-Aldrich, pureza ≥97% como precursores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el TiO<sub>2</sub>. Etanol absoluto CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, Sigma-Aldrich, pureza ≥ 99.5 % como solvente, hidróxido de sodio NaOH, Meyer, pureza ≥ 97.0 % como agente mineralizante, ácido nítrico HNO<sub>3</sub>, JT Baker, pureza 65.5 % como catalizador y Azul de metileno [C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S•xH<sub>2</sub>O], Sigma-Aldrich, pureza ≥ 95.0 % como contaminante orgánico de estudio.

En un primer paso, se disolvió la masa calculada de [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]•18H<sub>2</sub>O en agua destilada a 70°C para preparar una solución 0.1 M. El volumen calculado de esta solución para cada una de las diferentes proporciones molares se colocó en un vaso de precipitados de 200 mL y se mantuvo en agitación durante 10 min para después adicionar por goteo, una solución 1 M de NaOH hasta alcanzar un pH=9. La mezcla se mantuvo en agitación por 5 h a 70°C, transcurrido este tiempo el precipitado se separó por centrifugación a 4000 rpm durante 15 min y se lavó tres veces con una solución agua-etanol 1:1 (v:v) para eliminar el exceso de iones SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>. El precipitado se re-suspendió en 50 mL de etanol absoluto y se dejó en envejecimiento durante 24 h para favorecer la formación del gel de oxo-hidróxido de aluminio, AlO(OH).

En un segundo tiempo, tres horas previas al término del tiempo de envejecimiento del gel de AlO(OH), se preparó una solución de butóxido de titanio en etanol absoluto en una proporción 1.5:8.5 en volumen, para cada proporción molar. El volumen medido de esta solución se colocó en un vaso de precipitados y se mantuvo en agitación por 10 min, se adicionó por goteo una solución 0.3 M de HNO<sub>3</sub> hasta un pH=2, iniciando las reacciones sucesivas de hidrólisis y condensación. Se dejó en agitación por 2 h para dar lugar a la formación del gel de TiO(OH)<sub>2</sub>. Los 50 mL del gel de AlO(OH) del paso anterior se mezclan con el gel a mezcla se mantuvo en agitación por 2 h para formar el complejo de óxidos de Al-Ti.

Al término de este tiempo, se separó el precipitado por centrifugación y se lavó 3 veces con agua. El precipitado blanco se secó a 80 °C por 1 h para eliminar el agua adsorbida, posteriormente a 180 °C por 1 h para eliminar el agua de coordinación para finalmente, someterlo a tratamiento de recocido de 700 °C por 5 h para obtener el sistema de óxidos de (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>.

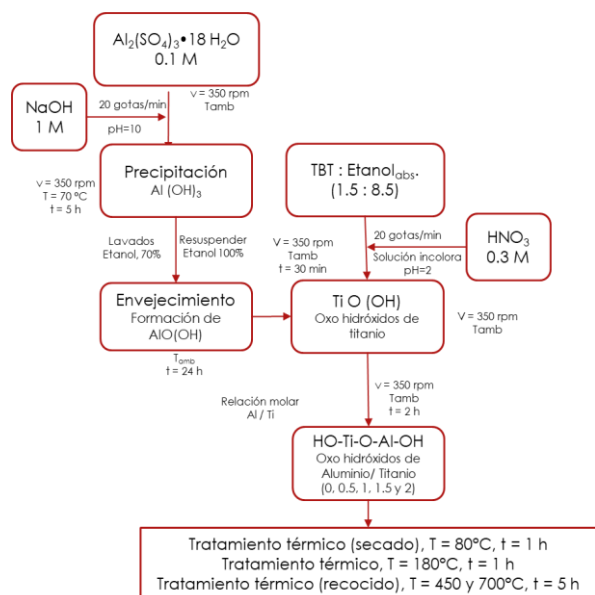


Figura 2. Desarrollo experimental para obtener los polvos y recubrimientos del sistema fotocatalizador  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ .

## 2.2. Caracterización del sistema $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ .

La estructura cristalina de los polvos del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  se caracterizó por Difracción de rayos X, en un Difractómetro, Marca Bruker, Modelo Advance D8, radiación  $K_\alpha$  de Cu ( $1.54184 \text{ \AA}$ ), temperatura ambiente, ángulo  $2\theta$ , rango de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  con pulso de  $0.02 \text{ s}^{-1}$ . La energía de banda prohibida se obtuvo por la ecuación de Tauc a partir de los valores de absorbancia obtenidos en un Espectrofotómetro UV-Vis, Marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35, operación en barrido de 200 a 900 nm. La morfología y distribución de tamaño de las partículas se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido a través de un Microscopio electrónico de barrido con campo de emisión, Marca Hitachi, Modelo SU5000.

## 2.3. Degradación fotocatalítica del Azul de Metileno (AM) por el sistema $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ .

