



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**Influencia del rutenio en la oxidación fotoelectrocatalítica del colorante textil azul Terazil utilizando un fotoanodo de matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub> iluminado con luz UV y luz visible**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PATRICIA GARCÍA RAMÍREZ**

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ**

**NOMBRE DE LOS SINODALES:**

**DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS**

**DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

**DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ**

**DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ**

**DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO (CIO)**

**DRA. ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ (CIDETEQ)**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**ENERO 2021**



Cuernavaca, Morelos, a 11 de noviembre de 2020.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ**  
**COORDINADOR DEL POSGRADO EN**  
**INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**P R E S E N T E**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Influencia del rutenio en la oxidación fotoelectrocatalítica del colorante textil azul Terazil utilizando un fotoanodo de matriz de nanotubos de TiO<sub>2</sub> iluminado con luz UV y luz visible, que presenta la alumna **Patricia García Ramírez**, para obtener el título de **Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente  
*Por una humanidad culta*  
*Una universidad de excelencia*

<b>DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ</b>
<b>DR. ARMANDO HUICOHEA RODRÍGUEZ</b>
<b>DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS</b>
<b>DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ</b>
<b>DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO</b> (CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A.C.)
<b>DRA. ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ</b> (CENTRO DE INV., Y DESARROLLO TEC., EN ELECTROQ.)
<b>DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ</b>

Se adiciona efirma UAEM



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

**Sello electrónico**

**SUSANA SILVA MARTINEZ** | Fecha:2020-12-14 14:18:05 | Firmante  
 11tkeCcsFxiM6hthAmikKy+ah5GNUIhJH6Kulq8BoCUXtk5POMovDOSV+hqRzbuELQgZ2wYnaJ5eNYFxfGpCbV/H9aDGBGL29gT6WLA81pb7NcvAF6YobF9mBlp05dB0Yjpk9k  
 KSN2G9ZJCbseciDeSNFPAje0hel5wutvVx8zbhZBcp/skolUQLqrcyLb2M+v4vGZIALNBLNzzmlUA7rB/vkDyxBDk+DtW85qEGQxwCgh8NEOTmFzrAE3B/XirbTqppF5xN/ukT  
 5qgKvR/bvxdxmK0IGdwwP6PyW7ofvgG3RP7BB4cpl4Mg6mqhofSshahmOhn/xY704JFLW==

**CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO** | Fecha:2020-12-14 14:30:45 | Firmante  
 pcW3mMLTi+k1KSybT2apIOYZMO38l6rsa8vDru6XD55+xKvXfVojFD2iy6ywTpU5eRBCsHBHY6ICglibdPtQWxTqWsmV5zpw5OeTirTyzeVilYMHROyilbThaZPrAC1b3Yhg5K  
 D61HwU9IqaDP208BZ1922oT0yWjyWQLHbV6w0dyJzwQL5TAPumS6dmqBHG0W33ZUdCrKcveotMfo/8q2mC65ayxppA4wAyVGlq+B/0PDZpNmM6P5vbsvXsdiUC7UUGwe  
 8xMwpLAl0hr46Q1YbV+UnVhCvnhEpbKauvCfzbMmb2SQpRuLh8q5pHdxPGO7Mj4bKva4XqWg==

**ARMANDO HUICOCHEA RODRIGUEZ** | Fecha:2020-12-14 14:49:31 | Firmante  
 tIcaxwQDNyDooQbeBKnXhNCSheP/lJkm0oY5lbuJvCZ+vnu2hK5zaA/JkYcZi4MMIYby29bQvbsgaRo0ZP4mebHOfuwi6MlgYtJl6Svflm2PjTJ29MGA9SLyCIH+sNqwy2Ug5yD  
 yBDKdJluMpDelu680ZC8r40krR1clvsx/FkcTIOX4Cg57Fh2a4+mKu7i7DGGZZGNp4W6IRt1nR3ZEngluG8F8vkoIDY7xRj+bzLzov7M6FxyYlP/evPsYU8X5WV59bBqWV  
 YIDtpLhyzOtk9NqfmaEO9xy+RpvUESV+Ys0y20y44b+lxNNzWnPL6Eu7YQ==

**JOSE ALFREDO HERNANDEZ PEREZ** | Fecha:2020-12-14 14:50:41 | Firmante  
 ClqxUcU9fIU9QnGSmQyeGag9DbwuthBwHQnb5brUSZyxPA/0mBJR1lIm4pRi7UupExjQEi8FAjZwa6+A53algQhdv+d+uubLV+HfBMSj3+qeRtrMZxai4IQYpfK6Q+thgsI5d2C10I  
 MBWm9Fu1k3blqLaLW8QsJvwaTjzqHONXMsHSTd7bTQCmW4NjJ5L4ZV/Oh6JuaA0NDGQznCg9E78zQvMQ0PDia4VWRMhzdyt4k5LY7fYrPHDhK7WdN07bvux  
 mY06dOVHjAVK2EzD8W2h+gXdp1HGPHVqr683FmgpyYbzeQLZV0tul1ywhD0W0hC4J+Quw==

**ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ** | Fecha:2020-12-14 15:21:09 | Firmante  
 crUcyLMvVF0jzPK0n3eq0KZKMJ0tdmISF4QqV3Cpah4T8DpqJ7ydGSRyF10ZTgYcBzpbdHpoTunWD4ivak/0N9UosnM3gd8jfsEqP9pnfJBFt5eN0axZ/vbsi841lLgbWaf67Vt  
 zoWpVeid/7D+HP0T8lzJGvg5WYI5oRoRzp18jWoRwRKj8ih0PccQc18w+TSGDJT6nrlnwo2o64e0vG8jbflyYILT34DjRrONILmzrXxc8nR0YoJpx7OyQubVW4INXm+hJxqcs  
 NINs/Ndw+Ufct8ePNCJINewEA4L10ASR3CEzsW+h60zVedRkuHE8X1dGrhOUMg==

**JOSE GONZALO GONZALEZ RODRIGUEZ** | Fecha:2020-12-14 15:51:00 | Firmante  
 ZaOylaP5nhZn9tnrWgbi/8hb0NRIPw/CUufhrJoxycu3l8pEO73d1nhCIsArD9meymRuCOrzMBww7VMTpu5ZilcOMHO4ggZIFhgZEOEi85Ny9YHctyJ43GJvUCdmNUvzFzlwUo7T  
 +ZGUKBTMAT3UkUnVnteE8fa2Ndh35zTY8vYZgnik555vhIOGJMBZUILeTALeiuKJzJDF+4j32EQWRNEOXy2Z+AL5hKUniy4w042Rn1UoeRy4h7V43XaG8eWV/jphUdkQq844AG  
 sK08TYHpl0/NQiggtNusGMHFuVf1CbWbg+TJvPPDPqNHH0RwGkwaC621C9mgHcnJcA==

**ALBERTO ARMANDO ALVAREZ GALLEGOS** | Fecha:2020-12-14 17:05:20 | Firmante  
 S8z6Kv/BizPhzR2Me7BzYhVvWmraNvmGGX+roEIsnY9dwz2KdC3eVDFI1LDLqAN4OMcvJw16TjOXGXdXbyy9gR/wOLB1MkCN4qllXhoop4JBRcFK18uKKRHGhRFyDg  
 52MQRd1kxwP02YfFqEbezIROxWPKLdn7ywx4YnGon4n8Xdb/0xZRHoQ1wq4ooCcbHzkVe+Vz6clfdhWjxb7bj9kx/LNwfe7kJazOsr898r8kAr8AYE0ZQqMl+p1mQYahU2H  
 9INFAhq020wYgVdp5W4yCN36PcV1T8v2R1Cr45wbsjFXQ7G8z+bsCtVge5208esmgZ/GC84cg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



u9ClcQ

<https://firma.uaem.mx/noRepudio/gKzm9dW6w3aYVWnQpLlNmUbcjKBDLJ3k>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA  
2017-2023

## RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de degradación del colorante textil azul terasil (AT) mediante los procesos de fotocátalisis y electrofotocátalisis, utilizando nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como electrodo de trabajo dopados con diferente cantidad de Rutenio (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15%w) iluminados con luz UV y luz visible ambos procesos. Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (NT  $\text{TiO}_2$ ) se obtuvieron mediante la técnica convencional de anodización (en una solución no acuosa que contenía 0.5%w  $\text{NH}_4\text{F}$ , 10%w  $\text{H}_2\text{O}$  y el resto etilenglicol), se les dio un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  para priorizar la formación de la fase anatasa, posteriormente los sustratos fueron dopados con diferentes cantidades de  $\text{RuCl}_3$  por el método de impregnación y fueron calcinados a  $200^\circ\text{C}$ , durante 2 horas.

La degradación del colorante textil conocido como AT, se llevó a cabo durante 120 min, a temperatura ambiente durante 2 horas. Los efectos de la degradación del colorante AT se midieron mediante la absorción (UV- Vis) de la muestra cada 15 min. Se obtuvo una máxima eficiencia de degradación usando el electrodo con 0.15wt %Ru de 98% usando luz UV y 55% con luz vis, mediante el proceso de electrofotocátalisis, por otro lado, se alcanzó 83% (luz UV) y 38% (luz Vis) por fotocátalisis.

Los NT  $\text{TiO}_2$  dopados con Rutenio, fueron estudiados utilizando las técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X, RAMAN, Microscopía de Barrido, SEM-EDS y LSV.

Por otro lado, se llevó a cabo la determinación electroquímica de la demanda Química de Oxígeno, utilizando los NT  $\text{TiO}_2$  reducidos mediante la aplicación de una corriente de -5mA durante 10 min, se utilizaron ftalato de Potasio (KHP), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) como contaminantes modelo para la determinación de la carga Q y así determinar la DQO.

## ABSTRACT

In this work, the degradation study of terasil blue textile dye was carried out through photocatalysis and electrophotocatalysis processes, using TiO<sub>2</sub> nanotubes as a working electrode doped with different amounts of Ruthenium (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 and 0.15% w) illuminated with UV light and visible light both processes. The TiO<sub>2</sub> (NT TiO<sub>2</sub>) nanotubes were obtained using the conventional anodization technique by means of (in a non-aqueous solution containing 0.5% w NH<sub>4</sub>F, 10% w H<sub>2</sub>O and the rest ethylene glycol), they were given a heat treatment of 600 °C to prioritize the formation of the anatase phase, then the substrates were doped with different amounts of RuCl<sub>3</sub> by the impregnation method and were calcined at 200 °C, for 2 hours.

The degradation of the textile dye known as terasil blue during 120 min, at room temperature for 2 hours. The degradation effects of the terasil blue dye were measured by absorption (UV-Vis) of the sample every 15 min. Maximum degradation efficiency was obtained using the electrode with 0.15wt. % Ru was 98% using UV light and 55% with vis light, through the electrophotocatalysis process, on the other hand, 83% (UV light) and 38% (Vis light) by photocatalysis.

The ruthenium doped nanotubes of TiO<sub>2</sub> were studied using the characterization techniques: X-Ray Diffraction, RAMAN, Scanning Microscopy SEM-EDS and LSV.

On the other hand, the electrochemical determination of the Chemical Oxygen demand was carried out using the nanotubes of TiO<sub>2</sub> reduced by applying a current of -5mA for 10 min, potassium phthalate (KHP), acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) were used and glucose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) as model contaminants for the determination of the charge Q to determine the COD.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para llevar a cabo mis estudios de doctorado.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por permitirme hacer uso de las instalaciones y equipos para la realización del presente trabajo.

A la Dra. Susana Silva Martínez por la oportunidad brindada, a quien le agradezco los conocimientos compartidos y la confianza.

Al comité revisor, por su tiempo brindado y las aportaciones para la mejora de este trabajo:

Dr. Alberto Armando Álvarez Gallegos

Dr. José Gonzalo González Rodríguez

Dr. José Alfredo Hernández Pérez

Dr. Armando Huicochea Rodríguez

Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano (CIO)

Dra. Antonia Sandoval González (CIDETEQ)

## **DEDICATORIAS**

Dedico esta tesis primero a Dios por haberme permitido llegar hasta esta etapa de mi vida con buena salud y, sobre todo, acompañada de todos mis seres queridos.

A mi padre y madre, por estar siempre apoyándome en cualquier momento de la vida.

Y a cada una de las personas que estuvieron presentes durante esta bonita etapa.

*A todos, gracias...*

## ÍNDICE

Resumen .....	2
Abstract.....	3
Agradecimientos .....	4
Dedicatorias.....	5
Lista de tablas.....	9
Lista de figuras.....	10
Capítulo 1. Introducción	
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos .....	17
Justificación .....	17
Capítulo 2. Marco teórico	
2.1. Contaminación del agua .....	19
2.1.1. Principales contaminantes del agua .....	20
2.1.2. Colorantes textiles presentes en aguas residuales .....	20
2.1.3. Colorante azul terasil .....	23
2.2. Procesos de Oxidación Avanzados (POA).....	24
2.2.1. Principales ventajas de los POA: .....	25
2.3. Fotocatálisis .....	26
2.4. Electrofotocatálisis .....	26
2.5 TiO <sub>2</sub> .....	28
2.6. Nanotubos de TiO <sub>2</sub> como catalizadores.....	30
2.7.1. Síntesis por Método Sol-gel: .....	31
2.7.2. Anodización electroquímica .....	32
2.8. Dopado del TiO <sub>2</sub> .....	34

2.8.1 Dopado con Ru .....	34, 36
2.9. Mecanismo de fotoactividad del TiO <sub>2</sub> .....	36
2.10. Demanda Química de Oxígeno.....	38
2.10.1. Determinación fotoelectrocatalítica de la DQO .....	38
Capítulo 3. Parte experimental.....	42
3.1. Síntesis de nanotubos de TiO <sub>2</sub> mediante el método de anodización convencional.....	42
3.2. Dopado de NT TiO <sub>2</sub> utilizando el método de impregnación .....	44
3.3. Degradación fotocatalítica y electrofotocatalítica del colorante textil terasil azul .....	45
3.3. Reducción electroquímica del TiO <sub>2</sub> .....	45
3.4. Caracterización fisicoquímica .....	46
3.4.1. Voltametría Lineal ( <i>LSV</i> ).....	46
3.4.2. RAMAN .....	48
3.4.3. Difracción de Rayos X.....	48
3.4.4. Microscopía electrónica de Barrido SEM .....	50
3.4.5. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-VIS.....	51
3.5. Determinación electroquímica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	51
Capítulo 4. Discusión de resultados	
4.1 Caracterización de los sustratos de NT TiO <sub>2</sub> dopados con Ru .....	53
4.1.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	53
4.1.3. EDS .....	54
4.1.4 Espectroscopía de RAMAN .....	56
4.1.5. Difracción de Rayos X ( <i>XRD</i> ).....	57
4.1.6. Determinación del band gap (Eg) .....	62

4.1.7. Estudio de la respuesta de fotocorriente de los sustratos de NT TiO <sub>2</sub> dopados con Ru .....	63
4.2 Degradación del colorante azul terasil .....	69
4.2.1. Degradación Fotocatalítica del TB usando luz UV .....	70
4.2.2. Degradación Fotocatalítica del TB usando luz Vis.....	72
4.2.3. Degradación Fotoelectrocatalítica (aplicando un E que corresponde a la fotocorriente de pico I <sub>PP</sub> ) del TB usando luz UV .....	74
4.2.4. Degradación Fotoelectrocatalítica (E <sub>SP</sub> =0.6V) del TB usando luz UV .	75
4.2.5. Degradación Fotoelectrocatalítica (E <sub>PP</sub> ) del TB iluminando con luz Vis .....	77
4.2.6. Degradación Fotoelectrocatalítica (E <sub>SP</sub> = 0.6V) del TB usando luz Vis	78
4.3. Optimización de la fotorrespuesta y eficiencia de degradación del colorante azul de terasil usando una lámpara de halógeno MR16 de 50W (850 cd) .....	81
4.3.1. Degradación del TB mediante fotocátalisis y electrofotocátalisis (usando luz Vis).....	83
4.3.2. Degradación del TB mediante fotocátalisis y electrofotocátalisis (usando luz UV).....	85
4.3.3. Determinación electroquímica de la DQO.....	88
4.3.4. Efecto del pH del electrólito .....	97
4.3.4.1. Electrólito basado en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 3.0.....	97
 Capítulo 5. Conclusiones .....	104
Perspectivas .....	105
Referencias.....	115
Apéndices.....	120

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales grupos cromóforos causantes de la coloración y sus características principales (Muhd et al., 2014; Singh & Arora, 2011) .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 2. Potencial de oxidación de los principales agentes oxidantes .....	26
Tabla 3. Síntesis de NT TiO <sub>2</sub> por el método de anodización utilizando diferentes electrolitos (clasificados por generación) .....	35
Tabla 4. Reactivos utilizados para la síntesis de NT TiO <sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de rutenio ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Tabla 5. Principales picos de difracción correspondientes a la fase anatasa .....	63
Tabla 6. Resumen de la eficiencia de degradación del colorante textil AT en función de sus propiedades cristalinas y ópticas .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del colorante textil azul terasil .....	26
Figura 2. Procesos de Oxidación Avanzada (POA) .....	27
Figura 3. Mecanismo del proceso de electrofotocatálisis usando $\text{TiO}_2$ como fotoánodo y reacciones que ocurren en su superficie (Daghrir et al., 2012).....	30
Figura 4. Estructuras cristalina de las diferentes formas alotrópicas del $\text{TiO}_2$ a) brookita, b) anatasa y c) rutilo (Oi et al., 2016).....	31
Figura 5. bandas de energía de diferentes materiales semiconductores (Nah et al., 2010).....	32
Figura 6. Representación gráfica del mecanismo de la generación del radical $\cdot\text{OH}$ formado en el proceso de fotocátalisis (Fanourakis et al., 2020; Zaleska, 2008). .....	40
Figura 7. Curva de calibración de dl y DQO (usando diferentes compuestos orgánicos) y correlación entre la DQO determinada respecto al método convencional (Zhang et al., 2016).....	43
Figura 8. Relación entre los valores de DQO determinados electroquímicamente y los valores de corriente (potencial aplicado 2 V vs SCE, pH 7.0) (Ge et al., 2016) .....	44
Figura 9. Celda electroquímica de 2 electrodos para llevar a cabo la síntesis de NT $\text{TiO}_2$ mediante una anodización convencional .....	46
Figura 10. Obtención de los sustratos con NT $\text{TiO}_2$ dopados con rutenio ..	47
Figura 11. Voltamograma característico obtenido por la técnica LSV a) y b) Respuesta de corriente al potencial aplicado (Bontempelli et al., 2016) .....	50
Figura 12. (a) Instrumentación RAMAN, b) Sistema de dispersión RAMAN de superficie mejorada (Jones et al., 2019).....	51

Figura 13. Elementos principales de un difractómetro de rayos X.....	53
Figura 14. Generación de electrones secundarios .....	54
Figura 15. Imágenes de SEM donde se observó la formación de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> : a) 0 wt.% Ru, b) 0.005 wt.% Ru, c) 0.02 wt.% Ru, d) 0.04 wt.% Ru, e) 0.08 wt.% Ru, f) 0.1 wt.% Ru, g) 0.15 wt.% Ru .....	57
Figura 16. Análisis elemental de los sustratos de TiO <sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de Rutenio.....	59
Figura 17. Espectro RAMAN de los sustratos que contienen NT TiO <sub>2</sub> dopados con Ru .....	60
Figura 18. Patrones de difracción de Rayos X de los sustratos sintetizados NT TiO <sub>2</sub> dopados con Ru: a) 0.0 wt. % Ru, b) 0.005 wt. % Ru, c) 0.02 wt. % Ru c) 0.04 wt. % Ru, d) 0.08 wt. % Ru, e) 0.1% wt. % Ru y f) 0.15 wt. % Ru .....	62
Figura 19. Desplazamiento del pico de difracción que corresponde al plano (101) característico de la fase anatasa del TiO <sub>2</sub> cuando se lleva a cabo el dopado con diferente cantidad de rutenio .....	63
Figura 20. Fracción anatasa en función de la cantidad de rutenio de los sustratos de NT TiO <sub>2</sub> /Ru.....	65
Figura 21. Determinación del band gap mediante espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa utilizando el método de Kubelka-Munk .....	67
Figura 22. Fotoactividad de NT TIO <sub>2</sub> y NT TiO <sub>2</sub> / Ru sintetizados (iluminados con luz UV) .....	69
Figura 23. Fotoactividad de NT TiO <sub>2</sub> y NT TiO <sub>2</sub> /Ru sintetizados (iluminados con luz Visible).....	70
Figura 24. Variación del pico que corresponde a la máxima fotocorriente (PP) generada variando la cantidad de dopado con Rutenio, con luz UV y Vis.....	71
Figura 25. Variación de la fotocorriente de saturación respecto a la cantidad de rutenio.....	72

Figura 26. Espectro de absorción del colorante azul terasil.....	73
Figura 27 .Curva de calibración para conocer la concentración de cada muestra, construida a partir de diferentes concentraciones conocidas .....	74
Figura 28. Eficiencia del color removido (azul terasil, $5.48 \times 10^{-4}$ M ), mediante un proceso de Fotocatálisis usando NT TiO <sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de Ru, iluminados con luz UV durante 120 min.....	76
Figura 29. Eficiencia del color removido (Azul terasil $5.48 \times 10^{-4}$ M), mediante un proceso de Fotocatálisis usando NT TiO <sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de Ru, iluminados con luz Vis .....	77
Figura 30. Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica de AT .....	78
Figura 31. Eficiencia de degradación del colorante AT mediante el proceso fotoelectrocatalítico (E vs Ag/AgCl= 0.6 V).....	80
Figura 32. Impacto de la cantidad de dopado con Ru sobre la eficiencia de degradación del colorante textil AT mediante el proceso fotoelectrocatalítico iluminado con luz UV. ....	81
Figura 33. Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica del colorante azul terasil (0.6V) usando TiO <sub>2</sub> con diferente cantidad de rutenio (0, 00.5, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.% Ru.....	82
Figura 34. Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica (0.6V) del colorante textil azul terasil .....	83
Figura 35. Estudio de la fotoactividad de NT TiO <sub>2</sub> y Ru/NT TiO <sub>2</sub> con diferente temperatura de calcinación posterior al dopado con Ru (iluminados con luz Visible y luz UV) en diferentes condiciones de pH del electrolito .....	87
Figura 36. Eficiencia del color removido por el proceso de Fotocatálisis usando el sustrato con 0.15% Ru/TiO <sub>2</sub> , utilizando como electrolito Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=1 (Luz Vis): tratamiento térmico después del dopado a 200°C, 450°C y 600°C .....	89

- Figura 37. Eficiencia del color removido (Luz Vis) por electrofotocatálisis, en función del tratamiento térmico después de llevar a cabo el dopado con rutenio, utilizando un sustrato con 0.15%Ru/TiO<sub>2</sub>, usando un electrolito basado en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1)..... 90
- Figura 38. Eficiencia del color removido por el proceso de Fotocatálisis usando el sustrato con 0.15% Ru/TiO<sub>2</sub> respecto al tratamiento térmico posterior al dopado: a 200°C, 450°C, a 600° en un electrólito basado en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.0) (Luz UV) ..... 91
- Figura 39. Eficiencia de color removido por el proceso de fotoelectrocatalisis usando el sustrato con 0.15%Ru (a diferente tratamiento térmico, posterior al dopado): 200°C (E= 0.6V), 200°C (E = - 0.2V), 450°C (E=0.6V). Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 1 como electrólito. (Luz UV). ..... 92
- Figura 40. Fotoactividad de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> antes y posteriormente de ser reducidos mediante una corriente de -5mA, durante 10 min (electrólito: 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)..... 94
- Figura 41. Curva de cronoamperometría de la glucosa con diferentes concentraciones (0-70 ppm). Electrólito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7). Electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V a temperatura ambiente..... 95
- Figura 42. Curva de cronoamperometría de KHP con diferentes concentraciones (0-70 ppm). Electrólito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7). Electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V a temperatura ambiente..... 96
- Figura 43. Curva de cronoamperometría de CH<sub>3</sub>COOH con diferentes concentraciones (0-70 ppm). Electrólito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7). Electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla

de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V a temperatura ambiente .....	97
Figura 44. Determinación de la carga Q, mediante la integración del área bajo la curva I- t.....	98
Figura 45. Curva de calibración utilizando C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> COOH y KHP (de 0-70 ppm), determinado mediante la integración del área bajo la curva I-t.....	99
Figura 46. Relación entre la DQO teórica y los valores de ΔQ.....	100
Figura 47. Determinación de la DQO TH mediante la conversión de ΔQ, que es independiente del compuesto orgánico .....	101
Figura 48. Correlación entre los valores de DQO obtenidos usando los NT TiO <sub>2</sub> reducidos (DQO EPC) y los valores correspondientes medidos por el método tradicional (KCrO <sub>4</sub> , DQO STD).....	102
Figura 49. Curva de cronoamperometría de C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 3). Electrodo de trabajo: NT TiO <sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V.....	103
Figura 50. Curva de cronoamperometría de CH <sub>3</sub> COOH con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 3). Electrodo de trabajo: NT TiO <sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V.....	104
Figura 51. Curva de cronoamperometría de KHP con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 3). Electrodo de trabajo: NT TiO <sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V.....	105
Figura 52. Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente I fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) ..	106
Figura 53. Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente I fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa (CH <sub>3</sub> COOH) .....	107

Figura 54. Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente I fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa (KHP) ..... 108

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

Debido al crecimiento continuo de la tecnología en nuestra vida diaria, hemos notado el crecimiento de la contaminación global, principalmente del agua, ya que para alcanzar a cubrir las demandas de las nuevas tecnologías se requiere el uso de energía para la producción de éstas, además de los residuos generados por su fabricación.

Por lo tanto, se debe evitar que la contaminación siga progresando y buscar métodos para descontaminar el agua que ya lo está.

La industria textil es una de las que más contamina con sus aguas residuales, principalmente por el tratamiento textil y teñido de las prendas, además de hacer uso excesivo del vital líquido. Estos desechos industriales textiles en el agua arrastran diferentes productos químicos (alto contenido de materia orgánica y colorantes), así como metales pesados que, en algunos casos, el agua es consumida en diferentes lugares, lo cual llega a ser peligroso para la salud del ser humano. Es por ello, que éstas aguas residuales deben ser tratadas antes de ser vertidas en los cuerpos de agua.

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor muy utilizado en diferentes áreas, como en las celdas solares, en medicina, la industria cosmética, pinturas, papel y en los tratamientos de agua, debido a sus propiedades estructurales, conductoras y fotocatalíticas principalmente, además de su fácil síntesis y ser económico.

Por otro lado, se ha estudiado el dopaje del  $\text{TiO}_2$  con diferentes metales, ya que éstos mejoran la absorción en longitudes de onda que corresponden a la región visible del espectro electromagnético, la cual abarca un mayor porcentaje del espectro electromagnético por lo cual esta energía podría ser obtenida directamente del sol, que es una fuente renovable e inagotable.

Debido a lo anterior, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , mediante el método de anodización convencional y posteriormente éstos sustratos se doparon con diferentes cantidades de  $\text{RuCl}_3$  (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt. %) utilizando el método de impregnación. Se llevó a cabo la degradación fotocatalítica y electrofotocatalítica del colorante textil azul terasil (AT) bajo iluminación UV y Vis.

### **OBJETIVO GENERAL**

Mejorar las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  mediante el dopado con Rutenio y de esta manera llevar a cabo la degradación del colorante textil AT usando luz visible. Utilizar los sustratos de  $\text{TiO}_2$  reducidos para la determinación electrofotocatalítica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , mediante una anodización electroquímica convencional.
- Llevar a cabo el dopaje de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con diferentes cantidades de Ru, mediante la técnica de impregnación.
- Estudiar la morfología, composición, estructura y la actividad electroquímica de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con Ru mediante las técnicas de UV-VIS, SEM, XRD, RAMAN y voltamperometría lineal.
- Llevar a cabo la degradación fotocatalítico ( $\text{Ru/TiO}_2$ ) de un contaminante modelo (usando luz UV y Vis)
- Llevar a cabo la degradación electrofotocatalítica ( $\text{Ru/TiO}_2$ ) de un contaminante modelo, (usando luz UV y Vis)
- Llevar a cabo la reducción del  $\text{TiO}_2$  mediante la aplicación de una corriente para mejorar la estabilidad de la fotocorriente.

- Determinar la Q generada de la degradación de diferentes contaminantes modelo para obtener la DQO y compararla con el método tradicional.

## **JUSTIFICACIÓN**

Debido a la alta contaminación global, principalmente del agua, nos vemos en la necesidad de buscar métodos para llevar a cabo la remediación y/o descontaminación del agua. El  $\text{TiO}_2$  tiene una alta capacidad para oxidar compuestos orgánicos presentes en el agua, al estar iluminado con luz UV, además de su alta estabilidad, no es tóxico, químicamente inerte y de bajo costo.

Mediante el dopado con rutenio, es posible mejorar sus propiedades fotocatalíticas y de esta manera utilizar luz visible, que abarca aproximadamente el 40% del espectro electromagnético, y que además el sol es un recurso gratis e inagotable.

por otro lado, el uso de  $\text{TiO}_2$  se considera una alternativa viable para determinar la DQO de algunos contaminantes y sustituir el método clásico, el cual además de ser muy costoso utiliza sustancias químicas tóxicas y dañinas para el medio ambiente

La estructura de la tesis se divide en los siguientes capítulos:

Capítulo 1 (Introducción) describimos un panorama general sobre la contaminación global y en específico la del agua, se describen los procesos de oxidación avanzada y se dan a conocer las ventajas del uso de  $\text{TiO}_2$  dopado con rutenio.

Capítulo 2 (Marco teórico) describimos los diferentes métodos de síntesis del  $\text{TiO}_2$ , sus propiedades físicas y químicas que lo hacen factible para su uso en tratamiento de aguas, los diferentes métodos para llevar a cabo la degradación

de compuestos orgánicos presentes en el agua (Procesos de Oxidación Avanzada).

Capítulo 3 (Parte experimental) se describe la metodología de síntesis y el método de dopado con  $\text{RuCl}_3$ , así como el procedimiento por el cual se determinó la Demanda Química de Oxígeno (Método electroquímico).

Capítulo 4 (Discusión de resultados) se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica, fotocatalítica y óptica de los sustratos de NT  $\text{TiO}_2$  dopados con diferente cantidad de Ru, mediante las técnicas de LSV, RAMAN, DRX, SEM y reflectancia UV-Vis. Se discutió el proceso de la degradación del colorante textil AT mediante los procesos de fotocatálisis y electrofotocatálisis y por otro lado, la determinación electrofotocatalítica de la Demanda Química de Oxígeno.