Se empleó un reactor cilíndrico de vidrio boro silicato con una relación altura/diámetro interno de 2.8; una entrada inferior roscada para suministro de un flujo de 5L/min de aire proveniente de una bomba marca Dolphin, modelo Z80, con la finalidad de homogeneizar el sistema y suministrar oxígeno al medio como aceptor de electrones fotogenerados. Por la parte superior se introdujo un medidor multiparámetro marca Hanna Instruments, modelo HI98194 para determinación de pH y temperatura. El reactor se colocó en una cámara oscura (Figura 3a) iluminada por 8 lámparas de LED's de luz visible, marca Phillips, MR16 de 4 W, 400 lúmenes, rango de emisión de 410–760 nm con un máximo 600 nm, colocadas a 20 mm del cuerpo del reactor (Figura 3b).

Para la determinación de la concentración remanente del AM, se obtuvo el espectro de absorción del AM de 200 a 700 nm para determinar la longitud de onda de máxima absorción que fue de 664 nm. Se preparó una solución de 50 mg/L de AM de la cual se tomaron alícuotas para preparar una serie de 12 tubos con concentraciones de AM de 0 a 7 mg/L, esta solución patrón fue la misma de la cual se tomaron las alícuotas cada uno de los ensayos de degradación de AM. Se registró el valor de absorbancia a 664 nm para cada concentración conocida y se obtuvo la curva de calibración del AM, cuya ecuación de la recta (1) con  $R^2=0.9972$  (Figura 3c).

$$[AM] = \frac{A_{664} + 0.01816}{0.15736} \quad (1)$$

Todas las experimentaciones se realizaron en un volumen de 2.5 L y por triplicado. Las soluciones contenían 125 mg/L del fotocatalizador y 5 mg/L de AM. Antes de iniciar la irradiación, las muestras se mantuvieron 30 min en agitación y en completa oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción, tras lo cual se tomó una muestra inicial (3 mL) para determinar la concentración del AM a 664 nm. Posteriormente se encendieron las lámparas LED de luz visible y se recolectaron muestras de 3 mL cada hora para cuantificar la concentración remanente mediante UV-Vis. El estudio se realizó para todas las proporciones molares  $x = 0, 0.5, 0.75$  y 1 del fotocatalizador  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ .

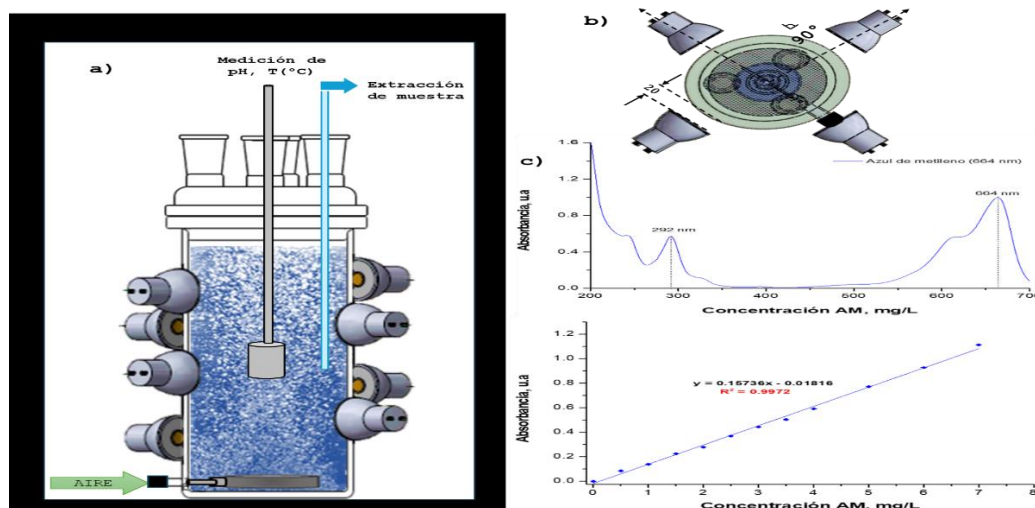


Figura 3. Reactor para pruebas de fotocatalisis, a) cámara oscura y arreglo de lámparas, b) disposición de las luces alrededor del reactor (20 mm de distancia) y c) espectro de absorción del AM y curva tipo.

## 3. Análisis de Resultados

### 3.1. Difracción de Rayos X.

En la figura 4a, se presenta el difractograma de la muestra sintetizada de  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ). De acuerdo con las condiciones de síntesis arriba de  $500^\circ\text{C}$  aparece el primer pico del plano (110) característico de la fase rutilo a  $27.5^\circ$ ; entre  $600$  a  $700^\circ\text{C}$  la fase anatasa se transforma completamente a rutilo, siendo la fase estable más predominante (Farhadian-Azizi, 2013). En concordancia con la carta ICSD 98-008-2085, los planos (011), (111), (121), (220) y (031) a  $36.1^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,  $54.3^\circ$ ,  $56.6^\circ$  y  $69.0^\circ$  ratifican que no se presenta otra fase adicional para el  $\text{TiO}_2$ .

El sistema de óxidos  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  en las proporciones molares  $x=0.50$ ,  $0.75$ ,  $1.0$  (Figura 4b), muestran el plano (101) a  $25.3^\circ$  característico de la fase anatasa, además de los planos

(013), (004), (200), (105), (211) y (024) a ángulos  $2\theta$  de  $36.9^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $53.9^\circ$ ,  $55.0^\circ$  y  $62.7^\circ$  respectivamente (ICSD No. 98-015-4603). Como se mencionó anteriormente, la transición de la fase anatasa en rutilo se presenta por arriba de los  $700^\circ\text{C}$ , sin embargo, la transición mencionada no ocurre, debido a la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuya presencia se hace evidente en este sistema por el plano (103) a  $37.7^\circ$  característico de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Grzmil y colaboradores (Grzmil, 2013), mencionan que la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  altera la energía superficial del  $\text{TiO}_2$  y bloquea la nucleación y el crecimiento de la fase rutilo. Finalmente, el incremento en la proporción molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hace que el pico de su plano (103) se observe más intenso y más ancho debido a que los picos de los planos (013) y (004) de la fase anatasa pierden definición (Fu, 2020).

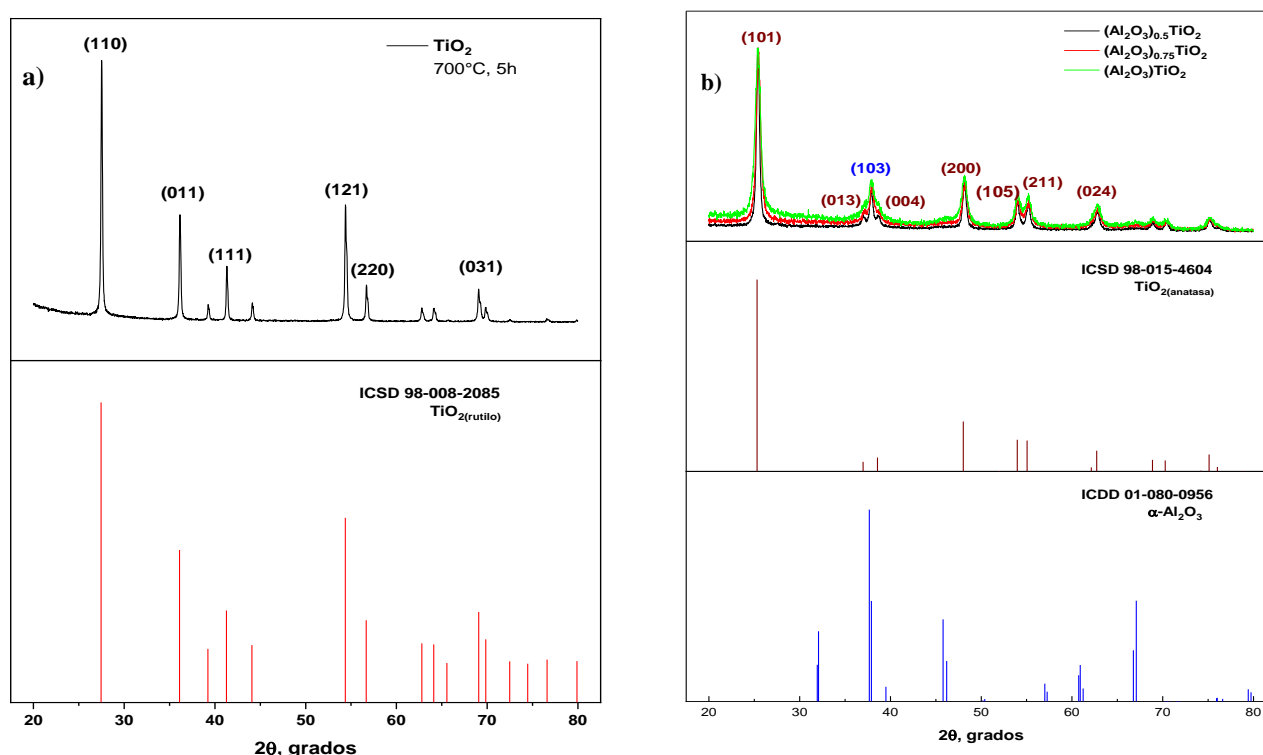


Figura 4. Difractogramas del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ , a)  $\text{TiO}_2$  fase rutilo ( $x=0$ ) y b) sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  para  $x=0.5$ ,  $0.75$  y  $1.0$  (fases anatasa para el  $\text{TiO}_2$  y alfa para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3.2. Espectroscopia UV-vis

El espectro UV-Vis (Figura 5a) para el  $\text{TiO}_2$  muestra la banda de máxima absorción característica en el rango UV aproximadamente a  $220\text{ nm}$ , Martínez-Gómez y colaboradores (Martínez-Gómez, 2022), determinaron que el óxido de titanio absorbe a longitudes de onda que van de  $200$  a  $380\text{ nm}$ , estas bandas son el resultado de la transferencia de carga de  $\text{O}^{2-}$  (orbitales  $2p$ ) a la banda de conducción del  $\text{Ti}^{4+}$  (orbitales  $3d$ ), característica de la fase anatasa. Para el sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ , las proporciones  $x=0.5$  y  $x=1.0$  muestran un comportamiento similar al  $\text{TiO}_2$  pero con una banda de absorción más ancha entre  $200$ - $300\text{ nm}$  en ambos casos la presencia de alúmina no modifica sustancialmente la absorción del sistema.