Capítulo 5 (Conclusiones), en este capítulo se dio a conocer las conclusiones del trabajo de tesis realizado, así como las recomendaciones y/o perspectivas para llevar a cabo en trabajos futuros.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. Contaminación del agua**

El agua es un recurso esencial para todos los seres vivos y aunque representa el 70% del planeta, el 98% de esta es salada y el 2% se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte está disponible para consumo humano para cubrir sus necesidades, por eso debido al crecimiento de población mundial en los últimos años el agua tiene menor disponibilidad debido a la gran demanda de ella lo que ha propiciado escasez y desabasto. Debido a los avances industriales y a la mala disposición de sus aguas residuales principalmente se ha generado una gran contaminación de los mantos acuíferos, por lo que se están generando nuevas políticas de tratamientos de agua, además de buscar nuevas técnicas o procedimientos para llevar a cabo la descontaminación de las aguas ya contaminadas, por ello se ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías que ayuden al tratamiento de las aguas residuales. Por lo tanto, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se consideran tecnologías alternativas para llevar a cabo éstos procedimientos de descontaminación del agua que más adelante se detallarán.

#### **2.1.1. Principales contaminantes del agua**

Los principales contaminantes presentes en las aguas residuales son:

- Exceso de materia orgánica, lo cual demanda una mayor cantidad de oxígeno
- Agentes infecciosos, derivado de diferentes procedimientos biológicos
- Productos químicos derivados de diferentes procesos industriales, pesticidas, sustancias tensoactivas derivada de detergentes, colorantes principalmente derivados de la industria textil
- Derrame de petróleo

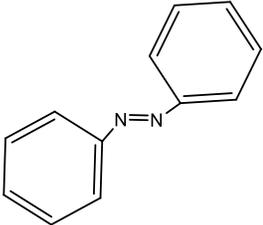
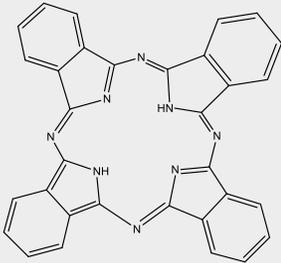
- Minerales inorgánicos que se producen naturalmente en el subsuelo

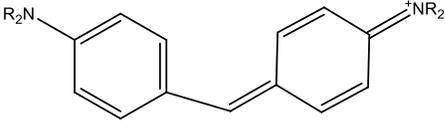
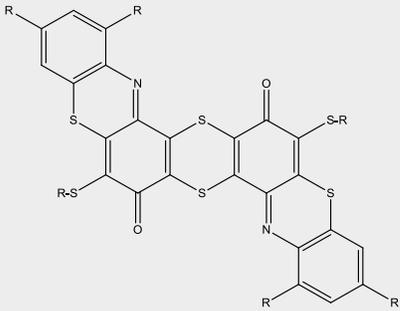
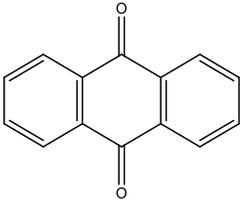
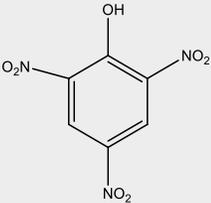
### 2.1.2. Colorantes textiles presentes en aguas residuales

Colorante se define como una sustancia que al ser aplicado provee color además de alterar al menos temporalmente la estructura del sustrato. Los colorantes son aplicados en diversas áreas en la industria como: farmacéutica, alimentaria, cosméticos, plásticos, textil, entre otras. Éstos se adhieren a superficies compatibles por diferentes procesos como en solución, formación de enlaces covalentes/formación de complejos metálicos, adsorción física o retención mecánica (Drumond et al., 2013).

Son clasificados de acuerdo con su estructura química y a su aplicación, poseen grupos conocidos como cromóforos que son los responsables del color: azo, antraquinona, metino, nitro, carbonil, etc. En la tabla 1 se detallan las características de los principales grupos cromóforos.

**Tabla 1.** Principales grupos cromóforos causantes de la coloración y sus características principales (Muhd et al., 2014; Singh & Arora, 2011)

Cromóforo	estructura	Características
Azo		Presenta uno o más grupos -N=N- son considerados carcinógenos ya que generan aminas aromáticas
Ftalocianina		Formados por la unión de 4 grupos isoindol.

<p>Arilcarbonio</p>		<p>Su estructura química está conformada por un átomo carbonilo unido a dos o tres anillos aromáticos.</p>
<p>Sulfuro</p>		<p>Grupo de colorantes totalmente insolubles en agua</p>
<p>Antraquinona</p>		<p>Son quinonas tricíclicas derivadas del antraceno que contienen uno o más grupos hidroxilo</p>
<p>Nitro</p>		<p>incolores cuando se encuentran aislados</p>

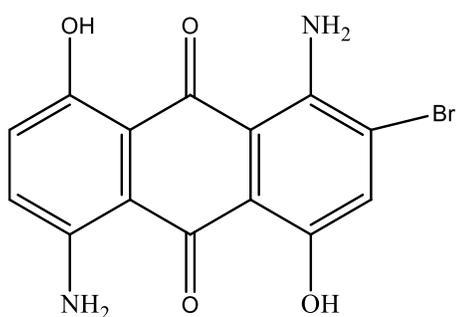
La Industria textil utiliza 200,000 toneladas al año de colorantes que terminan en los efluentes residuales y cuando son tratadas éstas aguas residuales, los

colorantes son persistentes a la mayoría de los procesos de tratamiento de agua, debido a su gran estabilidad a la luz, temperatura, detergentes y otros químicos blanqueadores, además de ser resistentes a los tratamientos biológicos (Swaminathan et al., 2013) (principalmente las fibras de algodón porque son adicionados agentes antimicrobianos), debido a esta gran estabilidad de los colorantes textiles es que en la mayoría de los tratamientos de aguas residuales suelen seguir saliendo con color y son vertidas a los ríos, lagos por lo que dificulta el paso de la luz solar hacia el fondo de los depósitos acuíferos poniendo en peligro la vida de la flora y fauna marina.

### **2.1.3. Colorante azul terasil**

Este colorante es muy utilizado en los procesos de teñido de la industria textil a temperaturas y presiones altas, en su estructura química se basa en el antraceno que presenta tres anillos bencénicos fusionados (a los cuales se encuentra unido un grupo amino y un -OH respectivamente), ver Figura 1, presenta dos grupos carbonilos (C=O) y un grupo haluro (Br), de acuerdo a la reactividad de éstos grupos funcionales será la facilidad para llevar a cabo su degradación o incluso su mineralización (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O).

Éstos compuestos se caracterizan por la presencia de un grupo cromóforo causado por la interacción de la vibración del enlace C=O y en enlace conjugado C=C (Pan et al., 2017). A diferencia de los colorantes tipo -azo, el grupo carbonilo que presentan actúa como aceptor de electrones, que combinado con la resonancia del antraceno se vuelve un colorante muy estable y muy difícil de destruir sus enlaces para llevar a cabo la degradación de éstos (Routoula & Patwardhan, 2020)



<b>Nombre</b>	azul terasil
<b>Fórmula química</b>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Peso molecular</b>	349.13 g/mol

**Figura 1.** Estructura química del colorante textil azul terasil

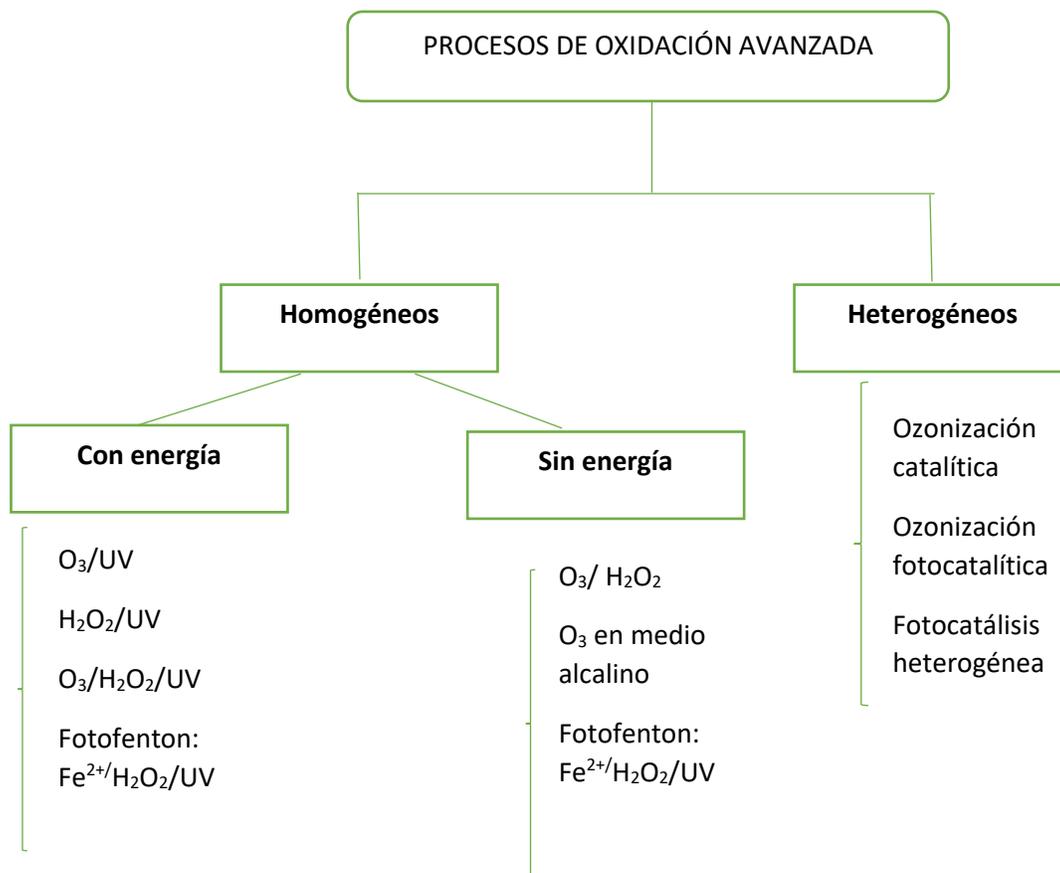
## 2.2. Procesos de Oxidación Avanzados

Consisten en la formación de radicales con alto potencial oxidante como  $\cdot\text{OH}$  (2.8eV), lo cual los hace radicales efectivos para la oxidación de compuestos orgánicos o contaminantes presentes en el agua en comparación con otros oxidantes alternos, en la Tabla 2 se presentan sus potenciales de oxidación. Éstos procesos han demostrado un gran potencial en el tratamiento de diferentes contaminantes presentes en el agua.

**Tabla 2.** Potencial de oxidación de los principales agentes oxidantes

<i>Oxidante</i>	E(eV)
F	3.03
$\cdot\text{OH}$	2.8
O <sub>3</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.78
MnO <sub>4</sub>	1.68
ClO <sub>2</sub>	1.57
Cl	1.36
Br	1.09

Los principales Procesos de Oxidación Avanzada son resumidos en la Figura 2 (Poyatos et al., 2009)



**Figura 2.** Procesos de Oxidación Avanzada

### 2.2.1. Principales ventajas de los POA:

- Puede llevar a cabo la mineralización de los contaminantes ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ).
- No genera lodos que a su vez requieren de un proceso posterior para su disposición
- Muy útil para degradación de contaminantes refractarios
- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Se elimina el uso de cloro como oxidante residual como el cloro

- Descomposición de los compuestos resultantes utilizando procesos fisicoquímicos simples para llevar a cabo su eliminación.

### **2.3. Fotocatálisis**

Es el proceso por el cual se lleva a cabo la aceleración de una reacción mediante un catalizador. es decir, la fotocatálisis combina los procesos fotoquímicos con el proceso de catálisis. En la actualidad, el proceso de tratamiento de aguas se lleva a cabo mediante la fotocatálisis heterogénea utilizando catalizadores como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , principalmente. El  $\text{TiO}_2$  es uno de lo más utilizados como catalizadores para procesos de fotocatálisis y llevar a cabo la degradación de diferentes contaminantes en el agua, debido a sus propiedades ópticas, su bajo costo de síntesis, etc..

La actividad fotocatalítica está determinada por diferentes características del material (Nah et al., 2010):

- Las propiedades ópticas del material (rango de absorción en el espectro electromagnético y coeficiente de absorción)
- Capacidad de recombinación del par electrón-hueco
- Reacciones redox provocadas por los huecos y electrones en la superficie del material

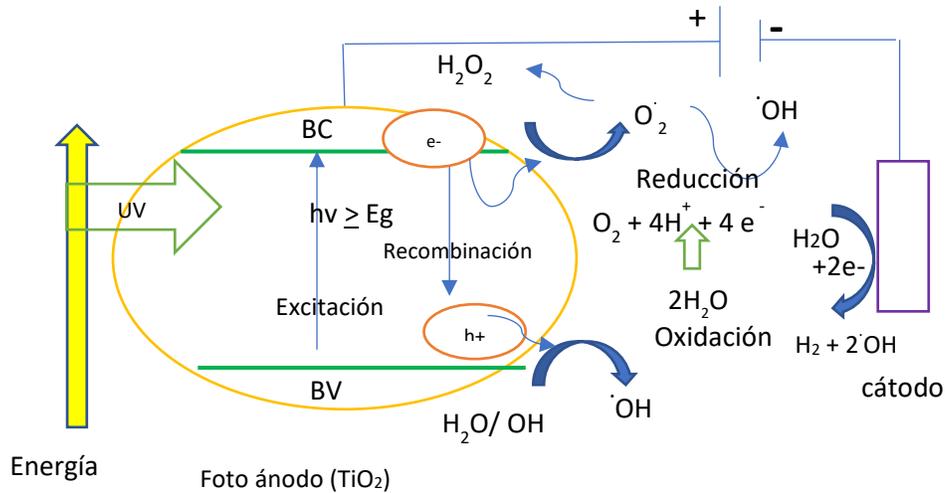
Parámetros que influyen en la eficiencia del proceso de fotocatálisis

- Temperatura
- pH
- Características de la fuente de radiación
- Características químicas del contaminante

## 2.4. Electrofotocatálisis

Es un proceso que combina la electroquímica y procesos de fotocatalisis para mejorar el desempeño fotocatalítico (Ding et al., 2010). Cuando un fotoánodo ( $\text{TiO}_2$ ) se irradia con luz UV se genera el par electrón-hueco que se producen a partir de la promoción de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción ( $e^-_{BC} / h^+_{BV}$ ), la oxidación del agua se lleva a cabo mediante la reacción con los huecos en la banda de valencia generando los radicales  $\cdot\text{OH}$  (con alto poder oxidante 2.8 eV) que son los responsables de llevar a cabo la destrucción de los contaminantes presentes en el agua (Pawar et al., 2018; Shinde et al., 2014), al mismo tiempo aplicar un potencial sobre el fotoánodo acelera la transferencia de electrones hacia el contraelectrodo a través de un circuito externo (Juang et al., 2016), lo que disminuye la recombinación de cargas incrementando el tiempo de vida de los huecos para una mayor producción de los radicales  $\cdot\text{OH}$  (Li et al., 2014) que son los encargados de reaccionar con los contaminantes presentes en el agua y llevar a cabo su degradación.

En la Figura 3 (Daghrir et al., 2012), se muestran las principales reacciones que se llevan a cabo en la superficie del  $\text{TiO}_2$



**Figura 3.** Mecanismo del proceso de electrofotocatálisis usando  $\text{TiO}_2$  como fotoánodo y reacciones que ocurren en su superficie (Daghrir et al., 2012)

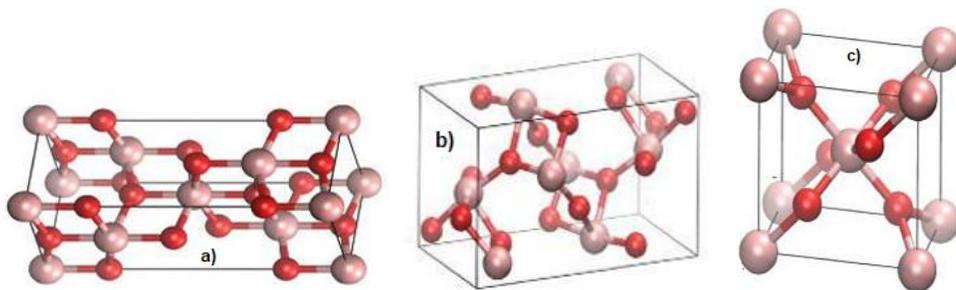
Komtchou y colaboradores llevaron a cabo la degradación de la atrazina mediante electrofotocatálisis usando como ánodo  $\text{TiO}_{2-x}$  durante 180 min alcanzando una eficiencia de remoción  $> 90\%$  (Komtchou et al., 2016). Por otro lado, Hou y colaboradores utilizaron el proceso de electrofotocatálisis usando  $\text{TiO}_2/\text{ACF}$  como fotoánodo para llevar a cabo la degradación del colorante naranja ácido II (200 mg/L) aplicando 0.5 V alcanzando el 91 % de degradación durante 120 min (Hou et al., 2009)

Wahyuningsih y colaboradores llevaron a cabo la degradación electro fotocatalítica del compuesto Rodamina B usando como electrodo de trabajo  $\text{TiO}_2$  sensibilizando con colorante bajo iluminación vis, su investigación se basó en el estudio del potencial aplicado ( -1 V y 1 V) el cual no tuvo influencia en el proceso de degradación, sin embargo se notó que el NaCl (3 M) presente en el electrólito fue de significativa influencia al aplicar 1 V alcanzado mayor porcentaje de degradación de la Rodamina B (Wahyuningsih et al., 2014).

## 2.5 $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  ha recibido mucho interés principalmente por su estabilidad, no toxicidad, sus propiedades eléctricas y ópticas, así como su biocompatibilidad, y es muy usado en aplicaciones como celdas solares, pigmentos, remover contaminantes en el agua y aire, medicina, etc (Malekshahi et al., 2013).

El  $\text{TiO}_2$  presenta 3 formas cristalinas diferentes: anatasa, brookita y rutilo, ver Figura 4 (Oi et al., 2016):

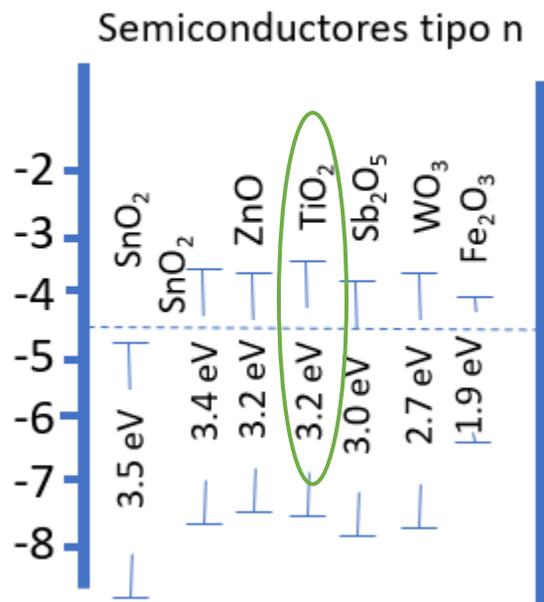


**Figura 4.** Estructuras cristalinas de las diferentes formas alotrópicas del  $\text{TiO}_2$  a) anatasa, b) brookita y c) rutilo (Oi et al., 2016)

L a  
anatasa, tiene un band gap de 3.2 eV y es la más empleada debido a su alto poder oxidante y su actividad fotocatalítica (Kumar & Pandey, 2018), además

presenta mayor tiempo de vida de los excitones fotogenerados y menos recombinación de cargas (Fischer et al., 2017), corresponde a una estructura cristalina tetragonal (bipirámide), la fase rutilo presenta un band gap de 3 eV es la más estable termodinámicamente, presenta una estructura cristalina tetragonal (prismática). La transición anatasa-rutilo se lleva a cabo cuando se calcina a 600°C (Oi et al., 2016)

El  $\text{TiO}_2$  tiene su banda de conducción corresponde al orbital vacío del  $\text{Ti}^{+4}$ , y su banda de valencia está formada por el orbital lleno  $p\pi$  del  $\text{O}_2$  (Nah et al., 2010). Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  es un buen candidato para llevar a cabo procesos de electrólisis del agua, debido a que su banda de valencia se encuentra por debajo de la de  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  y la banda de conducción por encima de las especies reducidas ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), ver Figura 5 (Nah et al., 2010)



**Figura 5.** bandas de energía de diferentes materiales semiconductores (Nah et al., 2010)

Anas y colaboradores llevaron a cabo la degradación del colorante naranja de metileno mediante el proceso de fotocatalisis usando  $\text{TiO}_2$  modificado con Pd

donde observaron que la eficiencia de degradación incrementó respecto a la cantidad de dopado hasta alcanzar una cantidad óptima y posteriormente se observó un decrecimiento de ésta. Por otro lado, al dopar el  $\text{TiO}_2$  con N (a partir de úrea) observaron una eficiencia de degradación baja debido a la formación agregados con un tamaño de partícula muy grande por lo que existen pérdidas de energía por recombinación de carga rápidamente lo que limita la degradación (Anas et al., 2015).

Otra aplicación que se le ha dado al  $\text{TiO}_2$  es en la generación de hidrógeno, como lo hizo Toledo y colaboradores donde usaron  $\text{Pd/TiO}_2\text{-WO}_3$  and  $\text{Pd/P25}$  (0.01 wt. % Pd) lograron un incremento en la evolución de hidrógeno (1.03 ml/min) adicionando metanol como agente de sacrificio (Toledo et al., 2018).

## **2.6. Nanotubos de $\text{TiO}_2$ como catalizadores**

Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  han tenido mucha atención en diversas área científicas, debido a que sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas principalmente son mejores comparadas con su forma natural de óxido metálico (Nyamukamba et al., 2018). La ventaja de utilizar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  es la mejora en la eficiencia de separación de carga, debido a que no existe límites de grano, que son típicos en la formación de películas. Algunas aplicaciones son en la purificación de aire, purificación de agua, descontaminación, industria cosmética, celdas solares y fotocátalisis (Kar et al., 2009).

## **2.7. Metodologías de síntesis de nanotubos de $\text{TiO}_2$**

Existen diferentes metodologías de síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  principalmente: hidrotermal (Liu et al., 2014; Nyamukamba et al., 2018), método asistido por microondas (Bregadiolli et al., 2017; Falk et al., 2018) método de oxidación anódica y método sol-gel. A continuación, explicaremos detalladamente el método sol-gel y anodización electroquímica a continuación.

### **2.7.1. Síntesis por Método Sol-gel:**

Este método se basa en la conversión de una solución precursora en una sal metálica inorgánica, mediante una reacción de polimerización (por hidrólisis) (Malekshahi et al., 2013), esta metodología tiene la ventaja de llevar a cabo el procesamiento a temperaturas menores a 100°C y conseguir mayor homogeneidad en la estructura, los parámetros para controlar el tamaño y forma de las nanoestructuras son: pH, naturaleza y concentración del catalizador, relación molar agua: precursor, concentración del precursor, solvente y tipo de precursor. La completa polimerización y la pérdida de solvente conduce a la formación de la fase sol-gel.

La principal ventaja de esta metodología es que las nanoestructuras se utilizan de manera suspendida, lo cual aumenta el área activa y el sistema se vuelve más eficiente, por otro lado, esto generaría un mayor costo ya que se necesita una etapa para recuperar el catalizador al final de su uso (Nyamukamba et al., 2018).

### **2.7.2. Anodización electroquímica**

Esta metodología consiste en aplicar un potencial sobre la lámina del metal (Ti), el cual forma parte de un circuito eléctrico, método por el cual se obtiene una estructura nanoporosa ordenada, se puede variar diferentes parámetros para obtener nanoestructuras adecuadas: la composición y concentración del electrolito, temperatura, tiempo, voltaje aplicado (Nyamukamba et al., 2018).

El proceso de anodización se lleva a cabo directamente en la superficie que tiene contacto el electrolito.

Con este método de síntesis se puede inmovilizar las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> y de esta manera no se requiere una etapa de recuperación de éste al final de su uso.

Cuando la formación de nanoestructuras se lleva a cabo en medio ácido utilizando iones Flúor, se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Que es explicado mediante la Teoría de disolución asistida por campo (FDA), donde explica la formación de un arreglo ordenado de nanotubos por 3 procesos independientes (Fu & Mo, 2018), los cuales son: Oxidación electroquímica de Ti a  $\text{TiO}_2$ , la disolución inducida por el campo eléctrico del  $\text{TiO}_2$  y la disolución química inducida por los iones flúor alcanzado un equilibrio. La reacciones (1) y (2) muestran la oxidación del Ti, donde se promueve la adsorción de iones  $\text{OH}^{-}$  provenientes del agua dando como resultado la hidrólisis (3), posteriormente se lleva a cabo la formación de  $\text{TiO}_2^{2+}$  en la interfaz óxido/electrólito (4) y la migración del ión flúor hacia la interfaz óxido/electrólito (5) que alcanzan un equilibrio (Shah et al., 2017).

La mejora continua de los NT  $\text{TiO}_2$  para obtener mejores propiedades ópticas y electroquímicas se ha llevado a cabo mediante la optimización de las variables que influyen como lo es el electrolito utilizado (Fu & Mo, 2018), en la Tabla 3 se muestran algunos de los principales electrolitos utilizados para la obtención de los NT  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 3.** Síntesis de NT  $\text{TiO}_2$  por el método de anodización utilizando diferentes electrolitos (clasificados por generación)

Generación	electrolito	Condiciones de reacción	Diámetro de los NT	Referencia
Primera generación	0.5 wt% HF en solución acuosa	20 V, 20 min	60 nm	(Gong et al., 2001)

<b>Segunda generación</b>	0.1MKF+ 1MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2M ácido cítrico	25 V, 20 h	115 nm	(Cai et al., 2005)
	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5wt%NaF	20 V, 6 h	100 nm	(MacAk et al., 2005)
<b>Tercera generación</b>	0.5 wt% NH <sub>4</sub> F en glicerina	20V, 13 h	40 nm	(Macak et al., 2005)
	0.3 wt% NH <sub>4</sub> F en ETG	60V, 18 h	100 nm	(Wan et al., 2009)
	0.25 wt% NH <sub>4</sub> F en ETG	60V, 17 h	160 nm	(Paulose et al., 2006)
	0.3 wt% NH <sub>4</sub> . 3% water en ETG	50V, 5 h	150 nm	(Biswas et al., 2016)
	No acuoso: 0.5 wt% NH <sub>4</sub> F, 10 v/v% agua y el resto ETG. Acuoso: 0.5 wt% NH <sub>4</sub> F	50V, 1 h	112-146 nm	(González et al., 2019)

## 2.8 Dopado del TiO<sub>2</sub>

Debido a que el TiO<sub>2</sub> presenta un amplio band gap (la fase rutilo 3 eV y la fase anatasa 3.2 eV) absorbe en longitudes de onda que corresponden a la porción UV del espectro electromagnético (5%), además de una alta recombinación de carga (electrón-hueco) lo que hace que presente menor fotoactividad.

Mediante el proceso de dopado, que tiene como objetivo:

- Desplazar la absorción hacia longitudes de onda mayores
- Mejorar la actividad fotocatalítica
- Disminuir la recombinación de carga, mejorando la producción de radicales oxidantes ( $\cdot\text{OH}$ )

Para ello, se ha dopado el TiO<sub>2</sub> con diferentes no metales, metales de transición, etc. Los metales de transición más estudiados en el dopado del TiO<sub>2</sub> son: Fe<sup>3+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Re<sup>5+</sup>, V<sup>4+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Au<sup>+</sup>, por otro lado, el dopado con no metales principalmente con: F, S, N y C (Basavarajappa et al., 2020; Khairy & Zakaria, 2014). El dopado con diferentes metales de transición es una estrategia para mejorar la absorción en la región Vis del espectro electromagnético, debido a que hay una generación de nuevos niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> (Wang et al 2014).

### **2.8.1 Dopado con Ru**

El rutenio es uno de los metales de transición de la tabla periódica del período 4d, tiene un radio atómico de 0.056 nm similar al del Ti de 0.060 nm (Al-Shomar, 2020), por lo tanto es un buen candidato para llevar a cabo el dopado del TiO<sub>2</sub> ya que por sus características atómicas mejora la generación de cargas, promoviendo efectivamente la separación de éstas desplazando la banda de absorción del TiO<sub>2</sub> hacia longitudes de onda mayor y disminuyendo la recombinación de cargas lo cual aumenta la fotoactividad (mejorando la generación de radicales con alto poder oxidante como el radical ·OH, que son los responsables de llevar a cabo el proceso de degradación de la materia orgánica presente en el agua) (Barrocas et al., 2019).

El Rutenio genera nuevas bandas intermediarias entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, por lo cual, éstas bandas intermediarias podrían comportarse como un paso eficiente para promover la transferencia de electrones hacia la banda de conducción (Song et al., 2013) y mejorar la

absorción de luz en la región visible del espectro electromagnético (Houřková et al., 2009).

Por otro lado, el rutenio tiene varios estados de oxidación:  $\text{Ru}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$ ,  $\text{Ru}^{+4}$ , y  $\text{Ru}^{+5}$  y su acción en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  tiene un papel muy crucial; cuando  $\text{Ti}^{+4}$  es sustituido por  $\text{Ru}^{+2}$  o  $\text{Ru}^{+3}$ , se lleva a cabo la formación de un subnivel de energía donante, en cambio si el ión  $\text{Ti}^{+4}$  se sustituye por  $\text{Ru}^{+4}$  o  $\text{Ru}^{+5}$  se forma un subnivel de energía aceptor para que exista un equilibrio de carga (Barrocas et al., 2019)

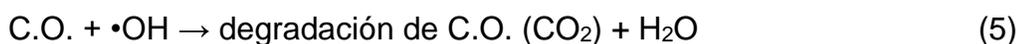
El rutenio ha sido utilizado como agente dopante del  $\text{TiO}_2$ , principalmente para llevar a cabo la degradación de compuestos contaminantes presentes en el agua mediante el proceso de fotocátalisis bajo iluminación vis (Elsalamony & Mahmoud, 2017) en cuyo trabajo citado se llevó a cabo la degradación del compuesto 2-CP logrando 50% de remoción usando 0.2wt.% Ru; Wang y colaboradores sintetizaron  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  para llevar a cabo la degradación del colorante azul de metileno alcanzando una eficiencia de remoción del 69% (Wang et al., 2016); por otro lado, González y colaboradores alcanzaron una eficiencia de degradación de 87.8% del colorante textil AT ( $1.1 \times 10^{-5}\text{M}$ ) usando nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con Ru (0.16 wt.%) bajo iluminación UV (González et al., 2019). Sin embargo, el rutenio también tiene su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) como lo hicieron So y colaboradores en cuyo trabajo de investigación llevaron a cabo la fabricación de celdas solares tipo DSSC usando  $\text{TiO}_2$  dopado con Ru (0.01 - 0.2%) y observaron que al estar presente el rutenio se alcanzó una mayor eficiencia de conversión de energía de 5.2% que sin dopar donde alcanzador sólo 4.3% (So et al., 2012). Sin embargo, otra aplicación encontrada en la literatura es la producción de hidrógeno bajo iluminación vis (Nguyen-Phan et al., 2016); como lo reportó Ismael, en cuyo trabajo se llevó a cabo la producción de hidrógeno usando  $\text{TiO}_2$  dopado con rutenio (0.05-0.1 mol %) usando metanol como agente reactivo de sacrificio y nanopartículas de Ag como co-catalizador

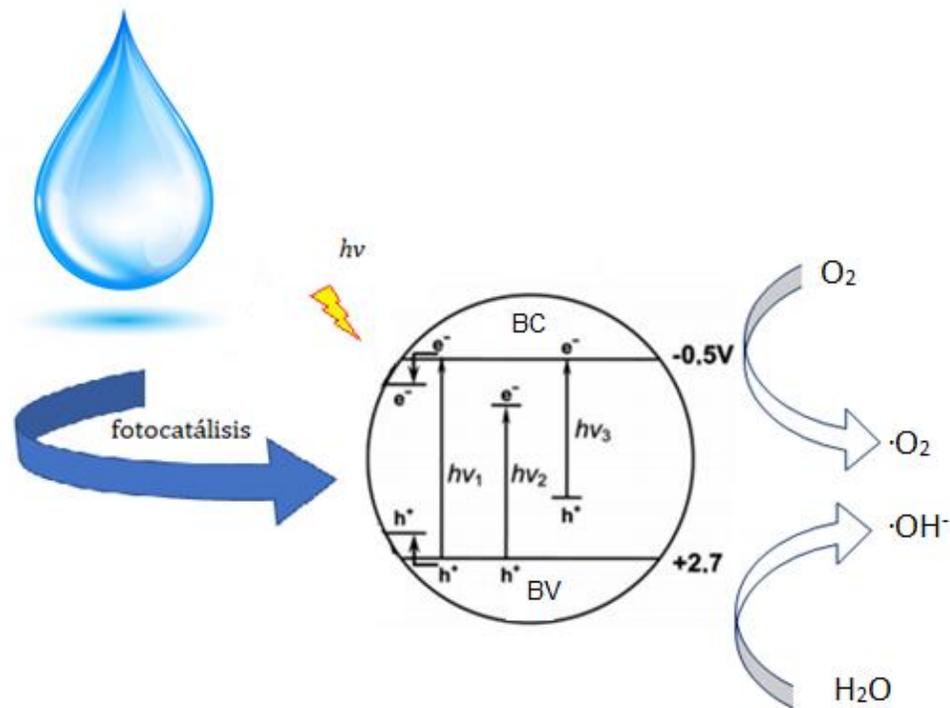
iluminando con una lámpara de  $\lambda \geq 320$  nm, alcanzando una evolución de hidrógeno de  $3400 \mu\text{mol h}^{-1}$  durante 6 h (Ismael, 2019).

## 2.9. Mecanismo de fotoactividad del $\text{TiO}_2$

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  depende de su estructura cristalina, tamaño de los nanotubos formados, ruta de síntesis, entre otros aspectos (Al-Shomar, 2020).

El proceso de fotocatalisis inicia con la absorción de luz con una energía igual o mayor que la diferencia entre el banda de valencia y banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (band gap), lo que produce un par electrón-hueco conocido como “excitón” (1), donde el electrón se mueve hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , mientras que el hueco se forma en la banda de valencia, en este proceso se llevan a cabo pérdidas de energía debido a la recombinación de carga principalmente. La generación del par electrón- hueco es responsable de las reacciones redox que se llevan a cabo, cuando hay presencia de agua los huecos presentes en la banda de valencia reaccionan con contaminante o el agua formando el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) (2) y (3) mientras que los electrones son responsables de la reducción del oxígeno disuelto para la formación del anión  $\cdot\text{O}_2^-$  (4), el radical hidroxilo y el anión superóxido son los encargados de llevar a cabo el proceso de degradación de los compuestos orgánicos (C.O.) presente en el agua (5), se detalla con las siguiente ecuaciones (Arikal & Kallingal, 2019), (Mortazavian et al., 2019), y de manera gráfica en la Figura 6 (Fanourakis et al., 2020)





**Figura 6.** Representación gráfica del mecanismo de la generación del radical  $\cdot\text{OH}$  formado en el proceso de fotocatalisis (Fanourakis et al., 2020; Zaleska, 2008).

Por otro lado, cuando se lleva a cabo la estrategia de dopar el  $\text{TiO}_2$  con algún metal, este genera nuevos niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , lo cual mejora la generación de carga, disminuyendo la recombinación mejorando la absorción de luz en las regiones de mayor longitud de onda y la fotoactividad catalítica.

### 2.10. Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es un parámetro para medir la calidad del agua, es decir, mediante este parámetro se determina la cantidad de oxígeno requerido para llevar a cabo la oxidación de la materia orgánica presente en el agua bajo condiciones específicas.

El método clásico para medir la DQO se basa en el uso de la oxidación de la materia orgánica presente en el agua mediante reflujo en solución fuertemente ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en

presencia de sulfato de plata ( $\text{AgSO}_4$ ) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercurico ( $\text{HgSO}_4$ ) adicionado para remover la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el remanente de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sin reducir se titula con sulfato ferroso de amonio; se usa como indicador de punto final el complejo ferroso. La materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente.

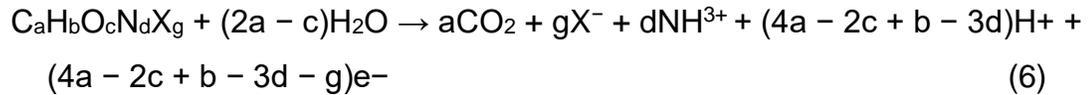
Diversos investigadores han buscado métodos más amigables con el medio ambiente para la determinación de este parámetro, entre los cuales destaca mediante el uso métodos electroquímicos, que resultan ser un método más rápido, menos costoso, y se puede llevar a cabo la medición durante la evaluación de la calidad del agua. Los más estudiados son: diamante dopado con Boro,  $\text{Cu}/\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}_2$  dopado con Fe,  $\text{TiO}_2$ , principalmente (Zhang et al., 2016).

### **2.10.1. Determinación fotoelectrocatalítica de la DQO**

En la búsqueda de nuevas metodologías para llevar a cabo la determinación de la DQO, ya que es un parámetro importante para determinar la calidad del agua. Diversos grupos de investigación han estudiado el  $\text{TiO}_2$  reducido para mejorar sus propiedades fotocatalíticas. Esta metodología se ve como una alternativa viable a la técnica clásica basada en el uso de materiales tóxicos, ya que además se lleva a cabo en menor tiempo, es menos costoso, no requiere agentes oxidantes y corrosivos.

Zhang y colaboradores llevaron a cabo la reducción del  $\text{TiO}_2$  mediante la aplicación de una corriente de  $-5\text{mA}$  durante 10 min para mejorar sus propiedades fotocatalíticas para la cuantificación de la DQO, donde utilizaron diferentes contaminantes modelo como el ftalato de potasio, ácido acético, glucosa, ácido láctico, fenol y mezclas de ellos, con un límite de detección de 8 mg/L, un rango lineal de 20-250 mg/L. El principio se basa en medir la corriente fotogenerada durante el proceso de fotoelectrocatalisis, la cual es

proporcional a la concentración del compuesto en estudio, donde la mineralización del compuesto se lleva a cabo mediante la siguiente reacción general (6):



Donde: a=C, b=H, c=O y d=N

Al aplicar la Ley de Faraday cuantificaron la concentración (mediante la medición de la carga utilizando la siguiente ecuación (7)

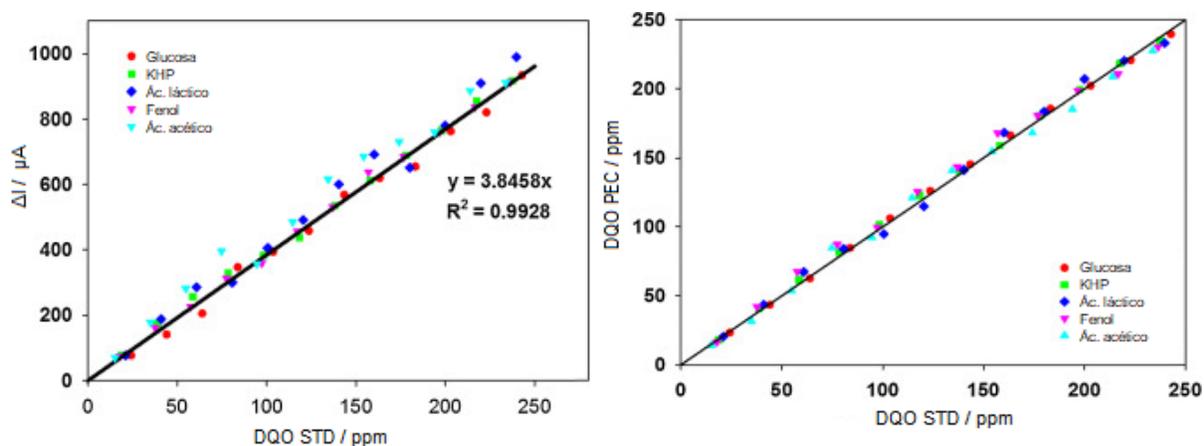
$$Q = \int i dt = nFvc \quad (7)$$

Donde: i= corriente, n= número de electrones transferidos durante el proceso de degradación, F= constante de Faraday (96485 C/mol), v= volumen y c=concentración del compuesto orgánico

Puede definirse en valores de DQO mediante la siguiente ecuación:

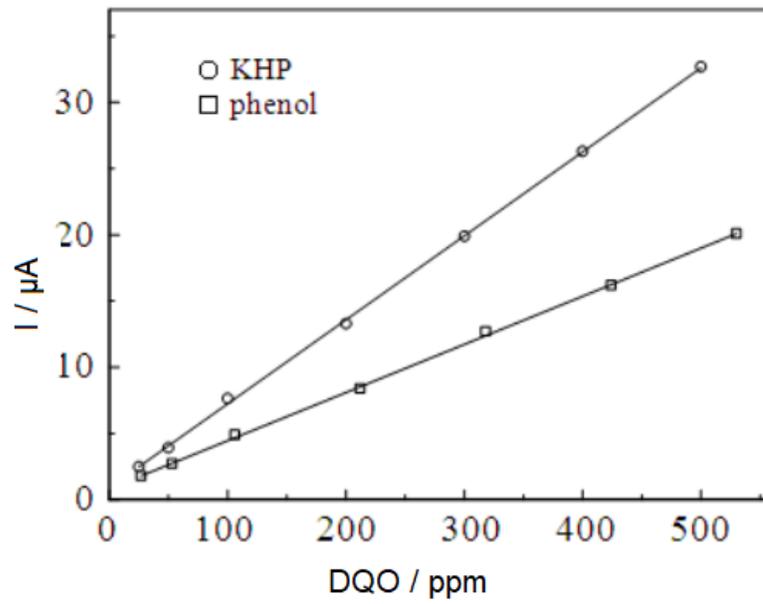
$$\text{DQO [mg/l O}_2] = (Q/4Fv) \times 32000 \quad (8)$$

Mediante  $\Delta I$  convirtieron a valores de DQO, ya que fue independiente del compuesto orgánico, ver Figura 7 (Zhang et al., 2016).



**Figura 7.** Curva de calibración de  $\Delta I$  y DQO (usando diferentes compuestos orgánicos) y correlación entre la DQO determinada respecto al método convencional (Zhang et al., 2016).

Ti/TiO<sub>2</sub> y mediante la técnica de cronocoulometría determinaron los electrones liberados durante la oxidación electroquímica de los contaminantes modelo (ftalato de potasio y fenol) aplicando un potencial de 2 V vs SCE, donde se obtuvieron las curvas de carga contra tiempo y se determinó la pendiente la cual corresponde a la corriente eléctrica, que esta a su vez es proporcional a los valores de DQO, ver Figura 8 (Ge et al., 2016), obteniendo un rango lineal entre 25-530 mg/L, con un error relativo del 8% respecto a los valores de DQO determinados por el método convencional.



**Figura 8.** Relación entre los valores de DQO determinados electroquímicamente y los valores de corriente (potencial aplicado 2 V vs SCE, pH 7.0) (Ge et al., 2016)

### CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados para llevar a cabo este trabajo fueron adquiridos en Sigma Aldrich, sin previa purificación, y se detallan en la Tabla 4

**Tabla 4.** Reactivos utilizados para la síntesis de NT TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de rutenio

Reactivo químico	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)
Fluoruro de Amonio	NH <sub>4</sub> F	37.04
Etilenglicol	Etilenglicol	62.07
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.07
Sulfato de sodio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.04
Hidróxido de sodio	NaOH	40.00
Cloruro de rutenio	RuCl <sub>3</sub>	207.43
Ftalato de potasio	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> K	204.22
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	60.05
Glucosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.15

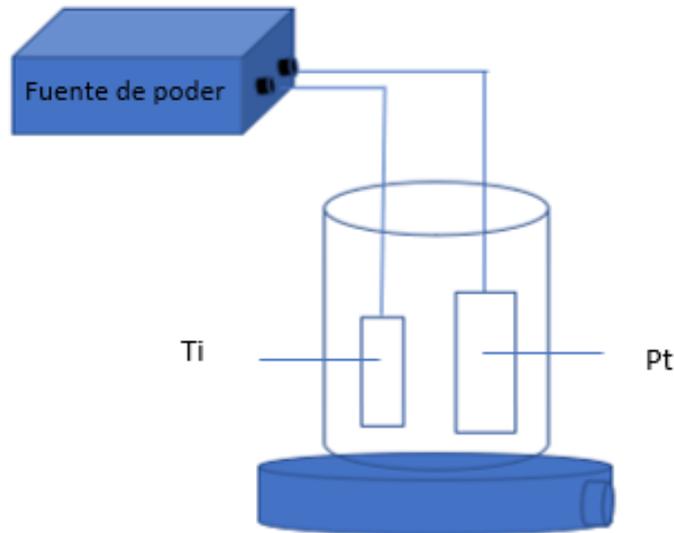
#### 3.1. Síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante el método de anodización convencional

Se llevó a cabo la síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante el método de anodización de láminas de titanio, basada en el trabajo de González y colaboradores (González et al., 2019):

Se cortaron láminas de Ti (2 cm x 1 cm), las cuales se pulieron con diferentes lijas grado 1200, 2000,2500; posteriormente se lavaron con agua, acetona y etanol por 15 min en un baño ultrasónico, sucesivamente y se secaron a temperatura ambiente, se les colocó cinta polimate en el reverso de cada sustrato (para evitar la anodización en ambos lados).

Por otro lado, se preparó una solución de 40 mL en un vaso de polipropileno, que contenía 0.5 wt% de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), 10 wt% de agua destilada y el resto etilenglicol, la cual se agitó durante 2 horas.

Posteriormente se montó la celda de trabajo, ver Figura 9, en la cual se colocó la lámina de titanio como ánodo y una malla de platino como contraelectrodo en la solución previamente descrita, conectados a una fuente de poder (Matrix MPs-6005L-1) aplicando un voltaje de 50V, en agitación durante 1 h (la anodización se llevó a cabo en un área de  $1\text{cm}^2$ ).



**Figura 9.** Celda electroquímica de 2 electrodos para llevar a cabo la síntesis de NT  $\text{TiO}_2$  mediante una anodización convencional

Después se enjuagó con agua destilada y se colocó en una solución de  $\text{NaOH}$  0.1M, durante 30 min, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se le dio tratamiento térmico a  $600^\circ\text{C}$ , durante dos horas.

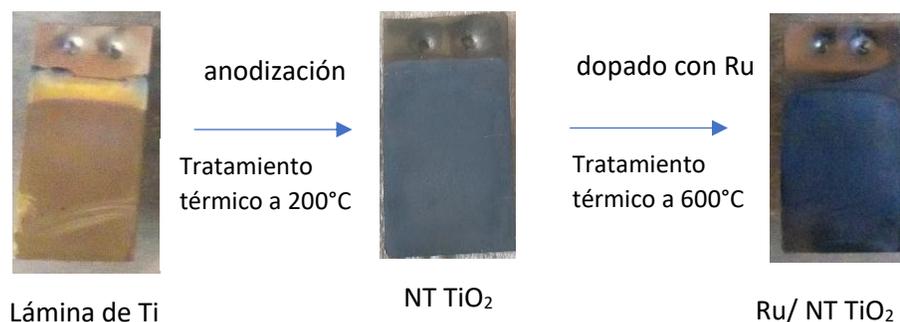
Se repitió el mismo proceso para varias láminas de titanio, para llevar a cabo el dopado con diferentes cantidades de rutenio (0.005, 0.002, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt%).

### 3.2. Dopado de NT TiO<sub>2</sub> utilizando el método de impregnación

Después de calcinar los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo el dopado con una solución de RuCl<sub>3</sub> mediante el siguiente procedimiento detallado.

Se preparó una solución concentrada de RuCl<sub>3</sub> en HCl (0.1M), la cual se agitó durante 3 h y posteriormente se filtró para eliminar la fase insoluble. Después se prepararon 7 soluciones diluidas: 0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.%, para dopar los sustratos con NT TiO<sub>2</sub> previamente sintetizados. Mediante el método de impregnación se depositaron 400µL de cada solución (0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.%) sobre el sustrato que contenía los NT TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Los sustratos se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas y se colocaron en una solución 0.1M de NH<sub>4</sub>OH para eliminar residuos y excesos de RuCl<sub>3</sub>, se enjuagaron con agua destilada, posteriormente se les dio tratamiento térmico en la mufla a 200°C, durante 2 horas.

Por otro lado, se preparó por separado un conjunto de sustratos con 0.15 wt% de rutenio, a los cuales se les dio tratamiento térmico de 200°C, 450°C y 600°C para observar la influencia de tratamiento térmico del dopado en la actividad fotocatalítica. Los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> dopados con Ru se puede observar en la Figura 10.



**Figura 10.** Obtención de los sustratos con NT TiO<sub>2</sub> dopados con rutenio

### **3.3. Reducción electroquímica del TiO<sub>2</sub>**

Por otro lado, para llevar a cabo la determinación de la Demanda Química de Oxígeno se sintetizaron 3 sustratos de NT TiO<sub>2</sub> de acuerdo con el procedimiento detallado en la sección 3.1 y posteriormente se llevó a cabo la reducción de Ti<sup>+4</sup> a Ti<sup>+3</sup>, mediante la aplicación de una corriente de -5mA (mediante un potenciostato/galvanostato PG510 con un adquisidor de datos HEKA) durante 10 min en un electrolito que contenía 20 mL de 0.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando como electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub>, contraelectrodo: malla de platino y electrodo de referencia: Ag/AgCl.

### **3.3. Degradación fotocatalítica y electrofotocatalítica del colorante textil AT**

La actividad fotocatalítica de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de rutenio fue estudiado mediante la degradación del colorante textil AT. Los procesos de fotocátalisis y electrofotocátalisis (aplicando un potencial anódico correspondiente a la fotocorriente de pico (PP) y a la corriente de saturación (SP). La degradación del colorante AT ( $5.48 \times 10^{-4}$  M) se llevó a cabo en un electrolito basado en 20 mL de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1) durante 120 min bajo luz UV (lámpara analytic Jena US, 254 nm) y Vis (2 lámparas Ultraplus PL-3U-25W) , se tomaron muestras cada 15 min y se midió su absorbancia (espectrofotómetro UV-Vis Thermo Spectronic, modelo GENESYS 10) para conocer su concentración a través de una curva de calibración previamente construida. Por otro lado, se estudió la influencia los parámetros: pH y temperatura (tratamiento térmico aplicado al sustrato después de ser dopado con rutenio) usando el sustrato óptimo con 0.15 wt.% Ru mediante los procesos de fotocátalisis y electrofotocátalisis, ambos procesos iluminados con luz UV (lámpara analytic Jena US, 254 nm) y Vis (lámpara de halógeno MR-16-50W). Todos los experimentos se llevaron a cabo dentro de una caja de madera color negra para evitar la interferencia del exterior.

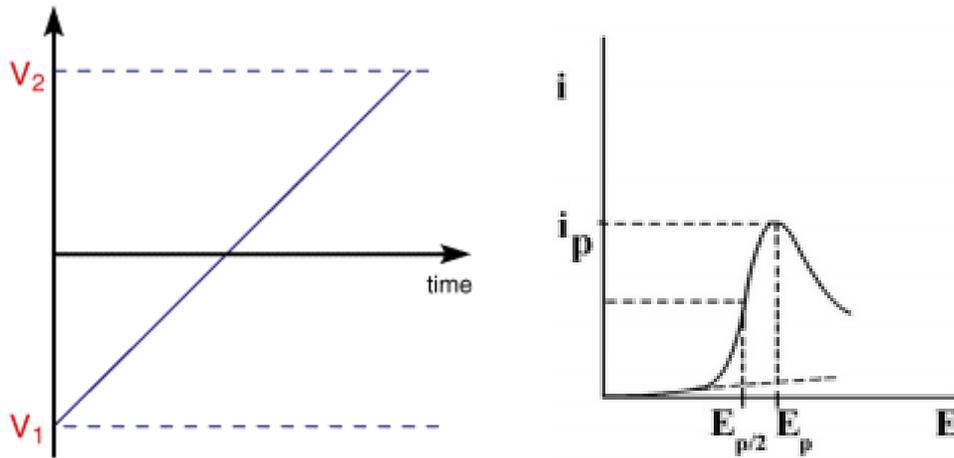
### **3.4. Caracterización fisicoquímica**

Se llevó a cabo la caracterización electroquímica y óptica de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de rutenio (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt%) mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-6010LA), difracción de rayos X (Bruker D2 PHASER, segunda generación) barrido 2 $\Theta$  de 20-70° con un ángulo de incidencia razante de 0.5°, espectroscopía de RAMAN (Xploraplus  $\lambda$ = 532 nm, Horiba Scientific) y UV-Vis (UV-2600 Shimadzu). La caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo utilizando un potencióstato (Basi, software Epsilon) mediante la técnica de Voltametría Lineal (LSV), midiendo el flujo de fotocorriente transitoria de los sustratos de TiO<sub>2</sub> y NT TiO<sub>2</sub>/Ru irradiados con luz UV (lámpara analytic Jena US, 254 nm) con una cubierta de cuarzo (sumergida 4.5 cm en la solución) y luz Visible: 2 lámparas (Ultraplus PL-3U-25W) y una lámpara de halógeno (MR-16-50W) en función del potencial aplicado (-0.5 a 1V vs Ag/AgCl ); se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (donde el ánodo: NT TiO<sub>2</sub> dopado con Ru), contraelectrodo (malla de platino) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl) en una solución que contenía 0.050 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1) en la oscuridad, iluminado con luz UV y luz Visible respectivamente, los experimentos se llevaron a cabo dentro de una caja negra para evitar alguna interferencia en las mediciones.

#### **3.4.1. Voltametría Lineal (LSV)**

Es una de las técnicas electroquímicas utilizada en diversas áreas de la ciencia y el estudio de procesos redox (Fischer & Fischerová, 1995).

Mide la respuesta de corriente en función de un escaneo de potencial, ver Figura 11a) (Bontempelli et al., 2016), donde el potencial del electrodo de trabajo cambia linealmente con el tiempo, iniciando con un potencial donde no se lleva a cabo ninguna reacción hasta el potencial final donde se lleva a cabo la reducción u oxidación de las especies involucradas.



**Figura 11.** Voltamograma característico obtenido por la técnica LSV a) y b) Respuesta de corriente al potencial aplicado (Bontempelli et al., 2016)

La velocidad de barrido se determina a partir de la pendiente de la recta. Las características del voltamograma dependen de diferentes factores:

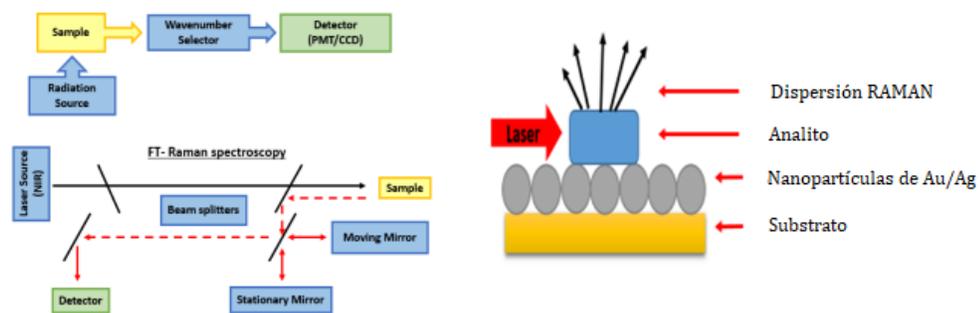
- ✓ Velocidad de la reacción, por la transferencia de electrones
- ✓ Reactividad química de las especies involucradas
- ✓ La velocidad de barrido del voltaje.

La corriente se registra a lo largo de todo el experimento y se obtiene el voltamograma, Figura 11b). La técnica de LSV es muy utilizada en diferentes aplicaciones analíticas para la caracterización de los electrolitos en análisis, y esta caracterización está basada en la respuesta de corriente en la escala del barrido de potencial (Bontempelli et al., 2016).

### 3.4.2. RAMAN

Esta técnica se basa en hacer incidir sobre una muestra un haz de luz monocromático y medir la dispersión inelástica de esta, la cual experimenta ligeros cambios de frecuencia (que es el resultado de la interacción de la luz con el material en estudio) que son característicos del material en análisis y cuya frecuencia es diferente a la del haz incidente, ver Figura 12 (Jones et al., 2019). Esta dispersión de luz resultante, puede ser de mayor frecuencia que la de incidencia y se conoce como dispersión RAMAN anti-stokes (el fotón obtendrá energía del enlace de la molécula cuando el enlace está inicialmente en el estado vibratorio excitado), por el contrario si la dispersión de luz resultante es de menor frecuencia es conocida como RAMAN-stokes (Rostron et al., 2016)

Los picos en el espectro RAMAN son muy específicos de la química molecular, cuyas intensidades son directamente proporcionales al contenido molecular, lo que permite evaluar la concentración de un componente en la muestra, además esta técnica es invasiva (Bergholt et al., 2019)



**Figura 12.** (a) Instrumentación RAMAN, (b) Sistema de dispersión RAMAN de superficie mejorada (Jones et al., 2019)

### 3.4.3. Difracción de Rayos X

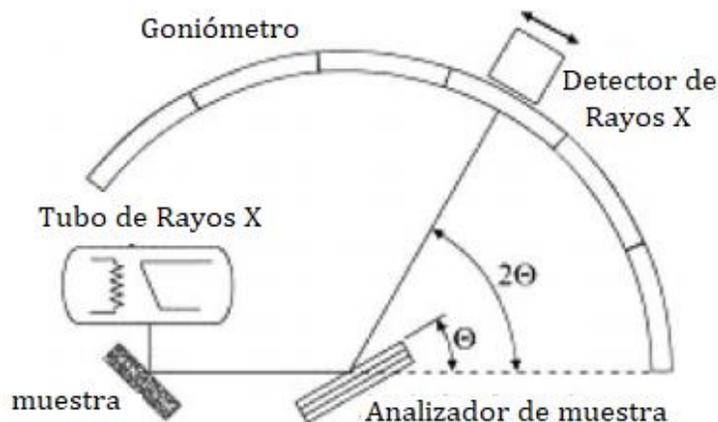
Es una técnica no destructiva para llevar a cabo la caracterización de materiales cristalinos, la información que podemos obtener de esta técnica es: fase, orientación cristalina, tamaño de grano, cristalinidad y defectos de cristal, principalmente. Los picos de difracción son el resultados de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X disperso en ángulos específicos en un conjunto de planos cristalinos de una muestra y la intensidad de éstos, está determinada por la distribución de átomos dentro de la red cristalina (Bunaciu et al., 2015).

La interacción de la luz incidente con la muestra produce un rayo difractado y es expresado mediante la Ley de Bragg (Subramani, 2016):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Y con esta ley se relaciona la longitud de onda de la luz incidente con el ángulo de difracción y la distancia reticular en una estructura cristalina (Basavarajappa et al., 2020). Un difractómetro de Rayos X consiste principalmente en 3 elementos básicos: Un tubo de Rayos X, un soporte de muestra y un detector de Rayos X, como se observa en la Figura 13 (Bunaciu et al., 2015).



**Figura 13.** Elementos principales de un difractor de rayos X (Bunaciu et al., 2015).

#### 3.4.4. Microscopía electrónica de Barrido SEM

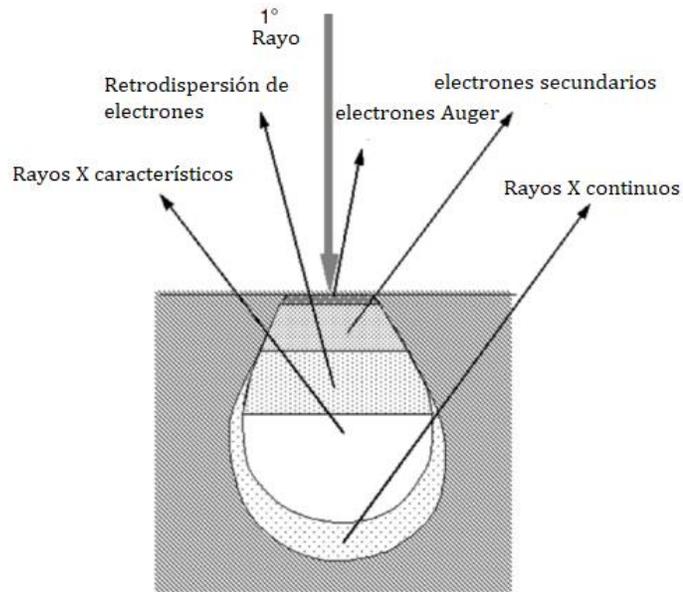
Es una de las técnicas más utilizadas para llevar a cabo la caracterización morfológica y composición química de diversos materiales, donde la formación de imágenes SEM dependen de la adquisición de las interacciones entre el haz de luz y la muestra.

Las interacciones se dividen en dos tipos:

**Interacciones elásticas:** Resultan de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico o los electrones de la capa de valencia con energía similar, donde esta interacción se caracteriza por la pérdida de energía que resulta de esta colisión y por el cambio direccional del electrón disperso (Zhou et al., 2007).

**Interacciones inelásticas:** Es el resultado de diferentes interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, que da como resultado que el electrón del haz primario transfiera energía sustancial a ese átomo y da como resultado la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de la muestra que conducen a la

generación de electrones secundarios que poseen una energía de 50 eV y son usados para generar las imágenes, ver figura 14 (Zhou et al., 2007).