Por otro lado, la proporción  $x=0.75$ , muestra una banda de absorción débil entre  $300$ - $400\text{ nm}$  asociada al  $\text{TiO}_2$  además de una banda de absorción de intensidad media entre  $400$  a  $650\text{ nm}$  correspondiente al rango visible lo que abre la posibilidad de ampliar su actividad fotocatalítica (Chen Y. L., 2021). Diversos trabajos han demostrado, que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduce eficazmente la recombinación electrón-hueco y mejora las propiedades de absorción en el espectro visible. Ho, Ying-Ro y su equipo de investigación (Ho, 2021), desarrollaron un fotodetector con una capa activa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en nanorodillos de  $\text{TiO}_2$  obtenida por la técnica de deposición en fase líquida, la fotocorriente generada aumentó 5 órdenes de magnitud desde el estado oscuro a iluminado con luz UV, concluyendo, que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejoró el rendimiento de absorción-activación del  $\text{TiO}_2$  al reducir las vacantes de oxígeno en el semiconductor  $\text{TiO}_2$ .



El diagrama de Tauc reveló, que la energía de banda prohibida indirecta de 2.50 eV se vió favorecida por la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al aumentar las transiciones electrónicas permitidas de la banda de valencia a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , favoreciendo así, la absorción en el espectro visible (figura 5b) además de reducir la recombinación de electrones fotogenerados.

La energía de banda prohibida directa de 2.75 eV (Figura 5c), refiere que la interacción fonón-electrón previo al salto del electrón fotoinducido a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  es resultado del contacto físico entre ambos óxidos; en consecuencia el sistema puede absorber luz visible lo que se atribuye a la reducción del fenómeno de recombinación del  $\text{TiO}_2$  debida a de la alineación de la banda de energía prohibida del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la del  $\text{TiO}_2$ , esto se confirma por el ensanchamiento de la banda de absorción entre 300 a 380 nm (Karunakaran, 2010). La energía de banda prohibida de 3.15 eV es característica de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  (Ahmad, 2023).

### 3.3. Microscopía Electrónica de barrido

El estudio de la morfología de los polvos obtenidos a diferentes proporciones molares de  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  reveló que, al aumentar la relación molar del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  se condujo a una disminución del tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En la Figura 6a, la morfología para el  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ) demostró ser heterogénea y similar a bastones cortos tipo a los granos de arroz, con un tamaño promedio de  $0.50\mu\text{m}$  ( $\sim 500$  nm); las partículas del sistema con  $x=0.5$  ( $\text{Al}:\text{Ti}= 1:1$ ) mostraron una morfología casi esférica con una distribución de diámetro entre 0.10 a  $0.60\mu\text{m}$  (Figura 6b), siendo la media de  $0.40\mu\text{m}$  ( $\sim 400$  nm).

El tamaño de partícula disminuyó, para la proporción  $x=0.75$ , presentando partículas esféricas entre 0.10 y  $0.40\mu\text{m}$  con una media de  $0.25\mu\text{m}$  ( $\sim 250$  nm), se observaron aglomeradas, posiblemente, debido al aumento de la energía de superficie (Figura 6b). Cuando la relación molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue equivalente al  $\text{TiO}_2$  ( $x=1$ ) no se observó una morfología definida, sino una elevada aglomeración de partículas en montículos como consecuencia del incremento de la energía superficial (Figura 6d).

Akkaya y Tepehan (Akkaya Arer, 2014), estudiaron la influencia de la proporción  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  en las propiedades estructurales y ópticas de películas del nanocomposito  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositadas sobre sustratos de vidrio por el método sol-gel; los resultados mostraron que el tamaño de partícula disminuyó con el aumento de la proporción  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impide la aglomeración de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , depositadas sobre sustratos de vidrio. Las películas exhibieron absorción a longitudes de onda correspondientes al rango azul del espectro visible debido al efecto del tamaño cuántico, cuando la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el nanocomposito se incrementó. Adicionalmente, la rugosidad de las partículas se incrementa al disminuir la proporción volumétrica  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  debido a un incremento en el tamaño de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Microestructuras mesoporosas entrelazadas en forma de vid, como las obtenidas en este trabajo, fueron sintetizadas por Liu y colaboradores (Liu X, 2023) al sintetizar compuestos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de sinterización por arriba de  $650^\circ\text{C}$  mediante el método sol-gel, dicho compuesto se depositó sobre la superficie de acero al carbono Q235 para mejorar su resistencia a la corrosión.