**Figura 14.** Generación de electrones secundarios (Zhou et al., 2007)

### 3.4.5. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-VIS

Esta técnica es utilizada para determinar la absorción de materiales en estado sólido de diferentes óxidos metálicos en la región UV y Vis y determinar la energía de band gap. Las transiciones electrónicas que son detectables por esta técnica son:  $n-\pi^*$ ,  $\pi-\pi^*$  y de transferencia de carga (Stone, 1983).

Esta técnica es descrita por la Ley de Lambert-beer

$$A = \log \frac{I_0}{I_d} = \epsilon cd$$

Donde: A es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar

### **3.5. Determinación electroquímica de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

Para la determinación electroquímica de la DQO, se utilizó una celda de 3 electrodos, donde se usó como electrodo de trabajo: los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  reducidos, como contraelectrodo una malla de platino y como electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Utilizando un potenciostato (Basi, software Epsilon) mediante la técnica de cronoamperometría (t vs I) se electrolizaron 20 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 7) y se aplicó un potencial anódico de 1 V y se fue agregando la solución de los diferentes contaminantes modelo (KHP,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) con concentraciones de 0-70 ppm, respectivamente iluminando con luz UV (lámpara analytic Jena US, 254 nm) a temperatura ambiente. Se determinó el área bajo la curva (t vs I) para determinar la carga Q (necesaria para llevar a cabo la degradación electrofotocatalítica de cada contaminante modelo) se construyó una curva de calibración para encontrar mediante ella la DQO correspondiente a la Q conocida.

## **CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **4.1 Caracterización de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> dopados con Ru**

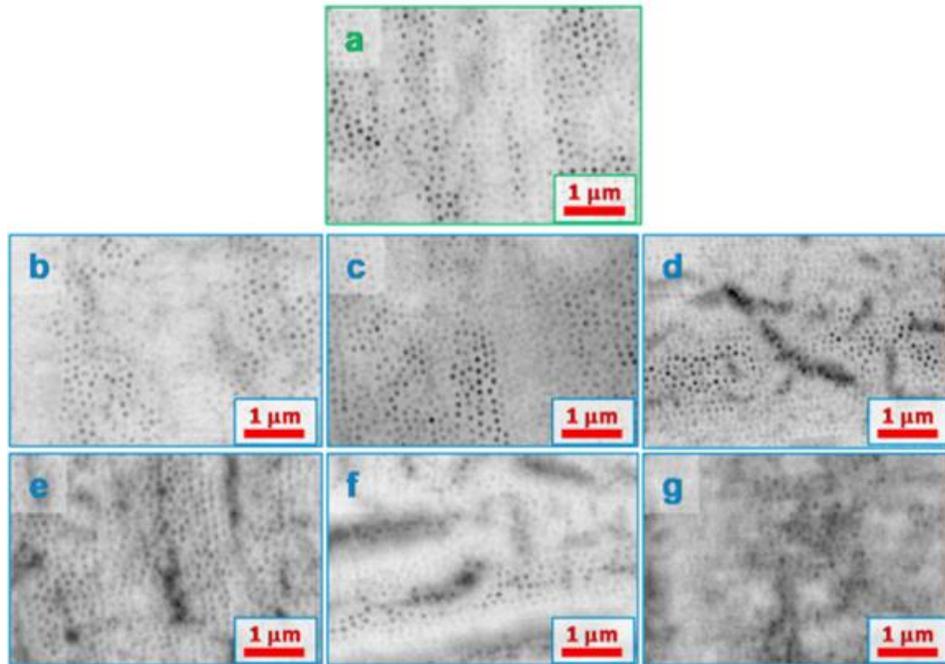
Para medir la respuesta de fotocorriente se utilizó la técnica electroquímica de Voltametría Lineal (LSV).

El estudio de la morfología de los sustratos sintetizados de NT TiO<sub>2</sub> dopados con Ru se llevó a cabo mediante la técnica de Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

Por otro lado, la fase cristalina se estudió utilizando la técnica de Difracción de Rayos X (XRD), se utilizó la técnica de RAMAN para estudiar la estructura de los sustratos sintetizados, y para determinar el band gap se utilizó la técnica de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa.

#### **4.1.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)**

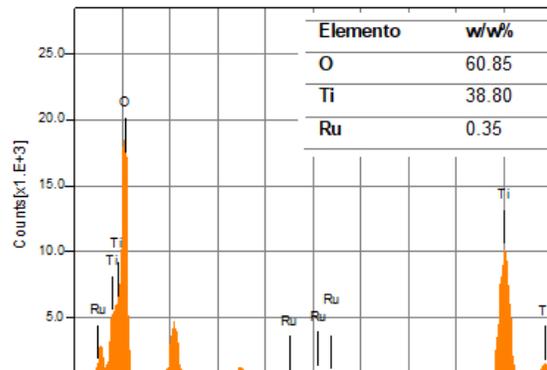
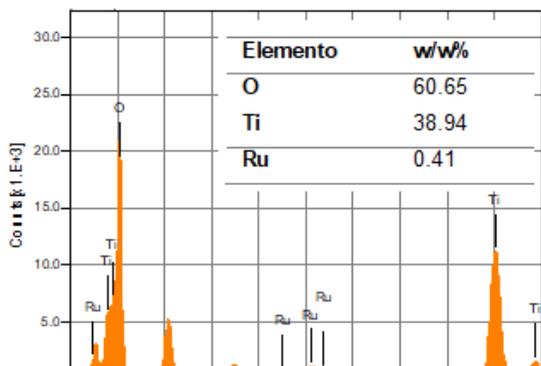
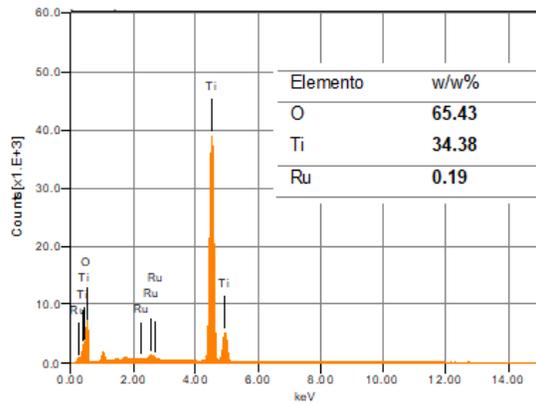
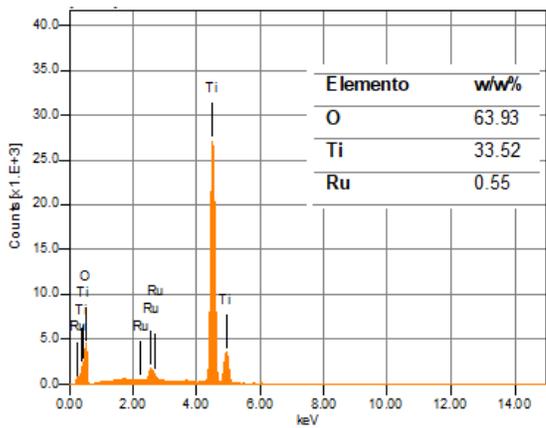
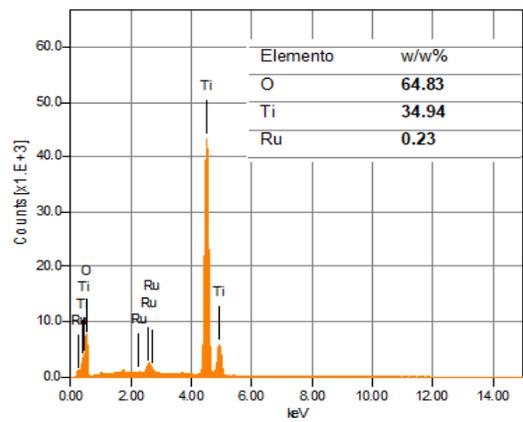
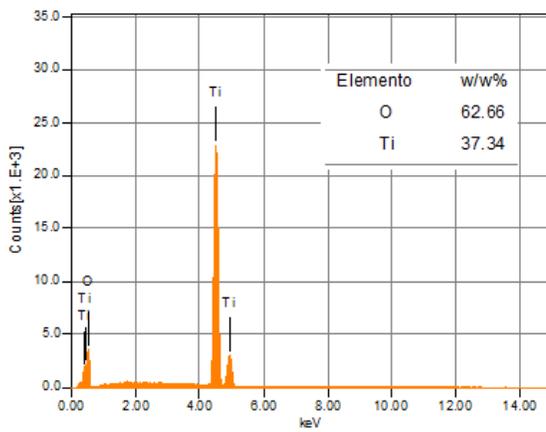
El estudio de la morfología de los sustratos sintetizados en este trabajo se llevó a cabo mediante la técnica de Microscopía electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías se presentan en la Figura 15, donde se observó la formación definida y uniforme de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, con un diámetro de un intervalo entre 60 -120 nm, el dopado con rutenio no modificó la morfología del TiO<sub>2</sub>, por otro lado, se observó una ligera deformación conforme se aumentó la cantidad de rutenio.

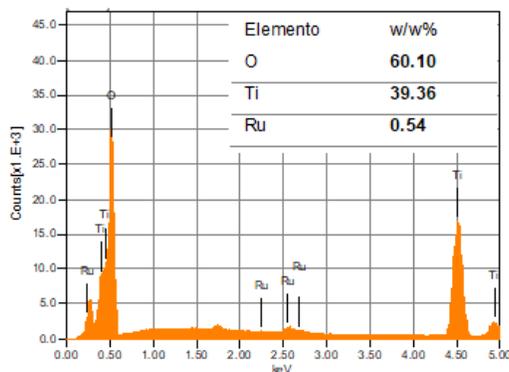


**Figura 15.** Imágenes de SEM donde se observó la formación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ : a) 0% Ru, b) 0.005% Ru, c) 0.02% Ru, d) 0.04% Ru, e) 0.08% Ru, f) 0.1% Ru, g) 0.15% Ru

#### 4.1.3. EDS

El estudio de análisis elemental de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con rutenio, se llevó a cabo usando la técnica de espectroscopía de energía dispersa de rayos X en la región energética de 0-14 keV, lo cual reveló en todos los sustratos la presencia de titanio y oxígeno provenientes del  $\text{TiO}_2$  y en mayor porcentaje que el rutenio, ver Figura 16.





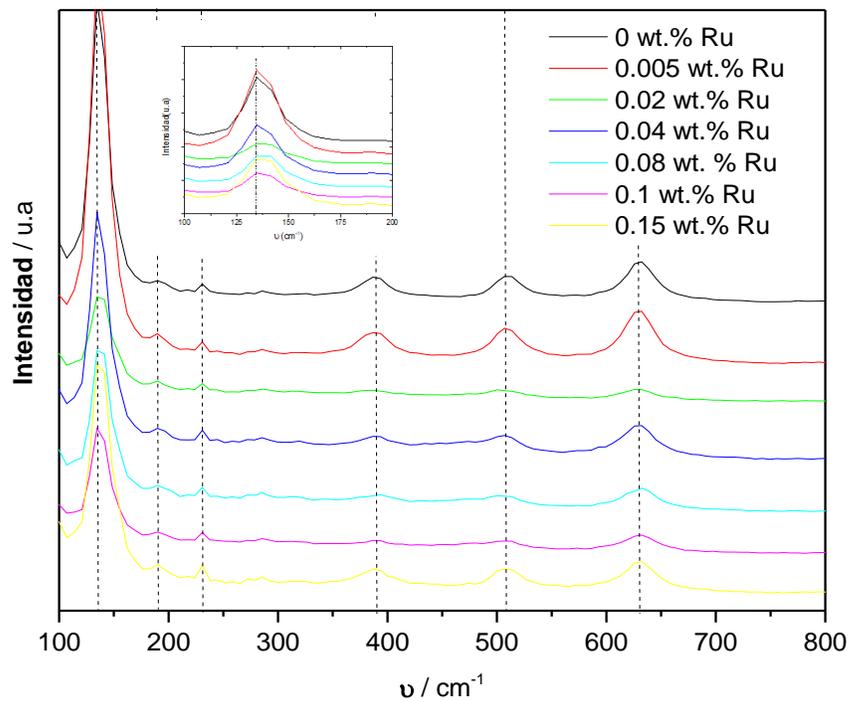
**Figura 16.** Análisis elemental de los sustratos de  $\text{TiO}_2$  dopados con diferente cantidad de Rutenio

#### 4.1.4 Espectroscopía de RAMAN

La estructura de los sustratos se analizó mediante la técnica espectroscópica de RAMAN (ver Figura 17), el espectro de RAMAN se obtuvo en el rango espectral de  $100$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$  donde se observaron las señales:  $140$ ,  $196$ ,  $394$ ,  $518.5$  y  $638.7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ , los cuales corresponden a los valores reportados en la literatura (Atsov et al., 1991; Ma et al., 2007; Secundino-Sánchez et al., 2019), quienes además reportaron 5 señales que correspondían a la fase rutilo:  $141.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $235.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $444.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $610.5 \text{ cm}^{-1}$  and  $825.8 \text{ cm}^{-1}$  por el contrario, en este trabajo el espectro de RAMAN sólo mostró una señal característica de la fase rutilo a  $234.3 \text{ cm}^{-1}$ , debido a que la fase anatasa predomina, de acuerdo con el espectro de DRX.

Además, se observó una disminución de la intensidad de la señal a  $140 \text{ cm}^{-1}$  con el incremento de la cantidad de dopado, como lo reportaron Wang et al., (Wang et al., 2016) quienes señalan que podría deberse a una mayor

concentración de  $\text{RuO}_2$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$  debido a que se incrementó la cantidad de dopado con  $\text{RuCl}_3$ , ver Figura 16. Al igual que en XRD no se observaron las señales características del Ru, tampoco se observaron desplazamientos en las señales cuando el  $\text{TiO}_2$  se encuentra dopado con rutenio, lo que nos indica la incorporación exitosa del Ru en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$



**Figura 17.** Espectro RAMAN de los sustratos que contienen NT  $\text{TiO}_2$  dopados con Ru.

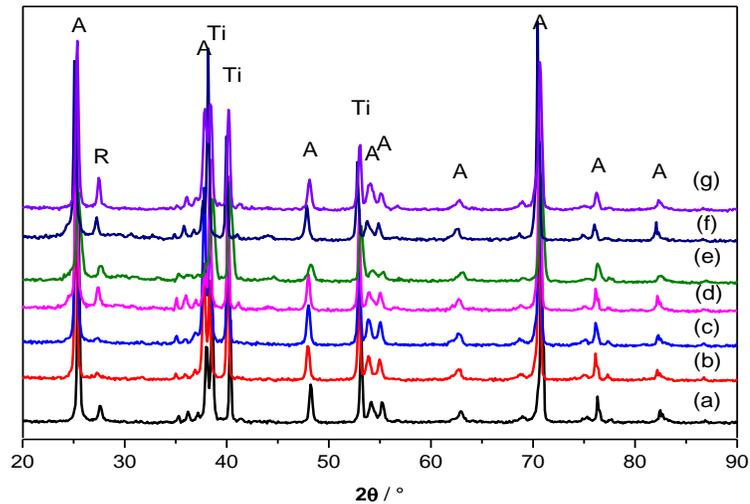
#### 4.1.5. Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los sustratos sintetizados NT  $\text{TiO}_2$  dopados con diferente cantidad de rutenio se examinaron mediante la técnica de Difracción de Rayos X, ver Figura 18.

Se observó que los picos característicos del  $\text{TiO}_2$  corresponden a la mezcla anatasa/rutilo, predominando la fase anatasa (ver Tabla 5), valores similares

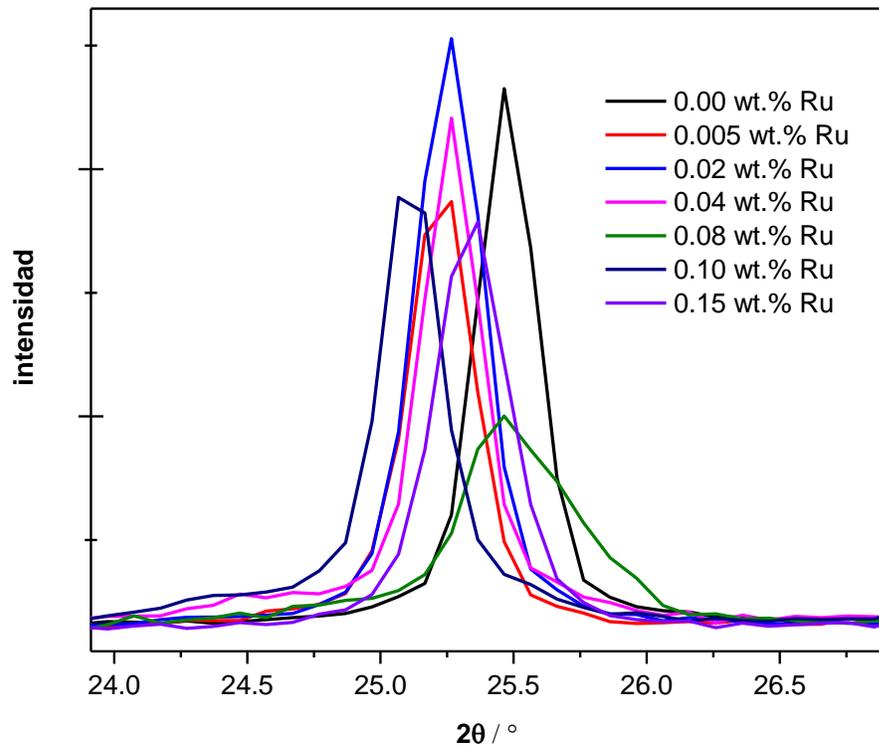
fueron reportados en la literatura (Al-Shomar, 2020; Ismael, 2019; Nguyen-Phan et al., 2016; Rajaramanan et al., 2020). Por otro lado, aunque muchos autores afirman que la fase anatasa presenta mayor actividad fotocatalítica, en el trabajo de Kumar y Devi encontraron que la mezcla de fase anatasa/rutilo también mejora esas propiedades, debido a la carga espacial formada en la interfaz anatasa/rutilo donde se transfiere el electrón de la banda de conducción de la anatasa a la banda de conducción de la fase rutilo (Kumar & Devi, 2011), lo que facilita la separación de carga, disminuyendo los procesos de recombinación. En este trabajo la fase rutilo está presente en las muestras en menor proporción como se observó en el espectro RAMAN y se ubica en el ángulo  $2\theta = 27.33^\circ$ .

Por otro lado, no se observaron los picos de difracción que corresponden a la presencia de  $\text{Ru}^0$  y/o  $\text{RuO}_2$  independientemente de cualquier concentración de dopado con Ru debido al bajo contenido de dopado (Ismael 2019; Senthilnathan et al., 2010), por lo que se atribuye que la cantidad de dopado con rutenio es muy baja y el equipo de XRD no la detecta. además de presentar un radio iónico similar entre el  $\text{Ru}^{+4}$  (0.062 nm) y  $\text{Ti}^{+4}$  (0.061 nm) (Al-Shomar, 2020; Rajaramanan et al., 2020) por lo que indica una posible sustitución efectiva del  $\text{Ru}^{+4}$  en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 18.** Patrones de difracción de Rayos X de los sustratos sintetizados NT TiO<sub>2</sub> dopados con Ru: a) 0.0 wt. % Ru, b) 0.005 wt. % Ru, c) 0.02 wt. % Ru, d) 0.04 wt. % Ru, e) 0.08 wt. % Ru, f) 0.1 wt. % Ru y g) 0.15 wt. % Ru

Además se observó que cuando se doparon los sustratos de TiO<sub>2</sub> con diferente cantidad de rutenio, los picos que corresponden al plano (101) se desplazan hacia ángulos de reflexión más bajos provocado por el incremento de la distancia interplanar (de acuerdo a la Ley de Bragg) y como ya se ha mencionado anteriormente debido a que el radio iónico del Ru<sup>4+</sup> (0.62 nm) es ligeramente mayor al Ti<sup>4+</sup> (0.61 nm), además de la disminución de la intensidad de este pico, también se demostró que con la reducción del tamaño de cristal ocasionó un ensanchamiento del pico, ver Figura 19 y que es debido a la interacción entre el Ru y el TiO<sub>2</sub> (Ru-O-Ti) se observó el mismo comportamiento en el trabajo de Ismael (Ismael, 2019).



**Figura 19.** Desplazamiento del pico de difracción que corresponde al plano (101) característico de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> cuando se lleva a cabo el dopado con diferente cantidad de rutenio

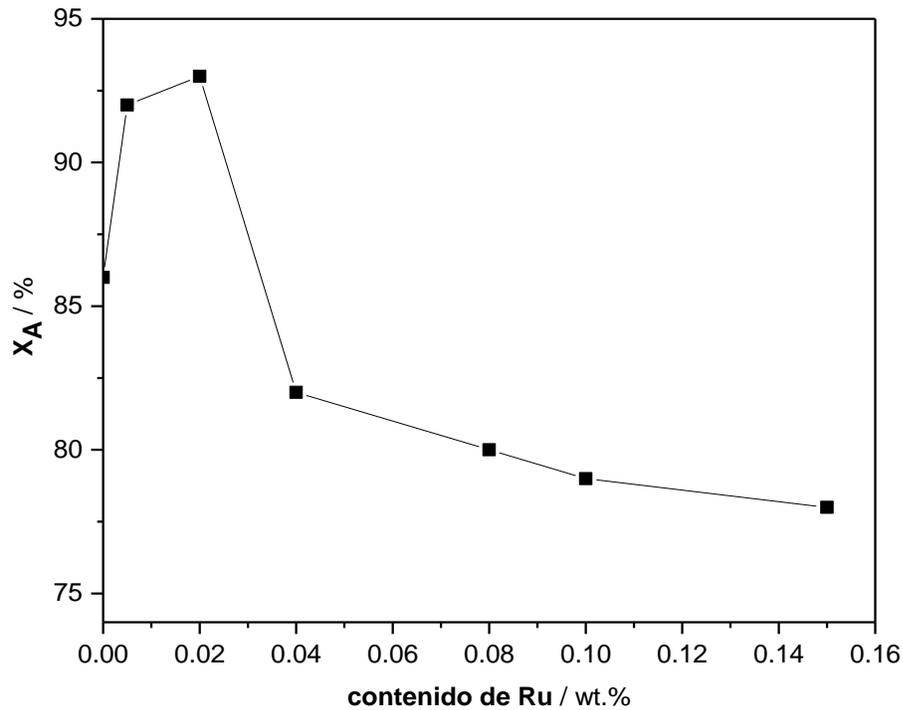
**Tabla 5.** Principales picos de difracción correspondientes a la fase anatasa

plano	(101)	(004)	(200)	(105)	(211)	(204)	(116)	(220)	(215)
<b>2θ</b>	25.5	38.23	48.18	53.25	55.1	62.91	68.95	70.69	76.29

Adicionalmente se determinaron los porcentajes de la fase anatasa y rutilo presentes en cada sustrato con la siguiente fórmula. Donde I<sub>A</sub> e I<sub>R</sub> corresponde al área del pico correspondiente a la fase anatasa y rutilo, respectivamente.

$$X_R = \frac{1}{1 + (0.884 \left(\frac{I_A}{I_R}\right))} \text{ (Gribb AA \& JF, 1997) y (Zhang \& Banfield, 2000)}$$

Podemos decir que el dopado con Ru alteró la transformación de fase del TiO<sub>2</sub> (Choi et al., 2010), la Figura 20 mostró que al dopar cantidades mayores de wt.% Ru disminuye la temperatura de transformación anatasa-rutilo, aunque esto sólo se observó al haber incrementado la cantidad de dopado ( a partir de 0.04 wt.% Ru), lo que sugiere la transferencia del electrón de la fase rutilo a la fase anatasa, lo que serviría para reducir la tasa de recombinación de carga y aumentando la separación de éstas, dando mayor actividad fotocatalítica. Esa misma tendencia fue observada por Elsalamony & Mahmoud en la degradación de 2-CP bajo luz Vis (Elsalamony & Mahmoud, 2017).



**Figura 20.** Fracción anatasa en función de la cantidad de rutenio de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub>/Ru

Por otro lado, se determinaron los tamaños de cristal utilizando la ecuación de scherrer (4.1) (Bellardita et al., 2018), para analizar el impacto de este parámetro en la actividad electrofotocatalítica de los sustratos de TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de rutenio y observamos que el valor del tamaño de cristal disminuye cuando el TiO<sub>2</sub> se dopó con rutenio.

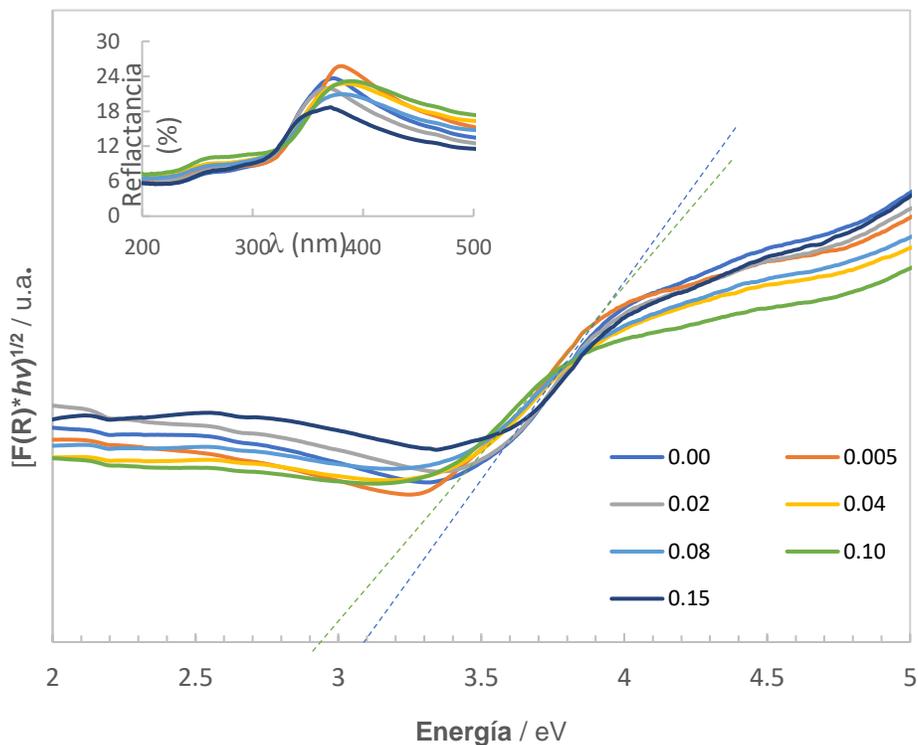
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Donde: D es el tamaño de cristal (nm), k es una constante (factor de forma cristalina),  $\beta$  es el ancho a la altura media de un pico (Full Width at Half-Maximum, *FWHM*),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente (1.5406 nm, Cu K $\alpha$ ),  $\theta$  posición del pico ( $2\theta/2$ )

#### 4.1.6. Determinación del band gap ( $E_g$ )

Para la determinación de la energía de band gap de los sustratos de  $\text{TiO}_2$  dopados con rutenio se utilizó la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis, mediante el método de Kubelka-Munk (López & Gómez, 2012) por la intercepción de la tangente con la abcisa de la gráfica  $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$  vs  $hv$ , ver Figura 21. Y como se puede apreciar, cuando se incrementó la cantidad de dopado con rutenio el valor del band gap disminuyó, lo que indica un desplazamiento hacia longitudes de onda mayor por lo tanto se esperaría que la actividad fotocatalítica mejorará con presencia de luz vis.

No se observó un patrón respecto a la cantidad de rutenio, lo que podría ser debido a las vacancias de oxígeno formadas en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con rutenio que son de baja energía y no permiten la formación de subniveles de energía entre la banda de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, se observó que las propiedades ópticas de nuestros sustratos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados con diferente cantidad de rutenio tuvieron una relación directa con el porcentaje de la fracción anatasa hasta 0.1 wt.% Ru ya que al seguir incrementando el porcentaje de dopado incrementó el valor del band gap.



**Figura 21.** Determinación del band gap mediante espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa utilizando el método de Kubelka-Munk

#### 4.1.7. Estudio de la respuesta de fotocorriente de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> dopados con Ru

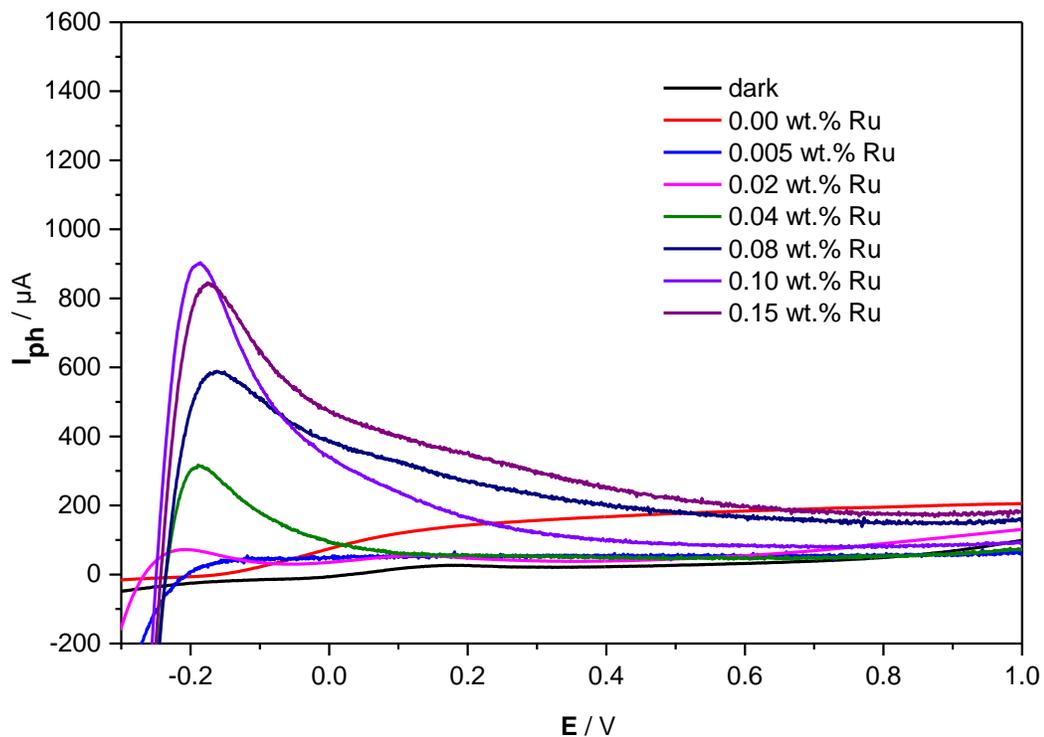
La caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo utilizando un potencióstato (Basi, software Epsilon) mediante la técnica de Voltametría Lineal (LSV), midiendo el flujo de fotocorriente transitoria de los sustratos de TiO<sub>2</sub> y NT TiO<sub>2</sub>/Ru irradiados con luz UV (Figura 22 ) y luz Visible (Figura 23 ) en función del potencial aplicado (-0.5 a 1V vs Ag/AgCl ); se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (donde el ánodo: NT TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>), contraelectrodo (malla de platino) y el electrodo de referencia (Ag/AgCl) en una solución que contenía 0.050 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1) en la oscuridad, iluminado con luz UV y luz Visible respectivamente.

La caracterización fotoelectroquímica es útil ya que podemos conocer si la separación de carga puede ser promovida mediante la aplicación de un potencial anódico y mejorar la actividad fotocatalítica de los sustratos. Un proceso electrofotocatalítico envuelve la transferencia de electrones a través de la interfaz semiconductor/electrólito, una reacción redox y un flujo de fotocorriente transiente. En la figura 22 se observó un flujo de fotocorriente transiente en la ausencia de luz entre -0.3V a 0.9V, y a potenciales >0.9 se observó un crecimiento de este flujo de fotocorriente transitorio correspondiente a la evolución del oxígeno debido a la oxidación del agua. Por otro lado, al estar bajo iluminación la fotocorriente transiente se genera debido a la fotogeneración de excitones, donde la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  son generados debido a la oxidación del electrólito soporte por los huecos fotogenerados.

En las curvas de polarización obtenidas se observó una fotocorriente transiente de saturación (SP) para el  $\text{TiO}_2$  a potenciales > 0.5V (iluminados con luz UV) y cuando están bajo iluminación Vis los valores de la fotocorriente transiente disminuyeron, esto es debido a que el  $\text{TiO}_2$  presenta mayor absorción en la región UV (Yoon et al., 2018).

Por otro lado, al ser dopados con diferente wt.% Ru se observó en las curvas de polarización mostraron un pico de fotocorriente ubicado a -0.188 V aproximadamente para todos los sustratos con diferente cantidad de rutenio, a excepción del que contenía 0.005 wt.% Ru y la fotocorriente transiente de saturación > 0.5 V. Esto es observado también cuando están iluminados con luz Vis. Cuando los sustratos se encuentran iluminados con luz UV, se observó que la fotocorriente de saturación para el  $\text{TiO}_2$  sin dopar es mayor que los demás sustratos, por lo que se esperaría que la actividad fotocatalítica (aplicando el potencial que corresponde a SP) sea mayor que la del resto de los sustratos que se encuentran dopados con rutenio. Por el contrario, cuando los sustratos estaban iluminados con luz vis, la fotocorriente de saturación fue

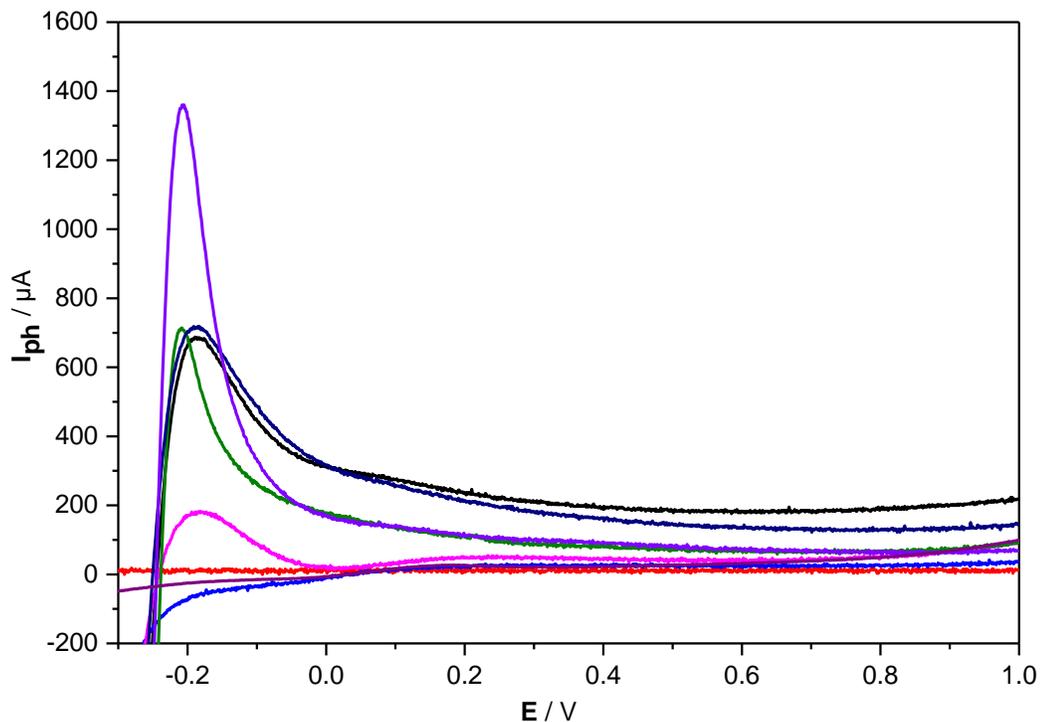
menor para el sustrato de  $\text{TiO}_2$  respecto al resto de los sustratos de  $\text{TiO}_2$  dopados con rutenio, esto es debido a que al estar dopado, el rutenio genera bandas intermediarias entre la banda de valencia y banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  mejorando la absorción hacia la fracción visible del espectro electromagnético, además de reducir la recombinación de cargas (Nguyen-Phan et al., 2016; Ismael, 2019)



**Figura 22.** Fotoactividad de NT  $\text{TiO}_2$  y NT  $\text{TiO}_2/\text{Ru}$  sintetizados (iluminados con luz UV)

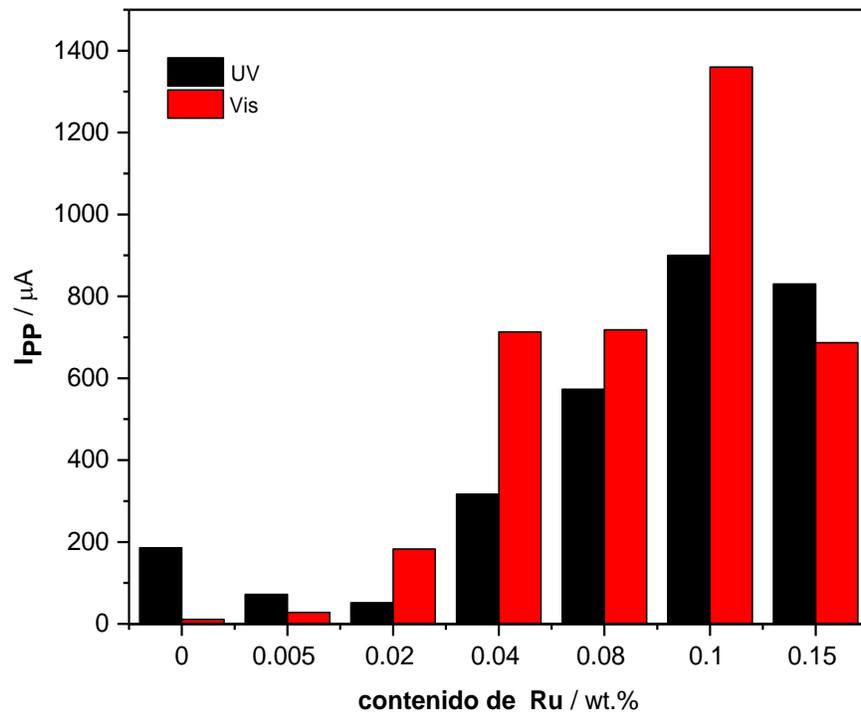
Sin embargo, observamos que el pico de fotocorriente incrementó respecto a la cantidad de dopado con Rutenio hasta llegar a 0.1% de Ru, y posteriormente comenzó a disminuir el pico de fotocorriente, debido a la interacción interfacial entre la mezcla de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ , donde el efecto electrónico del  $\text{TiO}_2$  queda por debajo de las capas del  $\text{RuO}_2$  (Li et al., 2018); adicionalmente cuando el

TiO<sub>2</sub> estaba dopado con rutenio presentó un pico máximo de fotocorriente mayor al correspondiente a la corriente de saturación, por lo que se espera que al aplicar éstos respectivos potenciales anódicos se obtenga un mejor porcentaje de degradación del contaminante. Para el sustrato con 0.005% Ru se observó menor fotocorriente que el sustrato de TiO<sub>2</sub> sin dopar.



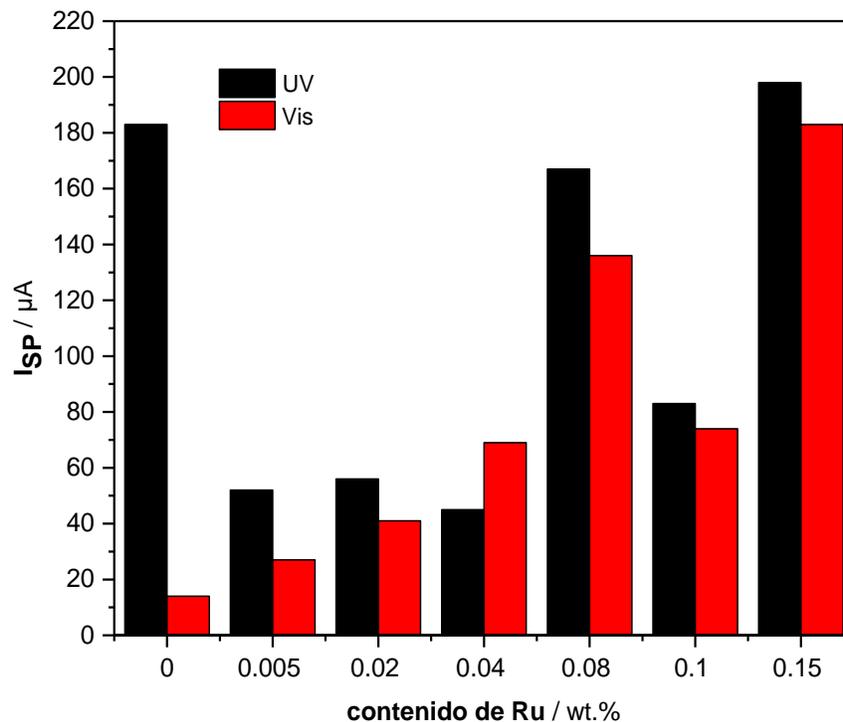
**Figura 23.** Fotoactividad de NT TiO<sub>2</sub> y NT TiO<sub>2</sub>/Ru sintetizados (iluminados con luz Visible)

Por otro lado, en las curvas de polarización se observó que al ser iluminados con luz visible incrementó el valor del pico de la fotocorriente, y los sustratos dopados con Ru presentaron la misma tendencia que al ser iluminados con luz UV: la fotocorriente aumentó conforme incrementó la concentración de Ru hasta 0.1%Ru y comienza a decrecer con el incremento del Ru, como se muestra en la figura 24.



**Figura 24.** Variación del pico que corresponde a la máxima fotocorriente (PP) generada variando la cantidad de dopado con Rutenio, con luz UV y Vis.

La relación entre la fotocorriente generada aplicando 0.6V respecto a la cantidad de rutenio se observó en la figura 25.



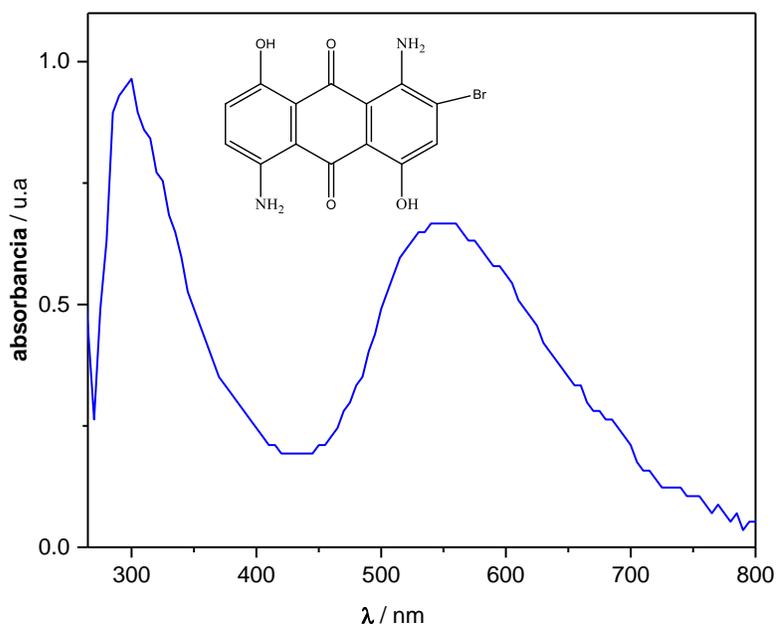
**Figura 25.** Variación de la fotocorriente de saturación respecto a la cantidad de rutenio

De acuerdo con el contenido de anatasa presente en los sustratos en estudio, se observó mayor generación de fotocorriente cuando la relación anatasa/rutilo fue 79/21 que corresponde al sustrato con 0.1 wt.% Ru, lo cual nos indica la efectividad de dopar con rutenio los sustratos de TiO<sub>2</sub> para mejorar sus propiedades fotocatalíticas en presencia de luz Vis, ya que también el band gap de este sustrato fue menor al Ti/TiO<sub>2</sub>.

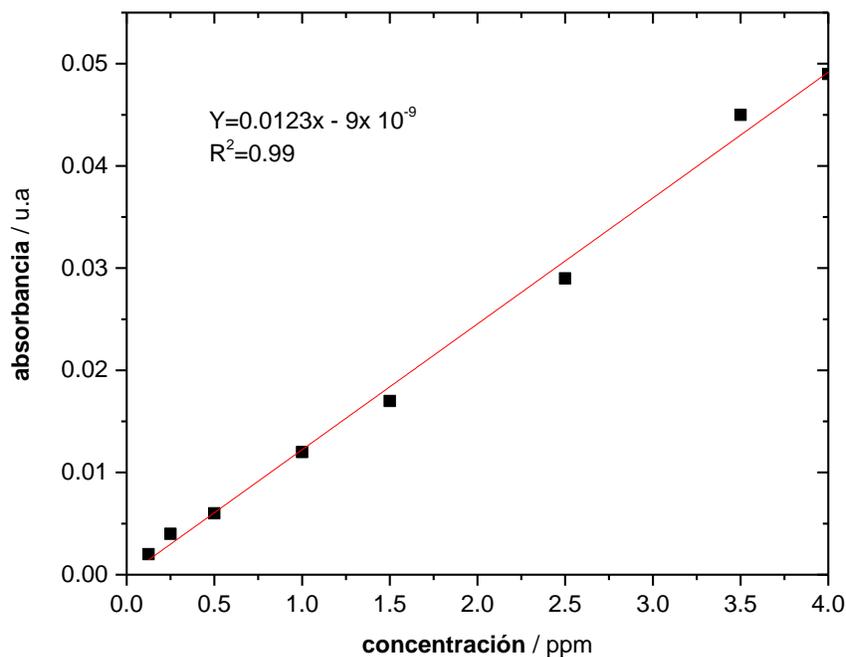
## 4.2 Degradación del colorante textil AT

La degradación del colorante textil AT, se llevó a cabo en una celda de cuarzo de 3 cm de diámetro, donde se sumergió 4.5 cm la lámpara UV en la solución y se sumergieron 1 cm los sustratos de TiO<sub>2</sub> y Ru/TiO<sub>2</sub>, y como contraelectrodo se utilizó una malla de platino; una solución de 20 mL (5.48 10<sup>-4</sup> M de AT en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 1), la degradación del colorante AT (552 nm, ver figura 26) se llevó a cabo durante 120 minutos y se tomaron muestras cada 15 minutos durante el proceso de degradación del colorante para medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis, y posteriormente fue devuelta a la celda de trabajo para mantener el volumen inicial, la concentración de cada muestra se determinó usando la curva de calibración construida con diferentes concentraciones del colorante AT vs absorbancia, ver Figura 27.

El porcentaje de degradación se determinó en relación con la concentración inicial del colorante  $(1-C/C_0) \times 100$



**Figura 26.** Espectro de absorción del colorante azul terasil



**Figura 27** .Curva de calibración para conocer la concentración de cada muestra, construida a partir de diferentes concentraciones conocidas

Se llevó a cabo la degradación del colorante azul terasil, mediante el proceso de fotocatalisis y electrofotocatalisis, utilizando los sustratos de Ti/TiO<sub>2</sub>/Ru (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.%). Y a continuación se detalla cada uno de los procesos.

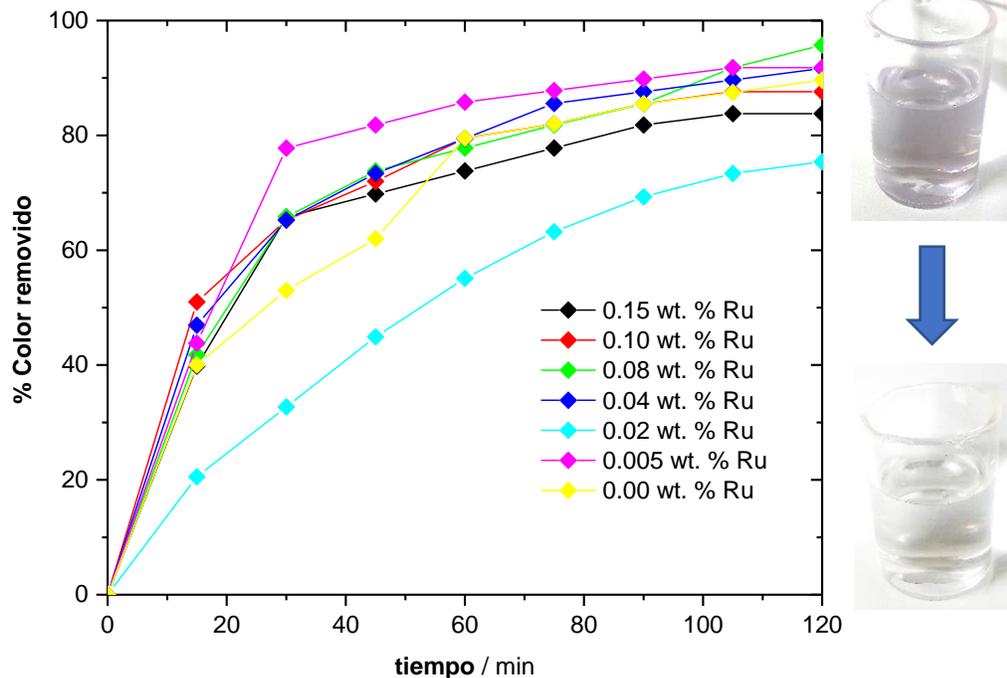
#### **4.2.1. Degradación Fotocatalítica del colorante AT usando luz UV**

La degradación fotocatalítica del colorante AT se llevó a cabo en una celda electroquímica utilizando como electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub> y (0, 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.% Ru) y como contraelectrodo malla de platino, usando una lámpara UV la cual se sumergió 4.5 cm dentro del reactor de 3 cm de diámetro por 6 cm de altura en una solución electrolítica que contenía 0.05M

de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1) ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante 120 min, se tomaron muestras cada 15 min y se midió la absorbancia.

En la figura 28 se muestran las curvas de degradación del colorante AT en función del contenido de Ru, se observó que el sustrato con 0.08 wt.% Ru fue la cantidad óptima de dopado ya que se observó una mayor eficiencia de degradación de 95.73% (relación anatasa/rutilo 80/20 y además presentó el tamaño de cristal más bajo (14 nm), lo que aumenta el transporte de carga disminuyendo la recombinación de esta (Ismael, 2019), en cambio con el sustrato sin dopar se alcanzó una eficiencia de 89.63%, por lo que al llevar a cabo el dopado del TiO<sub>2</sub> con Ru se mejoró el proceso de fotocátalisis, ya que la presencia de rutenio puede actuar como sitio activo en el proceso fotocatalítico e inhibir la tasa de recombinación del par  $e^-/h^+$  provocando una mayor producción de radicales  $\cdot OH$  los cuales mejoran la degradación del contaminante presente en el agua (Gaya & Abdullah, 2008).

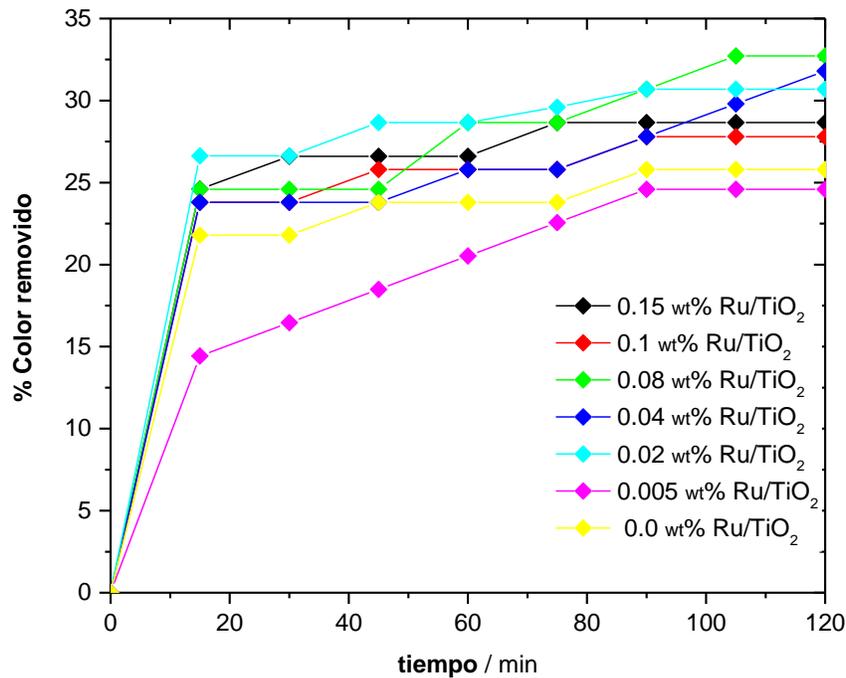
Además se observó que con los sustratos con mayor contenido de rutenio: 0.1 y 0.15 wt.% Ru la eficiencia de degradación comenzó a disminuir, esto se debe que el exceso de Ru se convirtió en centros de recombinación de carga por lo que disminuye la separación eficiente de carga (Ismael, 2019; Nguyen-Phan et al., 2016) por lo que la producción de radicales  $\cdot OH$  disminuyó, además de la disminución de la absorción de luz, similar a lo que encontraron Elsalamony y Mahmoud, en la degradación fotocatalítica de 2-clorofenol, donde su sustrato óptimo fue de 0.4 wt.% Ru y con las siguientes cantidades de dopado la eficiencia de degradación disminuyó.



**Figura 28.** Eficiencia del color removido (AT  $5.48 \times 10^{-4}$  M), mediante un proceso de Fotocatálisis usando NT TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de Ru, iluminados con luz UV durante 120 min

#### 4.2.2. Degradación Fotocatalítica del colorante AT usando luz Vis (2 lámparas Ultraplus PL-3U-25W)

Por otro lado, se llevó a cabo la degradación fotocatalítica del colorante AT en presencia de luz Vis, en este caso se obtuvieron las siguientes gráficas donde se mostró la eficiencia de degradación del AT en función de la cantidad de dopado con Ru, ver Figura 29.



**Figura 29.** Eficiencia del color removido (AT  $5.48 \times 10^{-4}$  M), mediante un proceso de Fotocatálisis usando NT TiO<sub>2</sub> dopados con diferente cantidad de Ru, iluminados con luz Vis

Pudimos observar que para el proceso de fotocatalisis con luz vis la eficiencia de degradación del colorante AT bajo la influencia del bajo band gap (2.84 eV) y el tamaño de cristal bajo (14 nm), que son algunos de los factores de impacto sobre la eficiencia de degradación fotocatalítica y que corresponde al sustrato con 0.08 wt.%Ru, que como es de esperarse el rutenio puede actuar como sitio activo en el proceso de fotocatalisis y por lo tanto, disminuir el proceso de recombinación de carga aumentando el transporte de este mejorando la eficiencia de degradación del AT (Wang et al., 2016., Ismael, 2019).

Por otro lado, se llevó a cabo la degradación del colorante textil AT, mediante el proceso de electrofotocatálisis aplicando un potencial que corresponde a la

corriente de saturación (0.6 V) y otro al pico de fotocorriente (alrededor de -0.2V vs Ag/AgCl) y a continuación se describen en el capítulo 4.5 y 4.6.

#### 4.2.3. Degradación Fotoelectrocatalítica (aplicando un E que corresponde a la fotocorriente de pico $I_{PP}$ ) del colorante textil AT usando luz UV

El proceso de degradación fotocatalítica aplicando un potencial para mejorar la transferencia de electrones y disminuir la recombinación de cargas, se llevó a cabo aplicando el potencial que corresponde a la fotocorriente de pico (PP), de acuerdo con los voltamogramas LSV de la figura 22. La eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica se puede apreciar en la figura 30.

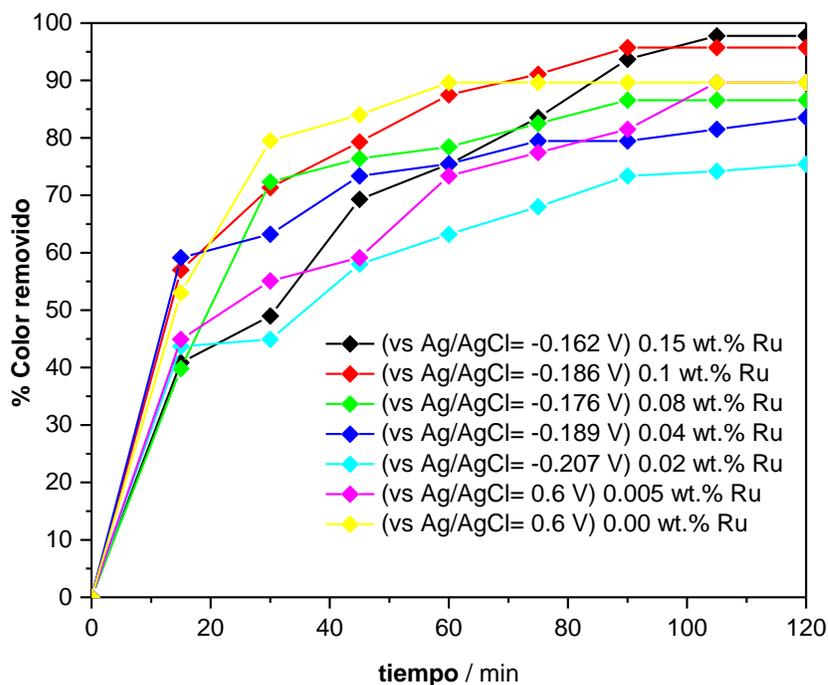
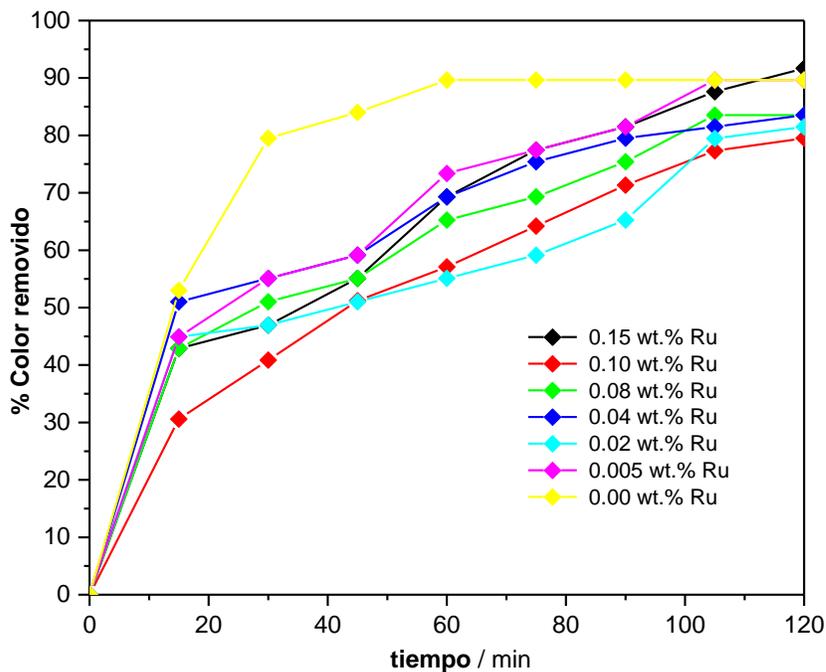


Figura 30. Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica del AT

El efecto que se observó al dopar con Ru los nanotubos de TiO<sub>2</sub> es que la eficiencia de degradación del AT incrementó de 90% (con el sustrato de Ti/TiO<sub>2</sub>) a 98% (usando el sustrato con 0.15 wt.% Ru), lo que nos indica que al aplicar un potencial sobre el proceso de fotocátalisis se acelera la transferencia de electrones hacia el contraelectrodo a través de un circuito externo, por lo tanto, la recombinación de cargas disminuye y se mejora la producción de radicales ·OH, lo que aumenta la eficiencia de degradación del contaminante en estudio. La eficiencia de degradación mejoró un 14% en comparación con el proceso de fotocátalisis (sin aplicar potencial) utilizando el mismo sustrato

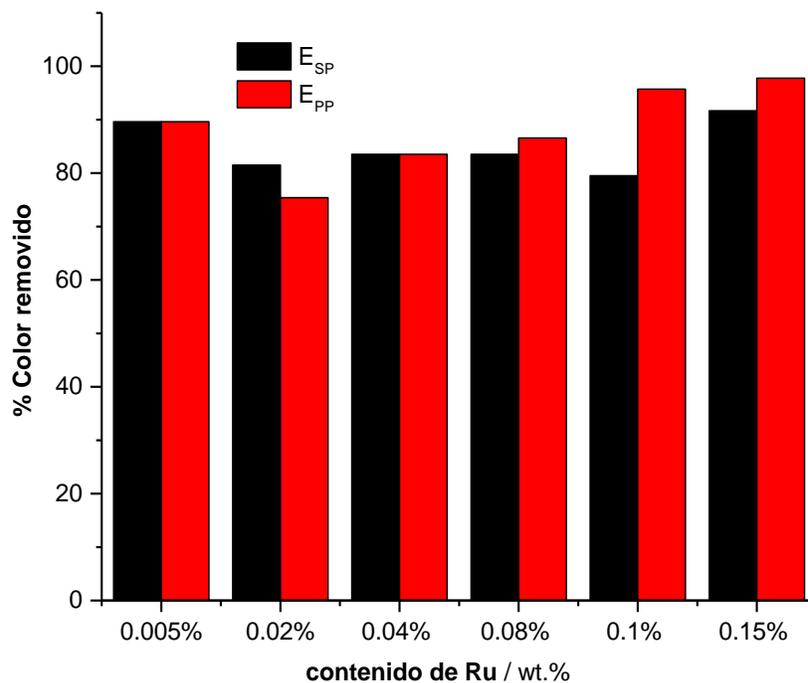
#### **4.2.4. Degradación Fotoelectrocatalítica ( $E_{SP}=0.6V$ ) del colorante AT usando luz UV**

Por otro lado, se aplicó un potencial al proceso de fotocátalisis, que corresponde a la fotocorriente de saturación (0.6 V) de acuerdo con las curvas de polarización de la figura 22, donde se pudo observar que se mejoró la eficiencia de degradación del colorante AT con el incremento de la cantidad de rutenio. Cuando no se tiene dopado el TiO<sub>2</sub> la eficiencia de degradación alcanzada fue de 90% y cuando el TiO<sub>2</sub> se dopó con 0.15 wt.% Ru y la eficiencia de degradación fue de 92%, ver Figura 31.