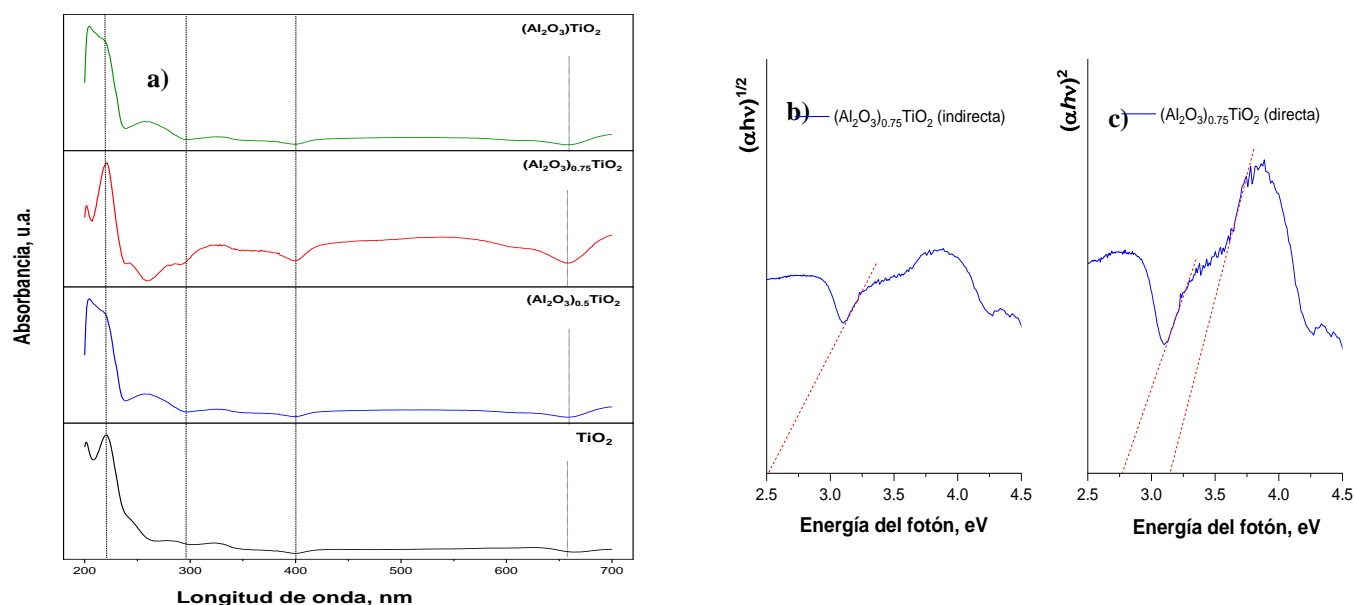


Figura 5. a) Espectro de absorción del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  con  $x=0$  en la parte inferior hasta  $x=1$  en sentido ascendente, Diagrama de Tauc de  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$ , b) cálculo de energía banda prohibida indirecta y c) cálculo de energía banda prohibida directa.

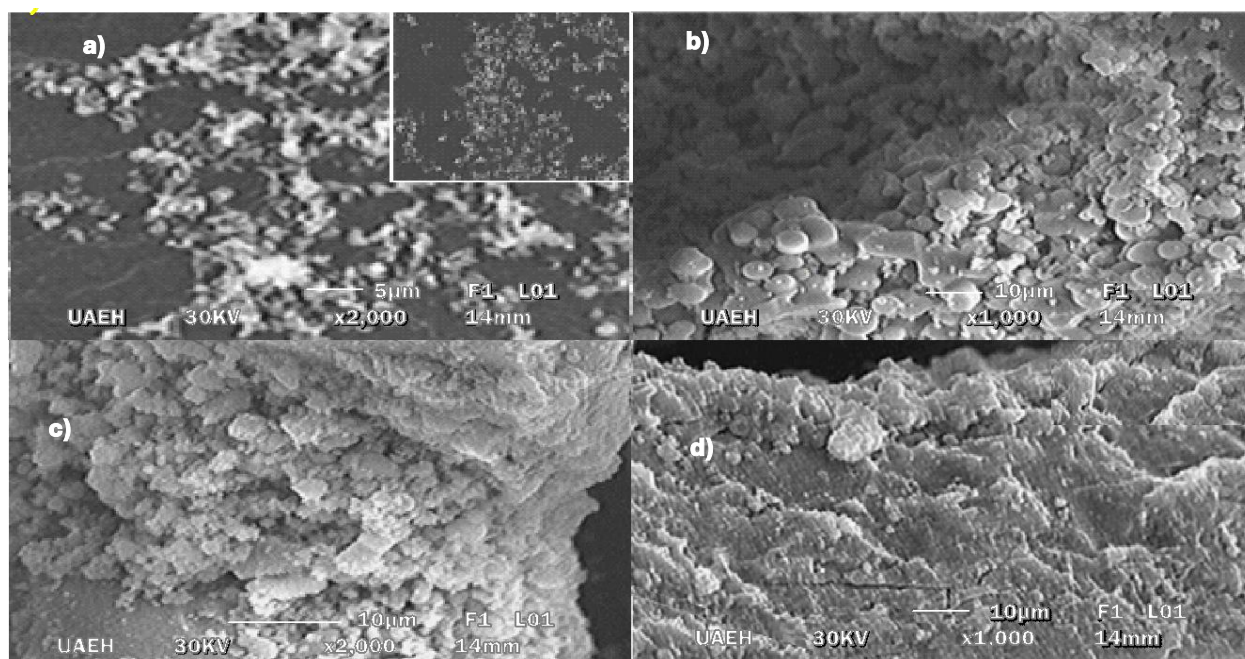


Figura 6. Microscopía electrónica de Barrido del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  tratados a 700 °C, 5 horas, 1000X, 30 kV; (a) Partículas de  $\text{TiO}_2$  ( $x=0$ ), (b) Partículas de  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}\text{TiO}_2$  ( $x=0.5$ ); (c) Partículas de  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$  ( $x=0.75$ ) y (d) Partículas de  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  ( $x=1$ ).

### 3.4. Degradación fotocatalítica del Azul de Metileno (AM) por el sistema $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$ .

El análisis de la degradación del AM por los polvos sintetizados del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  para proporciones molares de  $x=0, 0.5, 0.75$  y 1 (Figura 7a) permitió ratificar que la presencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejora la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  en el espectro visible. El  $\text{TiO}_2$  solo degradó el 11.4% de AM, mientras que el fotocatalizador  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$  en concordancia con sus propiedades fisicoquímicas y ópticas, degradó 43.5% de AM el doble de eficiencia con respecto a los fotocatalizadores  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.5}\text{TiO}_2$  y  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  y 4 veces más eficiente que el  $\text{TiO}_2$ .

Uno de los riesgos de emplear fotocatalizadores sólidos es la saturación de su superficie activa, es decir, cuando una sustancia se enlaza fuertemente a las posiciones de adsorción o sitios activos. Estas sustancias pueden ser impurezas, que acompañan a los reactivos o los mismos productos de la reacción que suelen tener compuestos de S, N y P (Sharpe, 2023). Para el caso del  $\text{TiO}_2$  posterior a 3 h de fotocatalisis se observa saturación superficial, la concentración en solución del AM se mantiene constante; en contraparte, el sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  en sus diferentes proporciones molares mantiene una pendiente negativa durante el periodo de estudio, como ya se ha descrito, la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersa los dominios fotocatalíticos del  $\text{TiO}_2$  además de crear sitios de almacenamiento adicionales para los productos de oxidación lo que reduce el fenómeno de saturación superficial (Huang, 2020; Ren Y, 2019; Wang Z. H., 2015).

La degradación del AM se modeló como una cinética de pseudo primer orden (figura 7b), el sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$

muestra una tendencia lineal con coeficientes de determinación de  $R^2=0.9966$ ,  $R^2=0.9875$  y  $R^2=0.9957$  para las proporciones  $x=0.5, 0.75$  y 1.0 respectivamente, lo que indica que la eficiencia de degradación depende únicamente de la concentración del contaminante siempre que todas las demás variables del proceso se mantengan constantes. En contraste, este modelo no fue del todo preciso para el  $\text{TiO}_2$  con un coeficiente de determinación de  $R^2=0.7389$ , por lo que se infiere que la eficiencia de degradación no solo depende de la concentración del AM, sino también de la pobre superficie activa del  $\text{TiO}_2$ .

La constante de velocidad de degradación fotocatalítica del AM para el sistema más eficiente  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$ , fue de  $k_{\text{cat}}=0.0935 \text{ h}^{-1}$ , de acuerdo al modelo lineal, se puede predecir que el 90% de AM se degradaría en 24 h, por su parte los sistemas  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  con  $x=0.5$  y 1.0, con una velocidad de degradación de  $k_{\text{cat}}=0.0428$  y  $0.0478 \text{ h}^{-1}$  alcanzarían el mismo porcentaje de degradación en aproximadamente el doble de tiempo. (Figura 7).

La eficacia de un fotocatalizador sólido depende de que el contaminante se quimioadsorba en su superficie, formando un complejo que permita su reacción con especies oxidantes radicalarias responsables de iniciar su transformación (Bertrán & Núñez, 2002). Lo anterior permite destacar la baja eficiencia de degradación del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{TiO}_2$  ( $x=1$ ) con mayor contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en comparación con  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$  como resultado de que la pérdida de área superficial debida a la elevada aglomeración presentada, limitando la absorción de la radiación en el espectro UV-visible, por lo que la eficiencia para degradar el AM fue aproximadamente 1.8 veces menor.