**Figura 31.** Eficiencia de degradación del colorante AT mediante el proceso fotoelectrocatalítico ( $E$  vs  $Ag/AgCl = 0.6$  V)

Además, se observó mayor eficiencia de degradación cuando se aplicó un potencial que correspondía al máximo pico de fotocorriente (PP) que el que correspondía a la fotocorriente de saturación (SP), ver Figura 32, donde el incremento en la eficiencia de degradación con potencial aplicado se puede atribuir a la mejora de la separación de carga debido a que los electrones fluyen por un circuito exterior disminuyendo la recombinación de carga y generando mayor producción de radicales  $\cdot OH$ , los cuales mejoran la degradación del contaminante presente en el agua (Gaya & Abdullah, 2008; Elsalamony & Mahmoud, 2017).

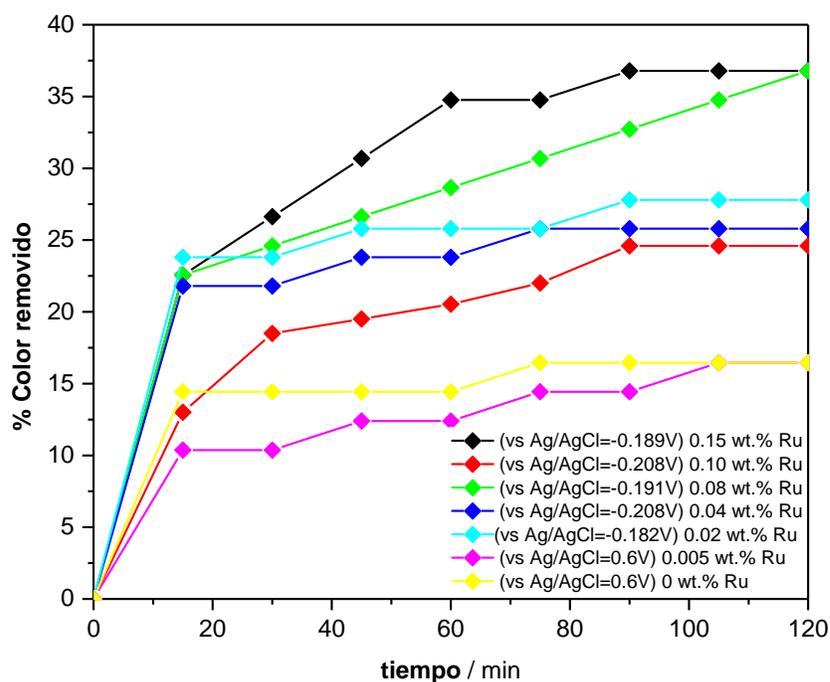


**Figura 32.** Impacto de la cantidad de dopado con Ru sobre la eficiencia de degradación del colorante textil AT mediante el proceso fotoelectrocatalítico iluminado con luz UV.

#### 4.2.5. Degradación Fotoelectrocatalítica ( $E_{PP}$ ) del AT iluminando con luz Vis (2 lámparas Ultraplus PL-3U-25W)

Por otro lado, se estudió el proceso de degradación fotoelectrocatalítico del colorante AT bajo iluminación Vis y podemos observar las eficiencias de degradación en la figura 33. Mediante el proceso de dopado se mejoraron las propiedades fotocatalíticas del  $TiO_2$  (se amplía la absorción hacia longitudes de onda mayor) y por otro lado, se aplicó un potencial externo para disminuir los procesos de recombinación de cargas, así como incrementar el tiempo de vida de éstos ( $e^-$  y  $h^+$ ), por lo que se obtuvo una máxima eficiencia de degradación de 37% para los sustratos de  $TiO_2$  con 0.08 y 0.1% de rutenio, en

general, todos los porcentajes de degradación de los diferentes sustratos fueron mejor que el sustrato sin dopar.

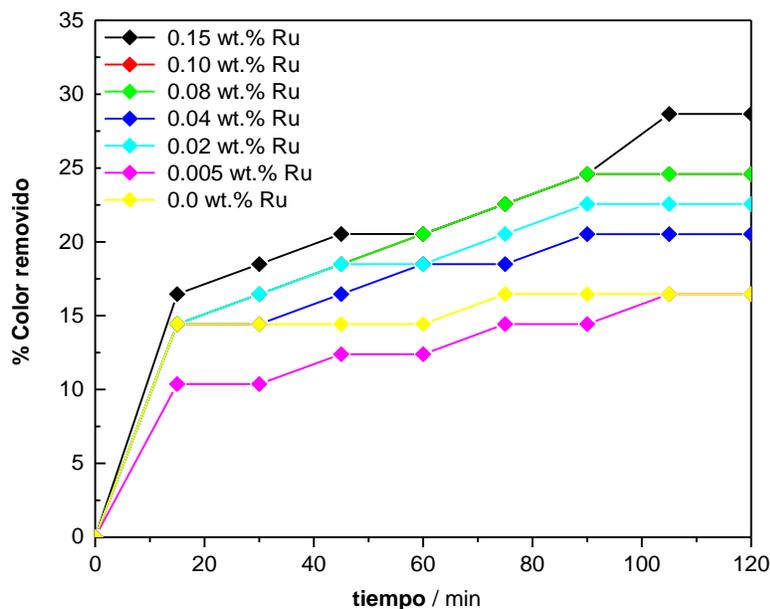


**Figura 33.** Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica del colorante AT (0.6V) usando TiO<sub>2</sub> con diferente cantidad de rutenio (0, 00.5, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1 y 0.15 wt.% Ru).

#### 4.2.6. Degradación Fotoelectrocatalítica ( $E_{SP} = 0.6V$ ) del colorante AT usando luz Vis (2 lámparas Ultraplus PL-3U-25W)

Se estudió la degradación fotocatalítica del AT mediante potencial asistido (0.6V) y se obtuvieron las eficiencias de degradación presentes en la Figura 34, donde pudimos observar que al aplicar un potencial mayor respecto al que

corresponde al pico máximo de corriente generada ( $E_{PP}$ ) la eficiencia de degradación disminuyó, esto se debe a que el número de electrones fotogenerados es finito a cierto espesor de nanotubos de  $TiO_2$  bajo cierta intensidad de luz fija, por lo que la corriente de saturación alcanza su mayor valor a este potencial y por lo tanto la eficiencia de degradación ya no aumentará (Wang et al., 2009), como lo reportó en su trabajo Zhao et al., 2006 en la degradación de 4-CP que observó que conforme aumentaba el potencial externo la eficiencia de degradación aumentaba hasta llegar a 2V (potencial óptimo) posteriormente la eficiencia de degradación comenzó a disminuir.



**Figura 34.** Eficiencia de degradación fotoelectrocatalítica (0.6V) del colorante textil AT

De acuerdo con los procesos de degradación mediante fotocatalisis y electrofotocatalisis, podemos concluir que en el proceso de fotocatalisis las propiedades cristalinas de los sustratos de  $Ti/TiO_2/Ru$ , así como un bajo

band gap influyen en la eficiencia de degradación del colorante textil en estudio y el sustrato óptimo fue 0.08 wt.% Ru , y lo resumimos en la Tabla 6.

tamaño de cristal (nm)	band gap (eV)	I <sub>PP</sub> (μA)		I <sub>SP</sub> (μA)		Fotocatálisis		Electrofotocatálisis (PP)		Electrofotocatálisis (SP)	
		UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis
33	3.06	186	11	183	14	89.63	25.8	89.66	16.46	89.63	16.46
27	2.92	72	28	52	27	91.8	24.9	89.66	16.46	89.63	16.46
26	2.96	52	183	56	41	75.41	30.69	75.41	27.8	81.5	22.56
28	2.84	317	713	45	69	91.67	31.8	83.54	25.8	83.54	20.52
14	2.84	573	718	167	136	95.73	32.72	86.57	36.79	83.54	24.59
26	2.84	900	1360	83	74	87.6	27.8	95.7	24.59	79.5	24.59
24	3.00	830	687	198	183	83.8	28.66	97.76	36.79	91.67	28.66

**Tabla**

Contenido de Ru (wt. %)	% fase anatasa (%)
0	86
0.005	92
0.02	93
0.04	82
0.08	80
0.10	81
0.15	78

**6.**

Resumen de la eficiencia de degradación del colorante textil AT en función de sus propiedades cristalinas y ópticas

### **4.3. Optimización de la fotorrespuesta y eficiencia de degradación del colorante AT usando una lámpara de halógeno MR16 de 50W (850 cd)**

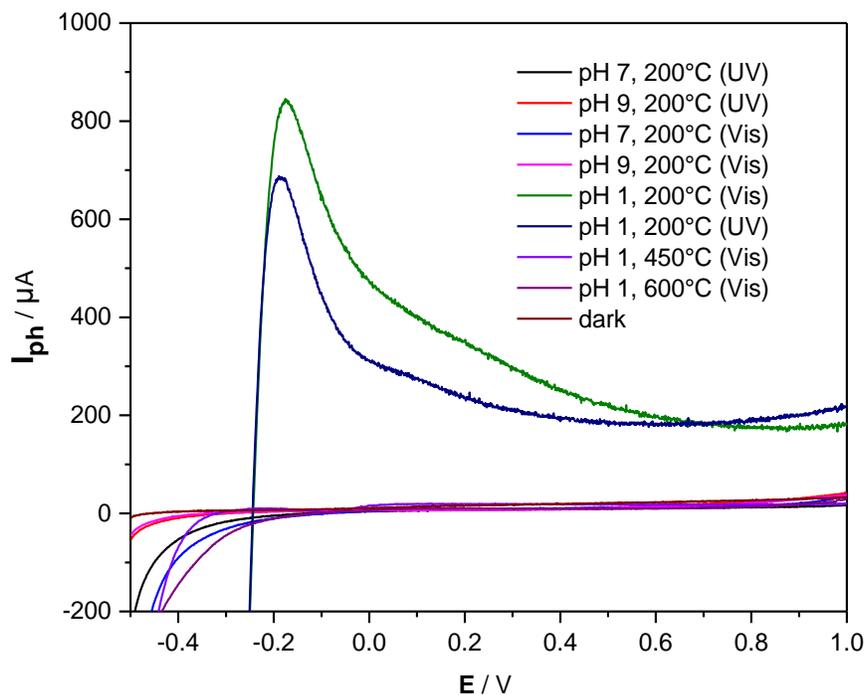
Con el objetivo de mejorar la generación de fotocorriente ( $I_{ph}$ ) y la eficiencia de degradación del colorante textil AT, se sustituyeron las lámparas ahorradoras de 25W por una lámpara de halógeno MR16 de 50W (ángulo de apertura de  $30^\circ$ ) utilizando el sustrato que contenía  $0.15\%Ru/TiO_2$  para el cual se mantuvieron las condiciones de síntesis y tratamiento térmico ( $600^\circ C$ ) del  $TiO_2$ .

Los parámetros en estudio fueron:

- pH del electrolito
- Tratamiento térmico después del proceso de dopado ( $200^\circ C$ ,  $450^\circ C$  y  $600^\circ C$ )

Se determinó la fotocorriente generada mediante la técnica de voltametría lineal (*LSV*), ver Figura 35 y se observó que al aumentar el pH del electrolito a 7 o 9 la fotocorriente generada decrece drásticamente; por otro lado, también se observó que el pico característico de máxima fotocorriente sólo se aprecia a pH 1.

Lo cual está fundamentado en que el  $TiO_2$  (presenta una carga positiva) en ambientes ácidos y favorece la formación de radicales  $\cdot OH$ , debido a la adsorción del agua donde los  $h^+$  pueden reaccionar con los grupos  $\cdot OH$  (carga negativa) (Fang et al., 2012).



**Figura 35.** Estudio de la fotoactividad de NT TiO<sub>2</sub> y Ru/NT TiO<sub>2</sub> con diferente temperatura de calcinación posterior al dopado con Ru (iluminados con luz Visible y luz UV) en diferentes condiciones de pH del electrolito

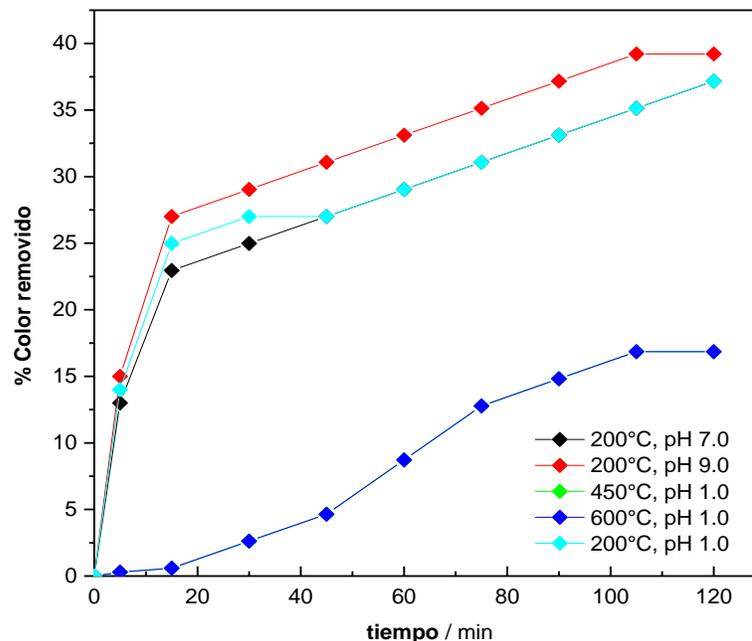
Por un lado, el efecto que se observó al darle tratamiento térmico a diferentes temperaturas (posterior al dopado con rutenio) se observó que la fotorrespuesta es mayor cuando se calcinó a 200°C.

Por otro lado, el efecto del tratamiento térmico posterior al proceso de dopado se observó que a las temperaturas de 450°C y 600°C la fotocorriente generada disminuye drásticamente, de acuerdo con Nguyen-Phan, el dopado con rutenio causa la modificación en la transformación de la fase anatasa-rutilo a menor temperatura y como la fase anatasa presenta mayor fotoactividad que la fase rutilo no es conveniente aplicar temperaturas a las cuales exista el cambio de fase cristalina anatasa-rutilo del TiO<sub>2</sub> (Nguyen-Phan et al., 2016) y otra razón

presentada por Pizzini y colaboradores, quienes afirman que es por la presencia de cloro residual o protones que cambian con la temperatura de preparación del RuO<sub>2</sub> (Pizzini et al., 1972; Nguyen-Phan et al., 2015). Además, según Siviglia y colaboradores dicen que un aumento de hidratación en la red afecta el punto de carga cero (pzc) del RuO<sub>2</sub>, el cual disminuye a medida que disminuye la temperatura de preparación que involucra un cambio en el espaciamiento catión-anión de la red (debido al cloro residual) (Siviglia et al., 1983).

#### 4.3.1. Degradación del colorante textil AT mediante fotocátalisis y electrofotocátalisis (usando luz Vis)

Se llevó a cabo el estudio de degradación del colorante AT mediante el proceso de fotocátalisis, utilizando el electrólito basado en 0.05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1), ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en función de la temperatura de calcinación posterior al proceso de dopado: 200, 450 y 600°C, ver Figura 36.



**Figura 36.** Eficiencia del color removido por el proceso de fotocatalisis usando el sustrato con 0.15% Ru/TiO<sub>2</sub>, utilizando como electrolito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=1 (Luz Vis): tratamiento térmico después del dopado a 200°C, 450°C y 600°C

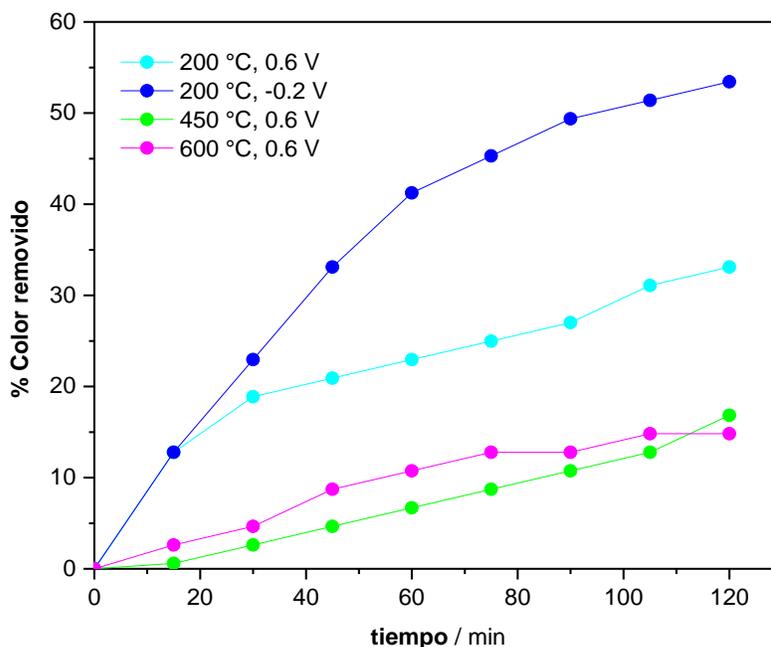
Donde se observó una máxima eficiencia de degradación de 37%, que corresponde al sustrato que se le dio tratamiento térmico a 200°C, después del dopado con Ru, mientras que a 450°C y 600°C la eficiencia de degradación disminuyó bastante, provocada por el cloro residual.

Por otro lado, al hacer el pH del electrolito (1,7 y 9), se apreció una mayor eficiencia de degradación del colorante AT cuando el pH de la solución electrolito fue de 9 que alcanzó un porcentaje de degradación y se observó el efecto de la carga del colorante que se clasifica como catiónico (por los grupos electrodonadores: -NH<sub>2</sub>, -OH), debido a que en condiciones alcalinas el TiO<sub>2</sub> presenta carga negativa, de acuerdo a la teoría de punto de carga cero (pzc) por lo que atrae electrostáticamente la molécula del colorante (catiónico) y se lleva a cabo la degradación sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> (por los h<sup>+</sup> fotogenerados) (Liu et al., 2015). A 200°C, el pH 9 > pH 7 = pH 1 y de acuerdo con la temperatura de calcinación es mejor el desempeño 200 > 450 > 600°C

Posteriormente, se llevó a cabo la degradación del colorante AT mediante el proceso de electrofotocatalisis aplicando un potencial (de acuerdo con los voltamogramas de la Figura 35 con respecto a la temperatura de calcinación posterior al proceso de dopado con Ru.

Se observó que al aplicar el potencial (E<sub>PP</sub>), ver Figura 37, que corresponde al pico de máxima generación de fotocorriente, el porcentaje de degradación fue de 53%, por lo cual se concluye que la eficiencia de remoción del colorante AT incrementó con el uso de una lámpara de 50 W (ángulo de apertura de 30°), que es en consecuencia de una mayor disponibilidad de fotones para mayor generación de cargas para reaccionar con los ·OH del agua y formación de los radicales ·OH que éstos son los que llevan a cabo la degradación de materia

orgánica presente en el agua (Vučić et al., 2020), además de que al aplicar un potencial externo mejora el transporte de carga y disminuye los procesos de recombinación de carga .

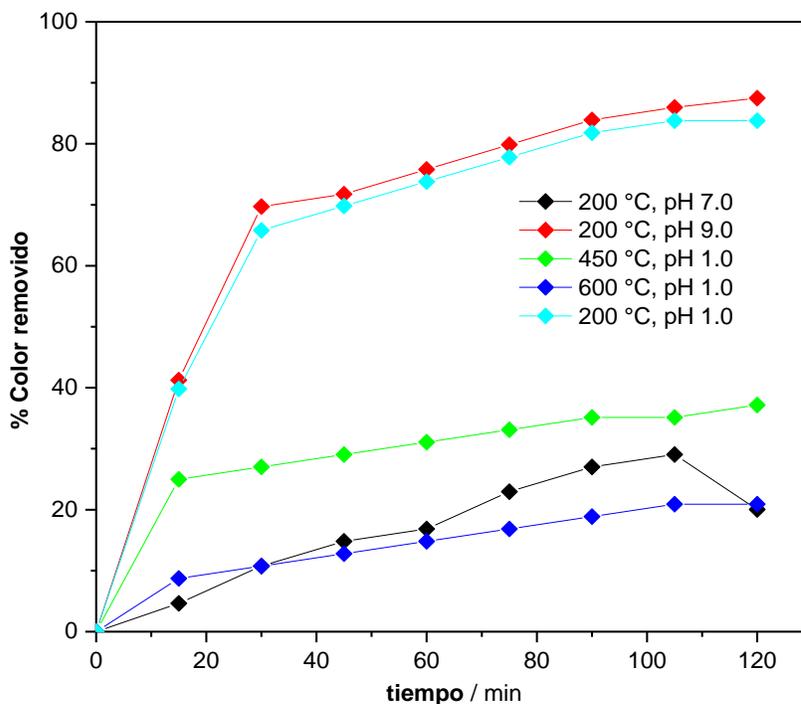


**Figura 37.** Eficiencia del color removido (Luz Vis) por electrofotocatálisis, en función del tratamiento térmico después de llevar a cabo el dopado con rutenio, utilizando un sustrato con 0.15%Ru/TiO<sub>2</sub>, usando un electrolito basado en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1).

#### 4.3.2. Degradación del colorante AT mediante fotocátalisis y electrofotocatálisis (usando luz UV)

Por otro lado, se llevó el estudio de la degradación del colorante AT usando los sustratos que se calcinaron a 200, 450 y 600°C después de llevar a cabo el proceso de dopado, utilizando un electrólito basado en 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 1 (ajustado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mediante el proceso de fotocátalisis, donde se observó que a temperaturas de 200°C el desempeño es mejor (a pH=9) y se observó pH 9> pH 1> pH>7, ya que a este pH el TiO<sub>2</sub> es negativo (<pzc) y el colorante

es de carácter ácido por lo que existe una atracción electrostática, ver Figura 38.

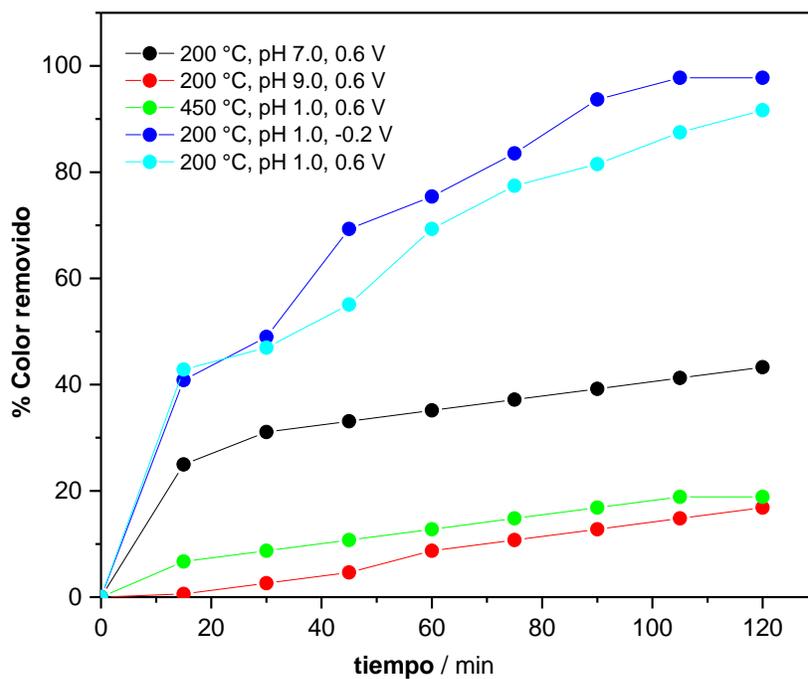


**Figura 38.** Eficiencia del color removido por el proceso de Fotocatálisis usando el sustrato con 0.15% Ru/TiO<sub>2</sub> respecto al tratamiento térmico posterior al dopado: a 200°C, 450°C, a 600° en un electrólito basado en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1.0) (Luz UV)

Al igual que lo que se observó por el efecto del pH del electrólito (1,7 y 9) por el proceso fotocatalítico, se observó que la eficiencia de degradación del colorante AT es mejor a pH 9 debido a que el TiO<sub>2</sub> atrae electrostáticamente la molécula del colorante (catiónico) y se adsorbe en la superficie del TiO<sub>2</sub> (donde es atacado por los h<sup>+</sup>) (Liu et al., 2015).

Sin embargo, al aplicar un potencial externo (ver Figura 39) al sistema se mejora el transporte de carga y se disminuye la recombinación de carga generando mayor cantidad de radicales ·OH mejorando la eficiencia de

degradación del AT, se notó nuevamente que darle tratamiento térmico mayor a 200°C no es favorable en la eficiencia de degradación del colorante textil.

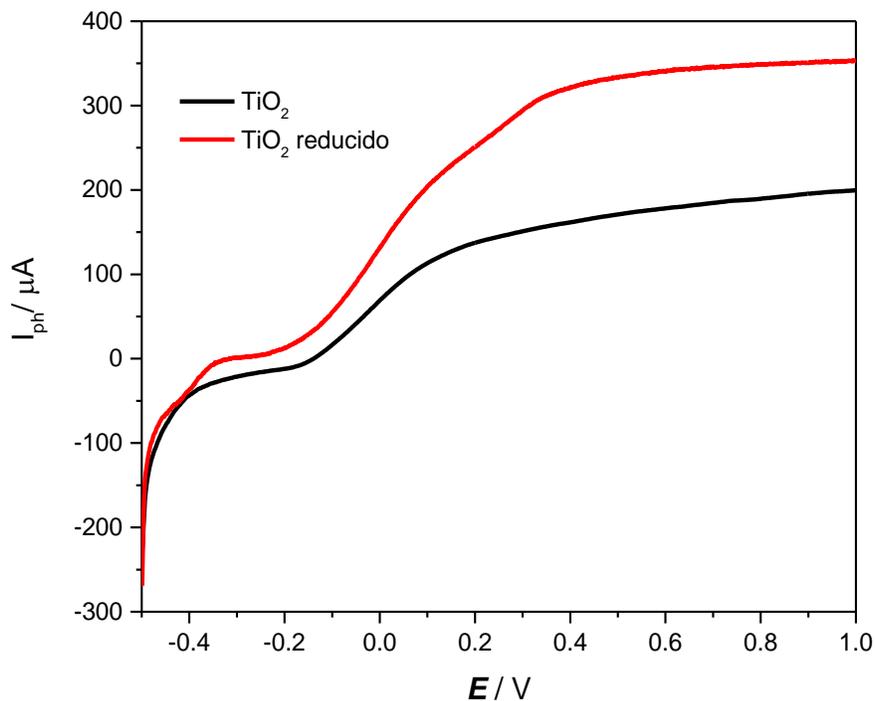


**Figura 39.** Eficiencia de color removido por el proceso de fotoelectrocatalisis usando el sustrato con 0.15%Ru (a diferente tratamiento térmico, posterior al dopado): 200°C (E= 0.6V), 200°C (E = -0.2V), 450°C (E=0.6V). Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 1 como electrólito. (Luz UV).

### 4.3.3. Determinación electroquímica de la DQO

Para la determinación electrofotocatalítica de la DQO se utilizaron los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  debido a sus propiedades ópticas y fotocatalíticas anteriormente señaladas, para lo cual, se llevó a cabo una reducción electroquímica (previamente descrita en el capítulo 3), midiendo la fotocorriente generada antes y posteriormente al proceso de reducción electroquímica, ver Figura 40, donde observamos que después de este tratamiento el valor de la fotocorriente exhibió una mejora considerable, como fue reportado por Chang y colaboradores, quienes llevaron a cabo la degradación del ácido salicílico y demostraron que el  $\text{TiO}_2$  reducido presentó un mayor sobrepotencial para la evolución del oxígeno incluso que el platino además de que exhibió mayor actividad fotocatalítica (90%) en la degradación de 30 ppm ácido salicílico (durante 3 h) mientras que en las mismas condiciones el electrodo de platino alcanzo apenas un 21% de eficiencia de degradación del contaminante (Chang et al., 2014) .

Por lo tanto, la reducción parcial de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$  se incrementa la adsorción de moléculas de agua que provoca una mayor generación de radicales  $\cdot\text{OH}$  lo que mejora la actividad fotocatalítica (Liu et al., 2012) y la evolución del oxígeno resultó a mayores sobrepotenciales como en el trabajo de Zhang y colaboradores quienes demostraron que el  $\text{TiO}_2$  reducido electroquímicamente exhibía mayor fotorrespuesta, llevando a cabo la oxidación de varios contaminantes modelo (Zhang et al., 2016).

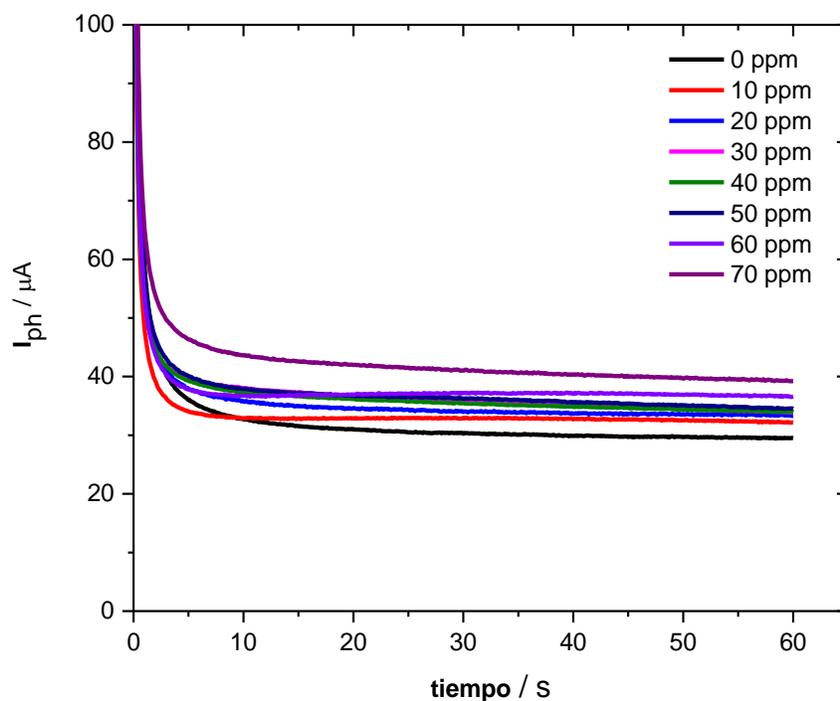


**Figura 40.** Fotoactividad de los sustratos de NT TiO<sub>2</sub> antes y posteriormente de ser reducidos mediante una corriente de -5mA, durante 10 min (electrolito: 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Para la determinación electroquímica de la DQO, se utilizaron diferentes contaminantes modelo como el ftalato de potasio (KHP), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) y glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), mediante la determinación de la carga Q que se requiere para la descomposición fotoelectrocatalítica de cada compuesto orgánico (Kondo et al., 2014) usando una solución de 20 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH 7, aplicando un potencial de 1 V, durante 60 s, a temperatura ambiente (en presencia de luz UV).