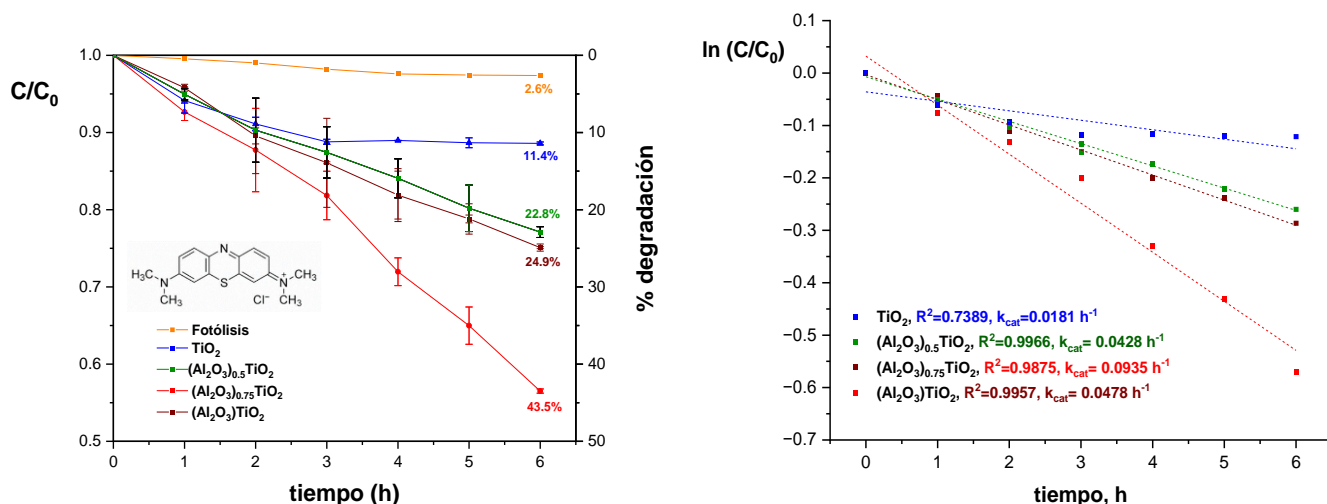


Figura 7. a) Degradación fotocatalítica de AM empleando fotocatalizadores del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  en suspensión, b) Cinética de degradación de pseudo primer orden en la degradación de AM.

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron polvos del sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  por la técnica sol-gel para  $x=0, 0.50, 0.75$  y  $1.0$ . El incremento de la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  favoreció la disminución de tamaño de partícula con la subsecuente aglomeración y pérdida de área superficial para la proporción  $x=1.0$ : La proporción  $x=0.75$  presentó bandas de absorción de 300 a 400 nm como resultado del contacto físico entre ambos óxidos y en el espectro visible de 400 a 650 nm debido a que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduce eficazmente la recombinación electrón-hueco y mejora las propiedades de absorción en el espectro visible.

La eficiencia de degradación del AM por fotocatálisis empleando el sistema  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x\text{TiO}_2$  con  $x=0.75$  mostró una mayor eficiencia para degradar el AM (43.5%) aproximadamente 4 veces más eficiente que el  $\text{TiO}_2$  (11.4%) y 2 veces más que para  $x=0.5$  y  $1.0$  (22.8% y 24.9%), éstos resultados estuvieron en concordancia con las propiedades fisicoquímicas, estructurales y ópticas analizadas de la muestra  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$ .

Cómo trabajo futuro se pretende explorar la muestra  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.75}\text{TiO}_2$  mediante química computacional para explicar la eficiencia de esta proporción molar entre el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente se pretende inmovilizar el sistema para reducir las operaciones de separación y lavado del fotocatalizador para su reúso.

#### Referencias

- Ahmad, I. Z. (2023). Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102830. doi:10.1016/j.cis.2022.102830
- Ahmed, S. R. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of Phenols and dyes in wastewater: A Review. *Water Air Soil Pollution*, 215, 3-29. doi:10.1007/s11270-010-0456-3
- Akkaya Arer, U. T. (2014). Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$  ratio on the structural and optical properties of  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composite films produced by sol gel

method. *Composites Part B: Engineering*, 58, 147-151.

doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.023

Al Míad, A. P. (2024). Metal oxide-based photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants for a sustainable environment: a review. *Nanoscale Advances*, 6(19), 4781-4803. doi:10.1039/d4na00517a

Barcelo, D. P. (2005). *Emerging Organic Pollutants in Waste Waters and Sludge (Water Pollution)*. Barcelona, España: Springer.

Behpour, M. A. (2012). Study of the photocatalytic activity of nanocrystalline S, N-codoped  $\text{TiO}_2$  thin films and powders under visible and sun light irradiation. *Applied Surface Science*, 258, 6595-601. doi:10.1016/j.apsusc.2012.03.085

Beltrán Nishizaki, E. (2022, 09 06). El aga y sus obras, tema de seguridad nacional. *Heraldo de México*, p. 22. Retrieved 12 02, 2022, from heraldodemexico.com.mx

Bertrán, J., & Núñez, J. (2002). *Química Física (vol. 2)*. Barcelona: Ariel Ciencia.

Byrne, C. S. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3531-3555. doi:10.1016/j.jece.2017.07.080

Chairungsri, W. S. (2022). Direct dye wastewater photocatalysis using immobi-lized titanium dioxide on fixed substrate. *Chemosphere*, 268, 131762. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131762.

Chen, D. C. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121725

Chen, Y. L. (2021). In-situ Preparation of  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  Heterojunction Based on MOFs-Derived  $\text{TiO}_2$  with Improved Photocatalytic Performance. *Journal of Physics: Conference Series, International Conference on Advanced Materials and Ecological Environment*, 2168, 012017.



- Dewil, R. M. (2017). New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal Environmental Management*, 195, 93-99. doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.010
- Dhameliya KB, A. C. (2023). Assessment of Wastewater Contaminants Caused by Textile Industries. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 17(3), 1477-1485. doi:https://doi.org/10.22207/JPAM.17.3.09
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229. doi:https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- Farhadian-Azizi, K. B.-M. (2013). Transition from anatase to rutile phase in titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by complexing sol-gel process: effect of kind of complexing agent and calcinating temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65, 329–335. doi:10.1007/s10971-012-2940-2
- Filatova, E. O. (2015). Interpretation of the hanging the Band Gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depending on its crysalline form: Connection with different local symmetries. *The Journal of Physica Chemistry*, 119(35), 20755-20761. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06843
- Fu, W. ., (2020). Exceptionally thermal-stable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanofibers by depressing surface-initiated grain growth as new supports for anti-sintering Pt nanoparticles. *Materials Today Nano*, 11, 100088. doi:10.1016/j.mtnano.2020.100088
- Grzmil, B. ., (2013). Study of the anatase to rutile transformation kinetics of the modified TiO<sub>2</sub>. *Polish Journal of Chemical Technology*, 15(2), 73–80. doi:10.2478/pjct-2013-0026
- Huang, Z. Z. (2020). Experimental method to explore the adaptation degree of type-II and all-solid-state Z-scheme heterojunction structures in the same degradation system. *China Journal Catalysis*, 41, 1522-1534. doi:10.1016/S1872-2067(19)63495-9
- Karunakaran, C. A. (2010). Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352, 68-74. doi:10.1016/j.jcis.2010.08.012.
- Khan, A. K. (2020). Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment. *Journal of Cleaner production*, 269, 122411. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122411.
- Krishnan, A. S. (2024). A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. *Journal of Environmental Sciences*, 139, 389-417. doi:10.1016/j.jes.2023.02.051
- Kumar, R. Q.-A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. doi:10.1016/j.csee.2022.100219
- Kusumlata, A. B. (2024). Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. *Limnological Review*, 24(2), 126-149. doi:https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007
- Lin, J. Y. (2023). Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4, 785–803. doi:10.1038/s43017-023-00489-8
- Liu X, W. Y. (2023). Preparation and Corrosion Properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating on Q235 Carbon Steel. *Coatings. Coatings*, 13(12), 1994. doi:10.3390/coatings13121994
- López, R. (2017). *Gaceta UNAM*. (D. G. Social, Ed.) Retrieved from México experimenta escasez de agua y falta de equidad en su distribución: https://www.gaceta.unam.mx/mexico-experimenta-escasez-de-agua-y-falta-de-equidad-en-su-distribucion/
- Martinez-Gómez, C. R.-V. (2022). Photodegradation and Mineralization of Phenol Using TiO<sub>2</sub> Coated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of Thermic Treatment. *Processes*, 10, 1186. doi:10.3390/pr10061186.
- Monali P., I. D. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295. doi:10.1016/j.jenvman.2022.115295
- Noticias ONU. (2021, 10 29). Retrieved 02 04, 2024, from La Conferencia sobre el Cambio Climático COP26: https://news.un.org/es/story/2021/10/1499162
- Ossai, I. A. (2020). Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. *Environmental Technology & Innovation*, 17(1), 100526. doi:10.1016/j.eti.2019.100526
- Ren Y, Z. L. (2019). Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO inclusions on precipitation of MnS in Si-Mn-killed 304 stainless steels. *Ironmaking & Steelmaking: Processes, Products and Applications*, 46(6), 558-563. doi:10.1080/03019233.2018.1491170
- Sadeq, Z. M. (2019). Low cost, fast and powerful performance interfacial charge transfer nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capturing of light photocatalyst eco-friendly system using hydrothermal method. *Materials Letters*, 254, 120-124. doi:10.1016/j.matlet.2019.07.050
- Sharpe, S. (2023, 04 19). *Maychola*. Retrieved from Azul de metileno: https://maychola.com/azul-de-metileno/
- Suresh-Kumar, M. S. (2018). Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). *Journal of Water Process Engineering*, 23, 250-256. doi:10.1016/j.jwpe.2018.04.004
- Wang, J. W. (2020). Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126158. doi:10.1016/j.cej.2020.126158
- Wang, Z. H. (2015). Preparation and Characterization of Highly Flexible Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hybrid Composite. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 412071. doi:10.1155/2015/412071
- Wawrzyniak, B. M. (2016). Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO<sub>2</sub> photo-catalyst containing nitrogen. *Applied*

- Catalyst B Enviromental*, 62, 150-158.  
doi:10.1016/j.apcatb.2005.07.008
- Xu, L. S. (2012). Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol–gel strategy. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 1071-1076.  
doi:10.1016/j.matchemphys.2011.12.069
- Zhang, H. B. (2000). Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of TiO<sub>2</sub> Polymorphs. *Journal of Materials Research*, 15(2), 437-448.
- Zhang, Q. L. (2016). The dependence of photocatalytic activity on the selective and nonselective deposition of noble metal co-catalysts on the facets of rutile TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, 337, 36-44.  
doi:10.1016/j.jcat.2016.01.001
- Zhu, L. L. (2017). Ligand-free rutile and anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 33, 20084-20092.  
doi:10.1039/c7ra00134g