Se obtuvo la carga Q, ver Figura 41 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), Figura 42 (KHP) y Figura 43 (CH<sub>3</sub>COOH).

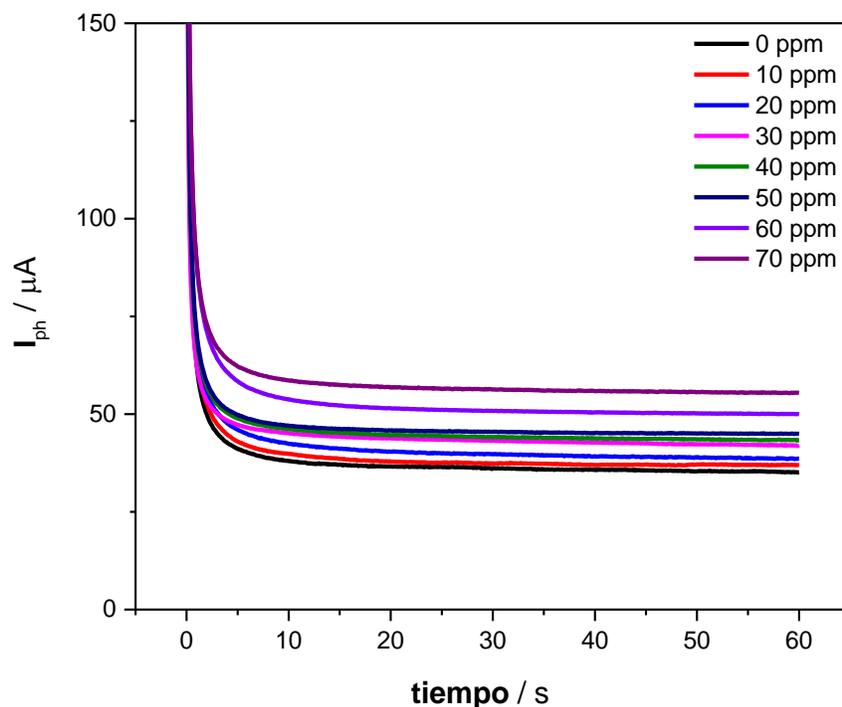
Donde se observó la descomposición fotoelectroquímica (que es resultado de la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  los cuales se encargan de la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las muestras) de (0-70 ppm) de los contaminantes modelo aplicando un potencial de 1V, los electrones que se liberaron durante la oxidación electroquímica se midieron mediante la corriente eléctrica (Ge et al., 2016), pudimos observar que esta corriente aumentó con el aumento de la concentración del contaminante durante 60 segundos.



**Figura 41.** Curva de cronoamperometría de la glucosa con diferentes concentraciones (0-70 ppm). Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 7). Electrodo de trabajo: NT  $\text{TiO}_2$  reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl.  $E=1\text{V}$  a temperatura ambiente

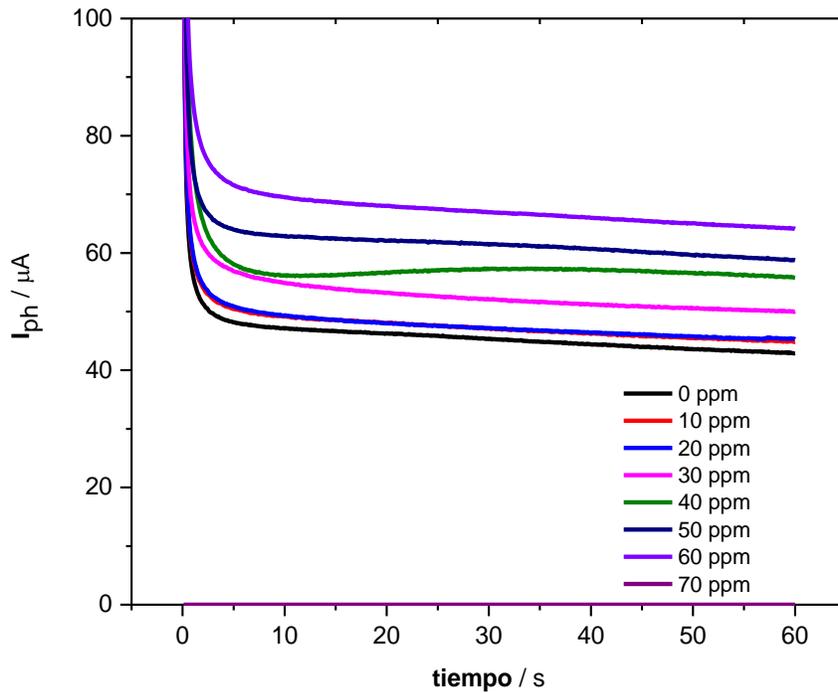
De igual manera, se obtuvo la curva de cronoamperometría para determinar la carga mediante la integración de la corriente respecto al tiempo, para lo cual, se fue agregando una concentración del contaminante modelo, donde se pudo observar el mismo comportamiento que el KHP, donde se observó el

incremento de la corriente respecto al tiempo, por otro lado, también se observó una reactividad electroquímica similar, es decir, las corrientes generadas fueron similares para la glucosa y el KHP.



**Figura 42.** Curva de cronoamperometría de KHP con diferentes concentraciones (0-70 ppm).  
Electrólito:  $Na_2SO_4$  (pH 7). Electrodo de trabajo: NT  $TiO_2$  reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl.  $E=1V$  a temperatura ambiente

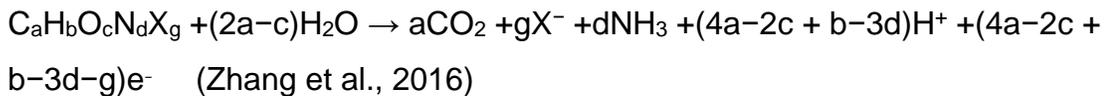
Por último, en la curva de cronoamperometría para determinar la carga mediante la integración de la curva I-t (Figura 43), se observó una corriente más positiva conforme se fue adicionando el de ácido acético, a diferencia de cuando se midió la fotorrespuesta de la glucosa y el KHP.



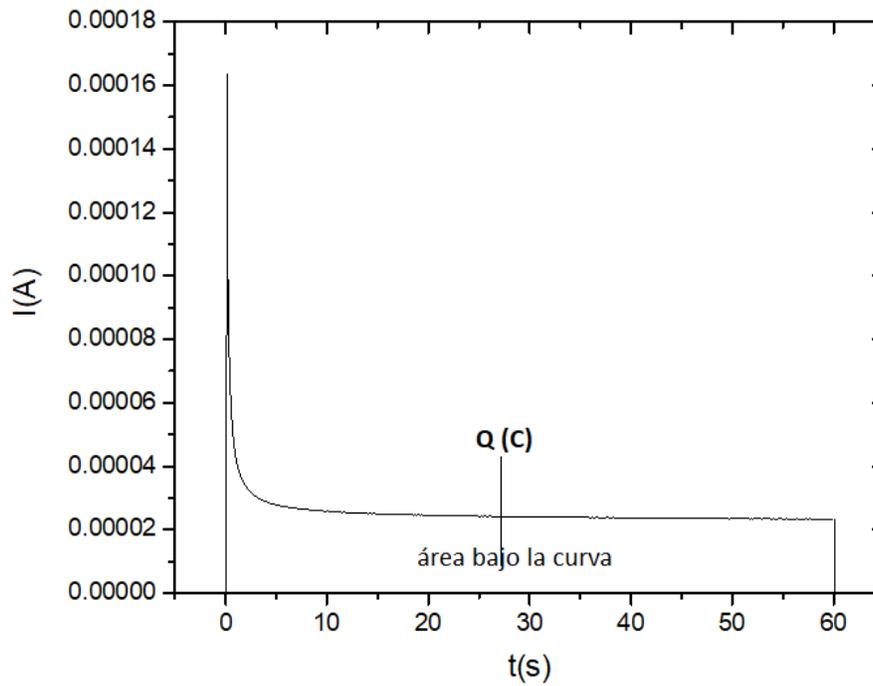
**Figura 43.** Curva de cronoamperometría de CH<sub>3</sub>COOH con diferentes concentraciones (0-70 ppm). Electrolito: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 7). Electrodo de trabajo: NT TiO<sub>2</sub> reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl. E=1V a temperatura ambiente

Mediante la determinación del área bajo la curva I-t , ver Figura 44 para determinar la Q, se obtuvo la curva de calibración de la Figura 45.

Por otro lado, la DQO teórica se determinó a través de la ecuación de mineralización

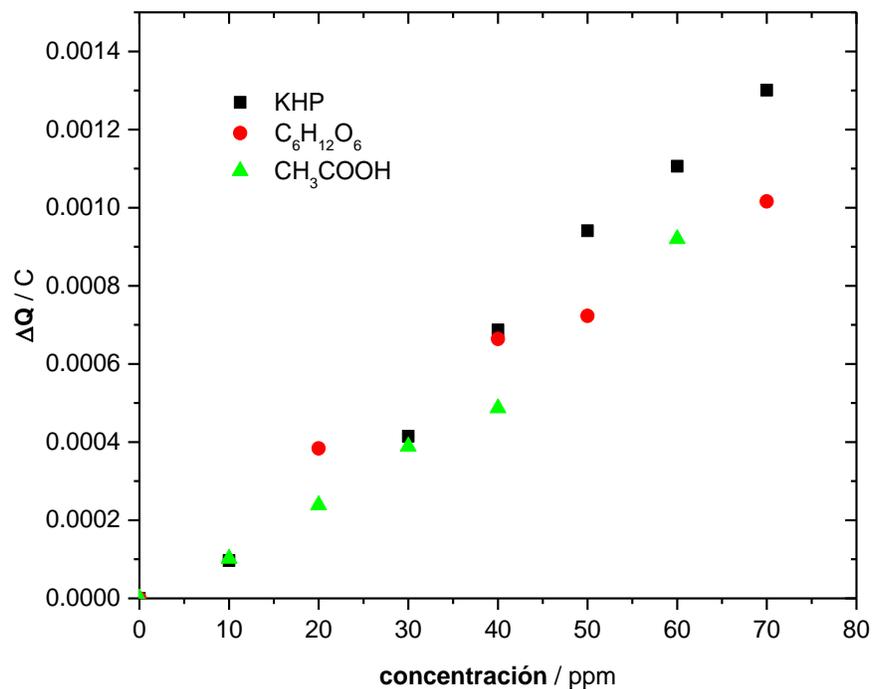


$$DQO_{TH} = [nO_2(PMO_2) * 1000 \text{mg/L}] / PM_{\text{contaminante}}$$



**Figura 44.** Determinación de la carga  $Q$ , mediante la integración de la curva  $I-t$

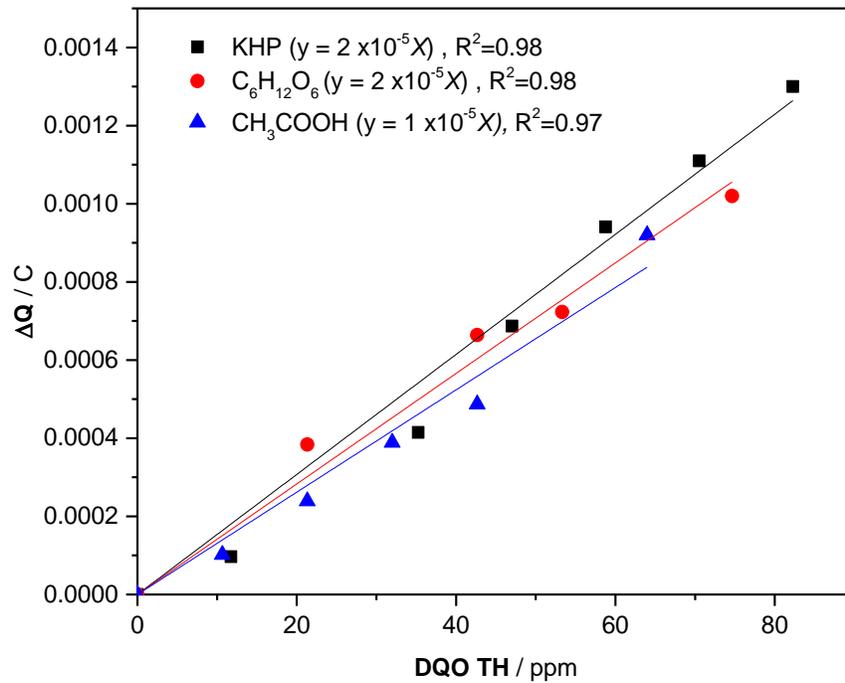
Después de haber determinado la  $Q$ , se relacionó con su respectiva concentración de contaminante modelo, y de esta manera se obtuvo el DQO teórico.



**Figura 45.** Curva de calibración utilizando C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>COOH y KHP (de 0-70 ppm), determinado mediante la integración del área bajo la curva I-t

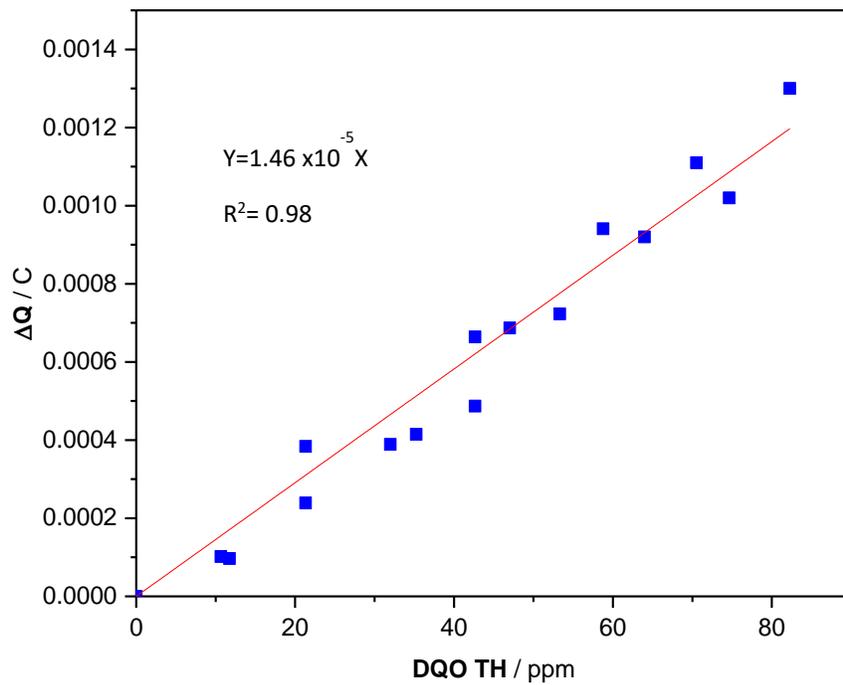
Se relacionó el valor de  $\Delta Q$  con la  $DQO_{TH}$  de cada compuesto orgánico, donde se observó que el valor de  $\Delta Q$  varía dependiendo del contaminante modelo y por lo tanto las ecuaciones de regresión lineal tienen la misma tendencia, pero observamos que los valores de la  $DQO_{TH}$  resultaron similares (Figura 46), es decir, la  $DQO$  fue independiente del contaminante modelo en estudio, como lo reportaron Ge et al, donde ellos utilizaron KHP y fenol y presentaron la misma variación en la corriente generada de la oxidación electroquímica de los contaminantes con mismo valor de  $DQO$  y explicaron que el radical  $\cdot OH$  es el encargado de la degradación de cada contaminante modelo bajo condiciones similares y que las constantes de velocidad fueron diferentes las cuales dependen de la densidad de corriente, la concentración del electrólito

y la temperatura por lo que ellos sugieren que la reactividad electroquímica fue diferente entre ambos contaminantes (Ge et al., 2016) .



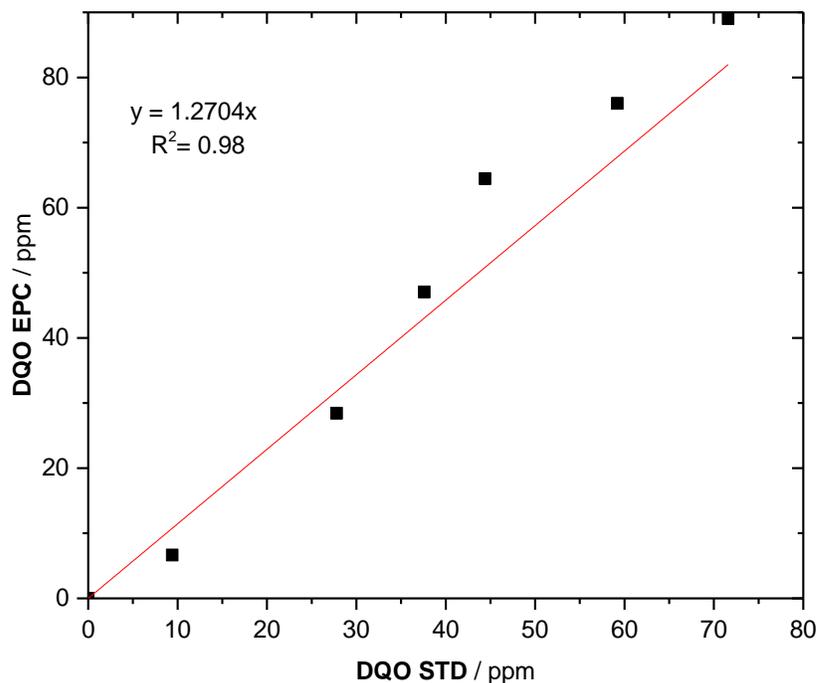
**Figura 46.** Relación entre la DQO teórica y los valores de **dQ**

El valor de  $\Delta Q$  para todos los contaminantes modelo estudiados se ajusta a la regresión de la ecuación lineal  $Y=1.46 \times 10^{-5}x$  con  $R=0.98$ , donde  $\Delta Q$  puede ser convertido directamente a su valor correspondiente de DQO EPC, ver Figura 47.



**Figura 47.** Determinación de la DQO TH mediante la conversión de dQ, que es independiente del compuesto orgánico

Por otro lado, se determinó la DQO por el método de dicromato (método estándar/clásico) y en la Figura 49 se demuestra que los valores de DQO PEC determinados en este trabajo usando los NT  $\text{TiO}_2$  son similares a los determinados por el método estándar (DQO STD). Se observó un intervalo lineal en muestras de 0-40 ppm.



**Figura 48.** Correlación entre los valores de DQO obtenidos usando los NT TiO<sub>2</sub> reducidos (DQO EPC) y los valores correspondientes medidos por el método tradicional (KCrO<sub>4</sub>, DQO STD)

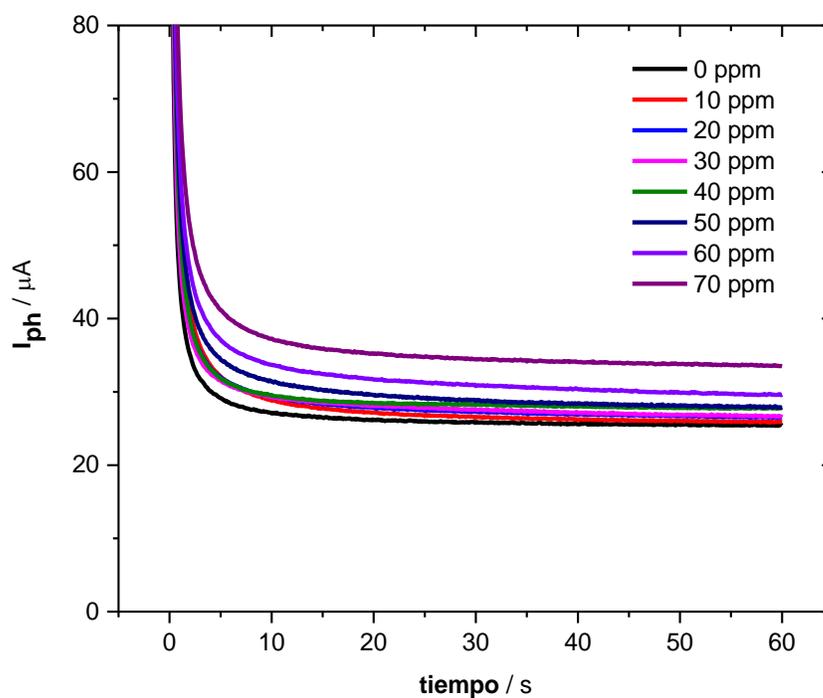
Se llevará a cabo el seguimiento de la degradación electrofotocatalítica del colorante textil azul terasil durante 2 horas, tomando muestras cada 15 min para medir su espectro de absorbancia mediante espectroscopía UV-Vis y se determinará la DQO mediante el método clásico y mediante el método electroquímico (implementado en este trabajo de tesis).

#### 4.3.4. Efecto del pH del electrólito

La influencia del pH del electrólito fue examinada para determinar si es un parámetro que afectaba el desempeño del sustrato catalizador (NT TiO<sub>2</sub>) para llevar a cabo la degradación de los contaminantes modelo y observar si además afectaba la carga Q generada para la determinación fotoelectrocatalítica de la DQO.

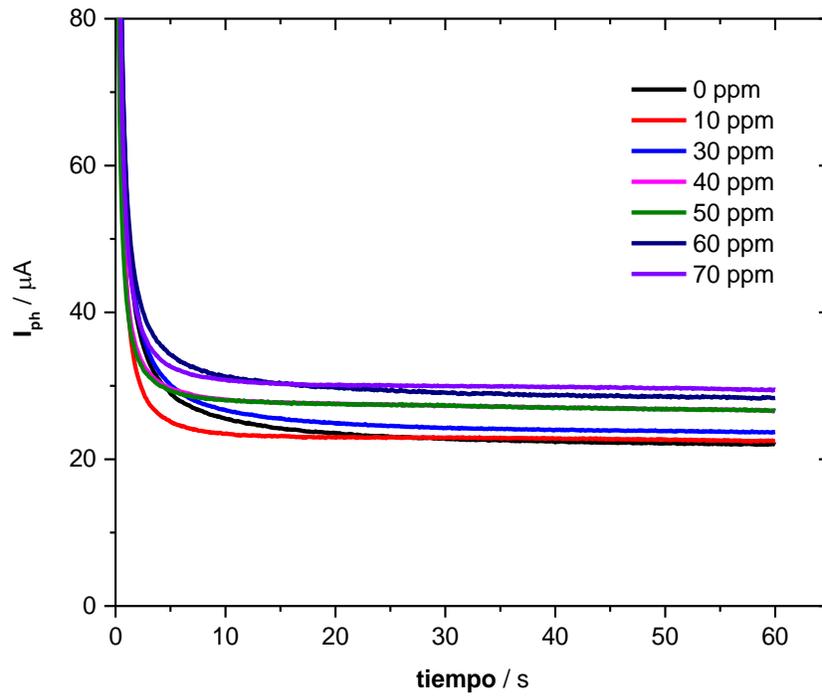
#### 4.3.4.1. Electrólito basado en $\text{Na}_2\text{SO}_4$ pH 3.0

Se obtuvieron las curvas cronoamperometría para determinar la corriente ( $I$ ) generada por los contaminantes modelo: glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), ftalato de potasio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) con diferentes concentraciones de 0-70 ppm, ver Figura 49, 50 y 51, respectivamente.

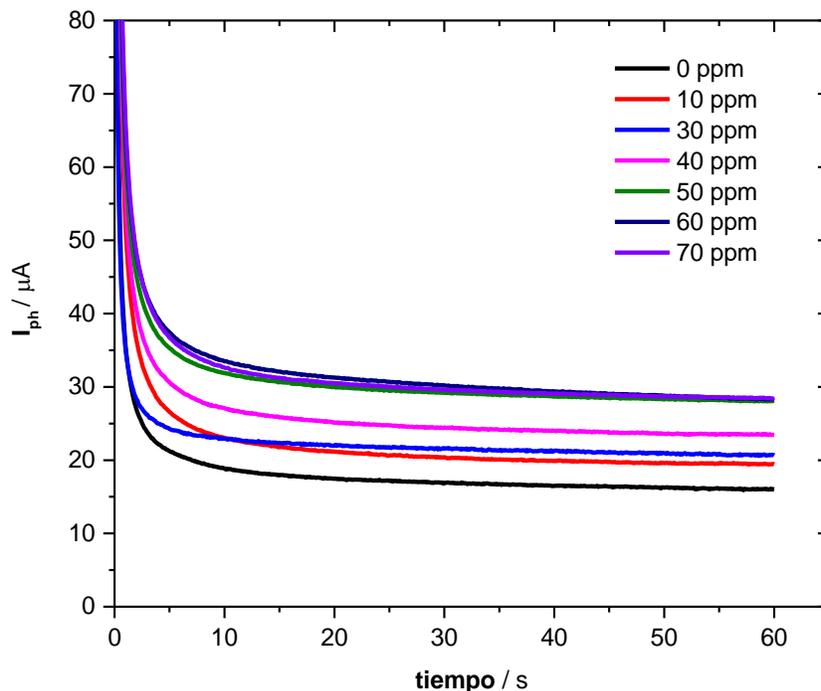


**Figura 49.** Curva de cronoamperometría de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3). Electrodo de trabajo: NT  $\text{TiO}_2$  reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl.  $E=1\text{V}$

Se observó que el mismo comportamiento que las curvas de cronoamperometría usando un electrólito con pH 7, el incremento de la corriente conforme se agrega concentración del contaminante modelo

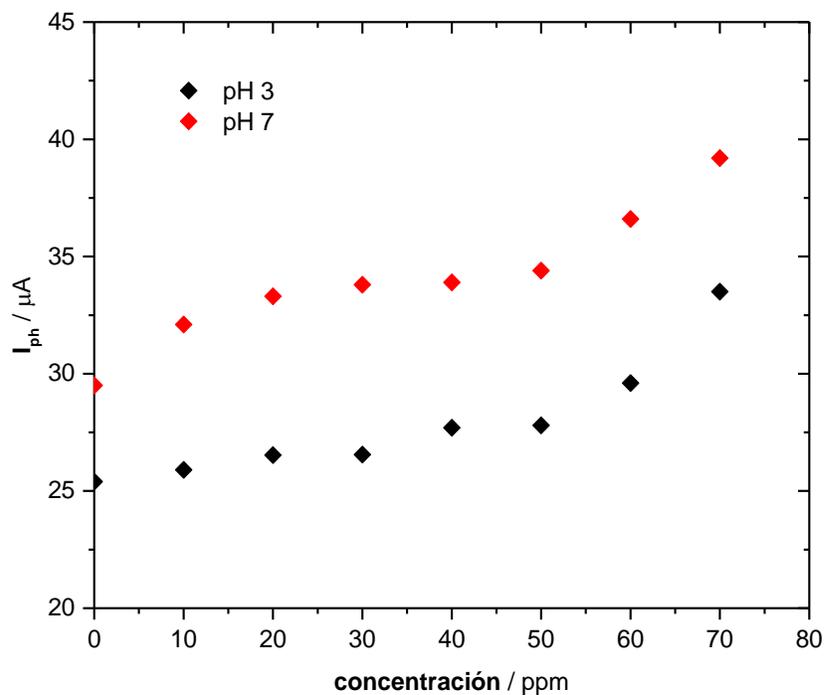


**Figura 50.** Curva de cronoamperometría de  $CH_3COOH$  con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito:  $Na_2SO_4$  (pH 3). Electrodo de trabajo: NT  $TiO_2$  reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl.  $E=1V$



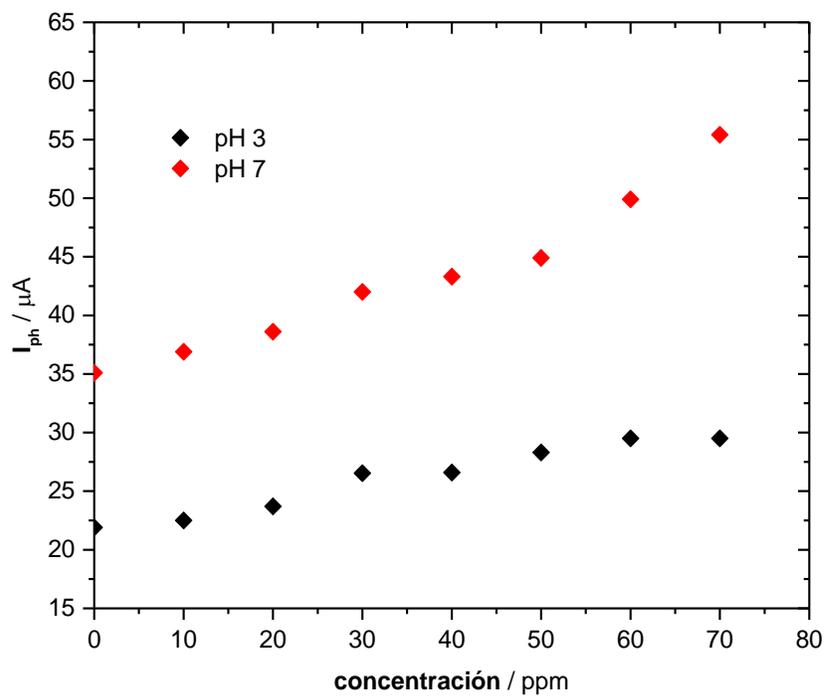
**Figura 51.** Curva de cronoamperometría de KHP con diferentes concentraciones (0-70 ppm), electrólito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 3). Electrodo de trabajo: NT  $\text{TiO}_2$  reducidos, Contraelectrodo: malla de Pt, electrodo de referencia: Ag/AgCl.  $E=1V$

En la Figura 52, se muestra el efecto del pH en la corriente eléctrica generada ( $I$ ) a un potencial ( $E$  vs Ag/AgCl= 1V) donde se pudo apreciar que a pH 3 la corriente fotogenerada es menor, debido a que la superficie del  $\text{TiO}_2$  a pH menor a 6.26 (punto isoeléctrico) tiene carga positiva (Wang et al., 2009) y (Valencia et al., 2010) y los contaminantes modelo presentan carácter ácido, por lo que podría existir repulsión electrostática, ya que se observó mayor generación de fotocorriente a pH 7. Además de que al oxidarse el agua en medio alcalino ( $>pzc$ ) se generan más radicales  $\cdot\text{OH}$ , por lo que a pH 7 habría más  $\cdot\text{OH}$  disponibles para llevar a cabo la degradación de los contaminantes modelo (Hassan et al., 2018).

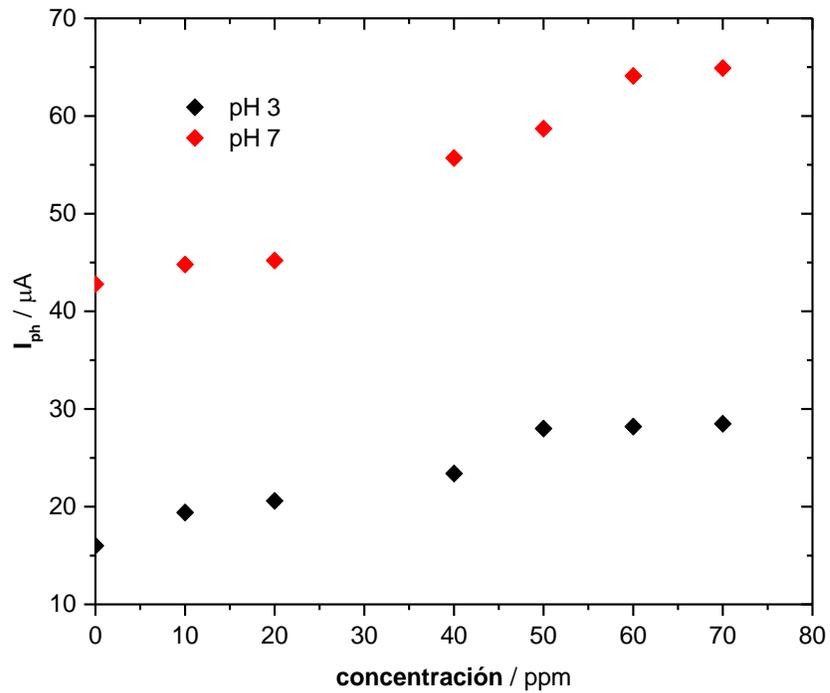


**Figura 52.** Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente ( $I_{ph}$ ) fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ )

El efecto del pH sobre la corriente fotogenerada se observó para los demás contaminantes modelo, ver Figura 53 y 54.



**Figura 53.** Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente ( $I_{ph}$ ) fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa ( $CH_3COOH$ )



**Figura 54.** Efecto del pH (3 y 7) sobre la corriente ( $I_{ph}$ ) fotogenerada en la degradación fotoelectrocatalítica de la glucosa (KHP)

Por lo tanto, es más conveniente un electrólito a pH 7, ya que hay más generación de radicales  $\cdot OH$  que son los encargados de llevar a cabo la degradación del contaminante modelo y en consecuencia, la generación de fotocorriente.

## Capítulo 5. Conclusiones

La técnica de anodización es un proceso fácil mediante el cual se obtienen los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con adecuada morfología, propiedades ópticas y fotocatalíticas modificando alguna de las diferentes variables que intervienen en el proceso: tiempo de anodizado, voltaje aplicado, tipo de electrolito utilizado, principalmente.

El Rutenio es una alternativa viable para llevar a cabo el dopado del  $\text{TiO}_2$ , debido a que desplaza su banda de absorción a longitudes de onda mayor, disminuye la recombinación de cargas y mejora la producción de radicales  $\cdot\text{OH}$ , además de que  $\text{Ru}^{+4}$  tiene un radio iónico similar al del  $\text{Ti}^{+4}$  lo que hace que haya una buena incorporación de este en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

Se mejoró la fotocorriente generada cuando el  $\text{TiO}_2$  se dopó con diferentes cantidades de Ru al estar iluminados con luz Vis.

0.8 wt.% Ru resultó ser la cantidad de dopado óptimo en el  $\text{TiO}_2$ , ya que alcanzó una eficiencia de degradación fotocatalítica del colorante AT del 96% usando luz UV y 33% usando luz Vis, debido al alto contenido de la fase anatasa (80%) y un tamaño de cristal menor (14 nm)

Se obtuvo un 98% de eficiencia máxima de degradación electrofotocatalítica ( $E_{\text{vsAg/AgCl}} = -0.168\text{V}$ ) del colorante textil AT con luz UV, utilizando el sustrato dopado con 0.15 w% Ru, por lo que podemos decir que aplicar un potencial anódico mejoró el transporte de carga y disminuye los procesos de pérdidas de energía por recombinación de carga.

Se optimizó el proceso de degradación electrofotocatalítico usando una lámpara Vis de 50W, con la cual se mejoró la eficiencia de degradación de AT (54%).

Mediante SEM se determinó el tamaño de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formados los cuales oscilan entre 70-120 nm, también se observó que al doparse con rutenio no afecta la morfología de este.

EDS evidencia la presencia del Rutenio en los sustratos de  $\text{TiO}_2$ .

Por XRD se determinó la fase anatasa y rutilo, donde no se observó desplazamiento de los picos debido a que el rutenio al tener un radio iónico similar al  $\text{Ti}^{+4}$  y el rutenio se incorporó efectivamente en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ .

Por RAMAN se confirmó la presencia de fases anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

La cristalinidad y el tamaño de cristal juegan un importante rol en el proceso de fotocatalisis.

La reducción electroquímica del  $\text{TiO}_2$  mejoró la fotocorriente generada, por lo que ayuda en el proceso oxidación electroquímica.

La DQO es independiente del tipo de compuesto en condiciones similares.

La determinación electrofotocatalítica de la DQO utilizando NT  $\text{TiO}_2$  reducidos es conveniente, ya que los valores obtenidos fueron similares a los determinados por el método convencional.

Se encontró un intervalo lineal de 0-40 ppm

### **Perspectivas**

Llevar a cabo el seguimiento de la degradación fotocatalítica de los colorantes tipo antraquinona mediante las técnicas espectroscópicas complementarias para identificar los compuestos intermediarios formados durante el rompimiento de los enlaces y conocer el porcentaje de mineralización de éstos.

Mejorar la eficiencia de degradación del colorante textil AT mediante los procesos de fotocatalisis y electrofotocatalisis usando luz vis.

## Referencias

- Al-Shomar, S. M. (2020). Investigation the effect of doping concentration in Ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> thin films for solar cells and sensors applications. *Materia* Is Research Express, 7(3). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab815b>
- Anas, M., Han, D. S., Mahmoud, K., Park, H., & Abdel-Wahab, A. (2015). Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.041>
- Arikal, D., & Kallingal, A. (2019). Photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye using TiO<sub>2</sub>/MgO nanocomposite immobilized chitosan hydrogels. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 0(0), 1–25. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701094>
- Barrocas, B. T., Oliveira, M. C., Nogueira, H. I. S., Fateixa, S., & Monteiro, O. C. (2019). Ruthenium-Modified Titanate Nanowires for the Photocatalytic Oxidative Removal of Organic Pollutants from Water. *ACS Applied Nano Materials*, 2(3), 1341–1349. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b02215>
- Basavarajappa, P. S., Patil, S. B., Ganganagappa, N., Reddy, K. R., Raghu, A. V., & Reddy, C. V. (2020). Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(13), 7764–7778. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>
- Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., & Palmisano, L. (2018). Determination of the crystallinity of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.08.042>

- Bergholt, M. S., Serio, A., & Albro, M. B. (2019). Raman Spectroscopy: Guiding Light for the Extracellular Matrix. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 7(November), 1–16. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00303>
- Biswas, M. M. R., Hossain, M. F., Ahsan, M. S., & Takahashi, T. (2016). Photodegradation of textile-azo dye by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *ICEEE 2015 - 1st International Conference on Electrical and Electronic Engineering*, November, 281–284. <https://doi.org/10.1109/ICEEE.2015.7428277>
- Bontempelli, G., Dossi, N., & Toniolo, R. (2016). Linear Sweep and Cyclic☆. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering (Issue January)*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12200-0>
- Bregadiolli, B. A., Fernandes, S. L., & De Oliveira Graeff, C. F. (2017). Easy and fast preparation of TiO<sub>2</sub> -based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis. *Materials Research*, 20(4), 912–919. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0684>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., & Grimes, C. A. (2005). The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 20(1), 230–236. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0020>
- Chang, X., Thind, S. S., & Chen, A. (2014). Electrocatalytic enhancement of salicylic acid oxidation at electrochemically reduced TiO<sub>2</sub> nanotubes. *ACS Catalysis*, 4(8), 2616–2622. <https://doi.org/10.1021/cs500487a>

- Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 783–792. <https://doi.org/10.1021/jp908088x>
- Ding, Y., Yang, C., Zhu, L., & Zhang, J. (2010). Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO<sub>2</sub> film for degradation of benzotriazole. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.037>
- Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V., & de Oliveir, D. P. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Elsalamony, R. A., & Mahmoud, S. A. (2017). Preparation of nanostructured ruthenium doped titania for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under visible light. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.008>
- Falk, G. S., Borlaf, M., López-Muñoz, M. J., Fariñas, J. C., Rodrigues Neto, J. B., & Moreno, R. (2018). Microwave-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(2). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4140-7>
- Fang, T., Yang, C., & Liao, L. (2012). Photoelectrocatalytic degradation of high COD dipterex pesticide by using TiO<sub>2</sub>/Ni photo electrode. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(6), 1149–1156. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60882-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60882-6)
- Fanourakis, S. K., Peña-Bahamonde, J., Bandara, P. C., & Rodrigues, D. F. (2020). Nano-based adsorbent and photocatalyst use for pharmaceutical contaminant removal during indirect potable water reuse. *Npj Clean Water*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0048-8>

- Fischer, K., Gawel, A., Rosen, D., Krause, M., Latif, A. A., Griebel, J., Prager, A., & Schulze, A. (2017). Low-temperature synthesis of anatase/rutile/brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. *Catalysts*, 7(7). <https://doi.org/10.3390/catal7070209>
- Fischer, O., & Fischerová, E. (1995). Basic principles of voltammetry. *Experimental Techniques in Bioelectrochemistry*, 41–157. [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7607-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-7607-0_2)
- Fu, Y., & Mo, A. (2018). A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications. *Nanoscale Research Letters*, 13. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2597-z>
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
- Ge, Y., Zhai, Y., Niu, D., Wang, Y., Fernandez, C., Ramakrishnappa, T., Hu, X., & Wang, L. (2016). Electrochemical determination of chemical oxygen demand using Ti/TiO<sub>2</sub> electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(12), 9812–9821. <https://doi.org/10.20964/2016.12.05>
- Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z., & Dickey, E. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3331–3334. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>
- Gribb, A. & Banfield, J.F. (1997). Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *American Mineralogist*, 82, 717–728. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>

- Hou, Y., Qu, J., Zhao, X., Lei, P., Wan, D., & Huang, C. P. (2009). Electro-photocatalytic degradation of acid orange II using a novel TiO<sub>2</sub>/ACF photoanode. *Science of the Total Environment*, 407(7), 2431–2439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.055>
- González, A. S., Solis-Cortazar, J. C., Pineda-Arellano, C. A., Ramírez-Morales, E., Monteros, A. E. de los, & Silva-Martínez, S. (2019). Synthesis of Ruthenium-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for the Photocatalytic Degradation of Terasil Blue Dye . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(8), 5211–5219. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16823>
- Gribb, A. & Banfield, J.F. (1997). Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *American Mineralogist*, 82, 717–728. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>
- Hou, Y., Qu, J., Zhao, X., Lei, P., Wan, D., & Huang, C. P. (2009). Electro-photocatalytic degradation of acid orange II using a novel TiO<sub>2</sub>/ACF photoanode. *Science of the Total Environment*, 407(7), 2431–2439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.055>
- Houřková, V., Štengl, V., Bakardjieva, S., Murafa, N., & Tyrpekl, V. (2009). Photocatalytic properties of Ru-doped titania prepared by homogeneous hydrolysis. *Central European Journal of Chemistry*, 7(2), 259–266. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0019-x>
- Ismael, M. (2019). Highly effective ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *New Journal of Chemistry*, 43(24), 9596–9605. <https://doi.org/10.1039/c9nj02226k>
- Jones, R. R., Hooper, D. C., Zhang, L., Wolverson, D., & Valev, V. K. (2019). Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Research Letters*, 14(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3039-2>

- Juang, Y., Liu, Y., Nurhayati, E., Thuy, N. T., Huang, C., & Hu, C. C. (2016). Anodic fabrication of advanced titania nanotubes photocatalysts for photoelectrocatalysis decolorization of Orange G dye. *Chemosphere*, 144, 2462–2468. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.029>
- Khairy, M., & Zakaria, W. (2014). Effect of metal-doping of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(4), 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.010>
- Kar, A., Smith, Y. R., & Subramanian, V. (2009). Improved photocatalytic degradation of textile dye using titanium dioxide nanotubes formed over titanium wires. *Environmental Science and Technology*, 43(9), 3260–3265. <https://doi.org/10.1021/es8031049>
- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., Delegan, N., El Khakani, M. A., Robert, D., & Lafrance, P. (2016). Degradation of atrazine in aqueous solution with electrophotocatalytic process using TiO<sub>2</sub>-x photoanode. *Chemosphere*, 157, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.022>
- Kondo, T., Tamura, Y., Hoshino, M., Watanabe, T., Aikawa, T., Yuasa, M., & Einaga, Y. (2014). Direct determination of chemical oxygen demand by anodic decomposition of organic compounds at a diamond electrode. *Analytical Chemistry*, 86(16), 8066–8072. <https://doi.org/10.1021/ac500919k>
- Kumar, A. (2018). Different Methods Used for the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Based Nanomaterials: A Review. *American Journal of Nano Research and Applications*, 6(1), 1. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
- Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on

- interfacial charge carrier transfer dynamics. *Journal of Physical Chemistry A*, 115(46), 13211–13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>
- Li, X., Yin, W., Li, J., Bai, J., Huang, K., Li, J., & Zhou, B. (2014). TiO<sub>2</sub> Nanotube Sensor for Online Chemical Oxygen Demand Determination in Conjunction with Flow Injection Technique. *Water Environment Research*, 86(6), 532–539. <https://doi.org/10.2175/106143014x13975035524943>
- Li, H., Zha, S., Zhao, Z. J., Tian, H., Chen, S., Gong, Z., Cai, W., Wang, Y., Cui, Y., Zeng, L., Mu, R., & Gong, J. (2018). The Nature of Loading-Dependent Reaction Barriers over Mixed RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts. *ACS Catalysis*, 8(6), 5526–5532. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00797>
- Liu, F., Lu, L., Xiao, P., He, H., Qiao, L., & Zhang, Y. (2012). Effect of oxygen vacancies on photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes aggregation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(7), 2255–2259. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.7.2255>
- Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J. W. (2014). A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 225, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>
- Liu, L., Zhang, B., Zhang, Y., He, Y., Huang, L., Tan, S., & Cai, X. (2015). Simultaneous removal of cationic and anionic dyes from environmental water using montmorillonite-pillared graphene oxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(5), 1270–1278. <https://doi.org/10.1021/je5009312>
- MacAk, J. M., Sirotna, K., & Schmuki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50(18), 3679–3684. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.014>

- Macak, J. M., Tsuchiya, H., Taveira, L., Aldabergerova, S., & Schmuki, P. (2005). Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(45), 7463–7465. <https://doi.org/10.1002/anie.200502781>
- Malekshahi, M., Nemati Kharat, A., Fatholahi, L., & Malekshahi Beiranvand, Z. (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods. *Journal of Nanostructures*, 3(1), 1–9. <https://doi.org/10.7508/jns.2013.01.001>
- Mortazavian, S., Saber, I., & James, D. E. (2019). Optimization of Photocatalytic Degradation of Acid Suspension System: Application of Response Surface. *Catalysts*. <https://doi.org/10.3390/catal9040360>
- Muhd Julkapli, N., Bagheri, S., & Bee Abd Hamid, S. (2014). Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes. *Scientific World Journal*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/692307>
- Nah, Y. C., Paramasivam, I., & Schmuki, P. (2010). Doped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes: Synthesis and applications. *ChemPhysChem*, 11(13), 2698–2713. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000276>
- Nguyen-Phan, T. D., Luo, S., Vovchok, D., Llorca, J., Sallis, S., Kattel, S., Xu, W., Piper, L. F. J., Polyansky, D. E., Senanayake, S. D., Stacchiola, D. J., & Rodriguez, J. A. (2016). Three-dimensional ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> sea urchins for enhanced visible-light-responsive H<sub>2</sub> production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(23), 15972–15979. <https://doi.org/10.1039/c6cp00472e>
- Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R., & Zinya, S. (2018). Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75425>

- Oi, L. E., Choo, M. Y., Lee, H. V., Ong, H. C., Hamid, S. B. A., & Juan, J. C. (2016). Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis. *RSC Advances*, 6(110), 108741–108754. <https://doi.org/10.1039/c6ra22894a>
- Pan, H., Xu, X., Wen, Z., Kang, Y., Wang, X., Ren, Y., & Huang, D. (2017). Decolorization pathways of anthraquinone dye Disperse Blue 2BLN by *Aspergillus* sp. XJ-2 CGMCC12963. *Bioengineered*, 8(5), 630–641. <https://doi.org/10.1080/21655979.2017.1300728>
- Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Mor, G. K., Latempa, T. A., Fitzgerald, A., & Grimes, C. A. (2006). Anodic growth of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays to 134 μm in length. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(33), 16179–16184. <https://doi.org/10.1021/jp064020k>
- Pawar, M., Sendoğdular, S. T., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO<sub>2</sub> photocatalysts system. *Journal of Nanomaterials*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/595360928>
- Pizzini, S., Buzzanca, G., Mari, C., Rossi, L., & Torchio, S. (1972). Preparation, structure and electrical properties of thick ruthenium dioxide films. *Materials Research Bulletin*, 7(5), 449–462. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90147-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(72)90147-X)
- Rajaramanan, T., Natarajan, M., Ravirajan, P., Senthilnathanan, M., & Velauthapillai, D. (2020). Ruthenium (Ru) Doped Titanium Dioxide (P25) electrode for dye sensitized solar cells. *Energies*, 13(7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/en13071532>
- Rostron, P., Gaber, S., & Gaber, D. (2016). Raman Spectroscopy , Review.

October.

- Routoula, E., & Patwardhan, S. V. (2020). Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential. *Environmental Science and Technology*, 54(2), 647–664. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03737>
- Shah, U. H., Deen, K. M., Asgar, H., Rahman, Z., & Haider, W. (2017). Understanding the mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotubes formation at low potentials ( $\leq 8$  V) through electrochemical methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 807, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.014>
- Shinde, S. S., Bhosale, C. H., & Rajpure, K. Y. (2014). Photodegradation of organic pollutants using N-titanium oxide catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 141, 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.09.017>
- Singh, K., & Arora, S. (2011). Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(9), 807–878. <https://doi.org/10.1080/10643380903218376>
- Siviglia P, Daggetti A, Trasatti S (1983) Influence of the preparation temperature of Ruthenium dioxide on its point of zero charge. *Colloids and Surfaces* 7:15–27. doi: 10.1016/0166-6622(83)80038-9
- Song, K., Han, X., & Shao, G. (2013). Electronic properties of rutile TiO<sub>2</sub> doped with 4d transition metals: First-principles study. *Journal of Alloys and Compounds*, 551, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.077>
- Stone, F. S. (1983). *Uv-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy Applied To Bulk and Surface Properties of Oxides and Related Solids*. NATO ASI

- Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, 105, 237–272.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-009-7160-8\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-009-7160-8_9)
- Subramani, N. K. (2016). Revisiting Powder X-ray Diffraction Technique: A Powerful Tool to Characterize Polymers and their Composite Films. *Research & Reviews: Journal of Material Sciences*, 04(04), 1–5.  
<https://doi.org/10.4172/2321-6212.1000158>
- Swaminathan, M., Muruganandham, M., & Sillanpaa, M. (2013). Advanced oxidation processes for wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2013(March). <https://doi.org/10.1155/2013/683682>
- Tantis, I., Stathatos, E., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2015). Photoelectrocatalytic degradation of potential water pollutants in the presence of NaCl using nanocrystalline titania films. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90(7), 1338–1344.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.4549>
- Toledo, S. I., Rey, A., Hernández-Alonso, M. D., Llorca, J., Medina Cabello, F., Contreras Iglesias, S. (2018) Pd/TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Photocatalysts for Hydrogen Generation from Water-Methanol Mixtures, *Applied Surface Science*.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.122>
- Valencia, S. H., Marín, J. M., & Restrepo, G. M. (2011). Efecto del pH en la Degradación Fotocatalítica de Materia Orgánica Natural. *Informacion Tecnologica*, 22(5), 57–66. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000500008>
- Vučić, M. D. R., Mitrović, J. Z., Kostić, M. M., Velinov, N. D., Najdanović, S. M., Bojić, D. V., & Bojić, A. L. (2020). Heterogeneous photocatalytic degradation of anthraquinone dye reactive blue 19: Optimization, comparison between processes and identification of intermediate

- products. *Water SA*, 46(2), 291–299.  
<https://doi.org/10.17159/wsa/2020.v46.i2.8245>
- Wan, J., Yan, X., Ding, J., Wang, M., & Hu, K. (2009). Self-organized highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes in organic aqueous system. *Materials Characterization*, 60(12), 1534–1540.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.09.002>
- Wang, N., Li, X., Wang, Y., Quan, X., & Chen, G. (2009). Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO<sub>2</sub> nanotube fabricated by anodic oxidation method. *Chemical Engineering Journal*, 146(1), 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.025>
- Wang, Y., Zhang, R., Li, J., Li, L., & Lin, S. (2014). First-principles study on transition metal-doped anatase TiO<sub>2</sub>. 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-46>
- Wang, Z., Liu, B., Xie, Z., Li, Y., & Shen, Z. Y. (2016). Preparation and photocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube arrays. *Ceramics International*, 42(12), 13664–13669.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.164>
- Wahyuningsih, S., Purnawan, C., Kartikasari, P. A., & Praistia, N. (2014). Visible light photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using a dye-sensitised TiO<sub>2</sub> electrode. *Chemical Papers*, 68(9), 1248–1256.  
<https://doi.org/10.2478/s11696-013-0476-8>
- Yoon, H., Kim, D., Park, M., Kim, J., Kim, J., Srituravanich, W., Shin, B., Jung, Y., & Jeon, S. (2018). Extraordinary Enhancement of UV Absorption in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Enabled by Low-Oxidized Graphene Nanodots. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(22), 12114–12121.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03329>

- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2(3), 157–164. <https://doi.org/10.2174/187221208786306289>
- Zhang, Z., Chang, X., & Chen, A. (2016). Determination of chemical oxygen demand based on photoelectrocatalysis of nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 223, 664–670. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.001>
- Zhao, X., Xu, T., Yao, W., Zhang, C., & Zhu, Y. (2007). Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoflake film electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1–2), 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.006>
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 1–40. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1)

Algunos resultados obtenidos en este trabajo se publicaron en un artículo en la revista Chemosphere clasificada como Q1 (factor de impacto 5.778) de Elsevier.

García-Ramírez, P. Ramírez-Morales, E. Solís, C. Sirés, I. Silva-Martínez, S (2020). Influence of ruthenium doping on UV- and visible-light photoelectrocatalytic color removal from dye solutions using a TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanode. Chemosphere, disponible en línea a partir del 17 de noviembre del 2020 en la dirección electrónica: <https://authors.elsevier.com/c/1c4y3AOM9tB7M>

DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128925



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Influence of ruthenium doping on UV- and visible-light photoelectrocatalytic color removal from dye solutions using a TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanode

Patricia García-Ramírez<sup>a</sup>, Erik Ramírez-Morales<sup>b</sup>, Juan Carlos Solís Cortazar<sup>c</sup>, Ignasi Sirés<sup>d,\*</sup>, Susana Silva-Martínez<sup>e,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Posgrado de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma Del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62209, Mexico

<sup>b</sup> División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad S/N, Col. Magisterial, C.P. 86040, Villahermosa, Tabasco, Mexico

<sup>c</sup> Posgrado en Ciencias en Ingeniería, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Av. Universidad S/N, Col. Magisterial, C.P. 86040, Villahermosa, Tabasco, Mexico

<sup>d</sup> Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient, Departament de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Martí I Franquès 1-11, 08028, Barcelona, Spain

<sup>e</sup> Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma Del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, Mexico

### HIGHLIGHTS

- Synthesis, characterization and UV/Vis performance of Ru-doped TiO<sub>2</sub> photoanode arrays.
- Photoelectrochemical (PEC) analysis: peak photocurrent (PP) and saturation photocurrent (SP).
- Positive effect of Ru doping:  $E_{\text{bias}} = E(\text{PP})$  with UV/Vis light, or  $E_{\text{bias}} = E(\text{SP})$  with Vis light.
- Effect of annealing temperature, pH and  $E_{\text{bias}}$  on decolorization rate of Terasil Blue dye solutions.
- 82% and 28% in UV- and visible-light PC; 98% and 55% in UV- and visible-light PEC.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 September 2020

Received in revised form

21 October 2020

Accepted 6 November 2020

Available online xxx

Handling Editor: Derek Muir

#### Keywords:

Bias potential

Doped TiO<sub>2</sub>

Hydroxyl radical

Organic pollutant

Photoelectrocatalysis

Water treatment

### ABSTRACT

The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> anodes was enhanced by synthesizing Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. Such photoanodes were fabricated via Ti anodization followed by Ru impregnation and annealing. The X-ray diffractograms revealed that anatase was the main TiO<sub>2</sub> phase, while rutile was slightly present in all samples. Scanning electron microscopy evidenced a uniform morphology in all samples, with nanotube diameter ranging from 60 to 120 nm. The bias potential for the photoelectrochemical (PEC) treatment was selected from the electrochemical characterization of each electrode, made via linear sweep voltammetry. All the Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanodes showed a peak photocurrent (PP) and a saturation photocurrent (SP) upon their illumination with UV or visible light. In contrast, the undoped TiO<sub>2</sub> nanotubes only showed the SP, which was higher than that reached with the Ru-doped photoanodes using UV light. An exception was the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub>, whose SP was comparable under visible light. Using that anode, the activity enhancement during the PEC treatment of a Terasil Blue dye solution at  $E_{\text{bias}}(\text{PP})$  was much higher than that attained at  $E_{\text{bias}}(\text{SP})$ . The percentage of color removal at 120 min with the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> was 98% and 55% in PEC with UV and visible light, respectively, being much greater than 82% and 28% achieved in photocatalysis. The moderate visible-light photoactivity of the Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays suggests their convenience to work under solar PEC conditions, aiming at using a large portion of the solar spectrum.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [lsires@ub.edu](mailto:lsires@ub.edu) (I. Sirés), [ssilva@uaem.mx](mailto:ssilva@uaem.mx) (S. Silva-Martínez).

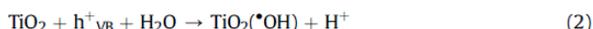
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128925>

0045-6535/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The occurrence of organic pollutants in the aquatic ecosystems, even at low concentrations, has derived in emerging environmental concerns on a global scale, owing to their high toxicity and usual persistence (Choo et al., 2020). The advanced oxidation processes (AOPs) have progressed as a diverse group of technologies whose most characteristic feature is the ability to generate powerful oxidant species like hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) (Brillas et al., 2009). A high mineralization degree, i.e., transformation of the organic molecules into inorganic ions,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  is feasible, which ensures the gradual detoxification of the polluted effluents (Oturán and Aaron, 2014). Note that, among the different families of organic pollutants in water, dyes are particularly troublesome because they cause high aesthetic impact even at trace concentrations. Furthermore, dyes and their N-derivatives formed upon hydrolysis and natural photo or biotransformation have been linked to carcinogenic and mutagenic effects. There exist more than 100,000 commercially available dyes, and about 280,000 tons of textile dyestuff are discharged into aqueous streams every year because of their massive use in many industrial processes (Brillas and Martínez-Huitle, 2015). The electrochemical advanced oxidation processes have shown great effectiveness for water decolorization, in particular electro-oxidation (EO) (Clematis et al., 2017), electro-Fenton (Thiam et al., 2015; Vasconcelos et al., 2016) and photoelectrocatalysis (PEC) (Espinola-Portilla et al., 2017; Oriol et al., 2019).

The great effectiveness of AOPs like heterogeneous photocatalysis (PC) and EO, as well as Fenton-, ozone- and ultrasound-based processes and their combinations for the degradation of organic contaminants in water and wastewater has been demonstrated (Martínez-Huitle et al., 2015; Zhu et al., 2019; Anandan et al., 2020; Cornejo et al., 2020; Kanan et al., 2020). Among such processes, PC with  $\text{TiO}_2$  powder as photoactive material has been widely investigated for water treatment, since the procedure is simple and this photocatalyst exhibits high photochemical stability and photoactivity, low cost and non-toxicity (Kanan et al., 2020). Upon irradiation with UV photons ( $\lambda < 387$  nm), whose energy is greater than the  $\text{TiO}_2$  bandgap ( $E_{\text{gap}} = 3.2$  eV for anatase structure) (Yan et al., 2013), the electrons jump out from the valence band (VB) of the semiconductor to its conduction band (CB). This results in the generation of a hole ( $h^+_{\text{VB}}$ ) and an electron ( $e^-_{\text{CB}}$ ) as charge carriers, according to reaction (1). Water can then be oxidized by the  $h^+_{\text{VB}}$  to form adsorbed  $\cdot\text{OH}$  at the  $\text{TiO}_2$  surface via reaction (2).



However, PC with raw  $\text{TiO}_2$  powder shows three main drawbacks: (i) the poor photoactivity under visible light, (ii) the high recombination rate of the photoinduced  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs, and (iii) the additional cost required to recover the suspended  $\text{TiO}_2$  particles at the end of the treatment (Zhang et al., 2012; Basavarajappa et al., 2020). To overcome these limitations, modified  $\text{TiO}_2$  has been developed and supported on different substrates. The surface modification aims to achieve a narrower bandgap, thus promoting the absorption of visible light and decreasing the recombination rate of carriers (Hernández et al., 2018; Basavarajappa et al., 2020; Chen et al., 2020). Among the dopant species with proven effectiveness, ruthenium can reduce the  $E_{\text{gap}}$  of  $\text{TiO}_2$  to allow the visible-light-driven PC, and it also acts as electron donor/acceptor, which efficiently minimizes the recombination because the electron transfer is accelerated (Nguyen-Phan et al., 2016; Ismael, 2019). Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes have been used for the oxidation of organic

pollutants by PC under UV or visible light (Wang et al., 2016; González et al., 2019). Other applications include visible-light water splitting (Ohno et al., 1999) hydrogen production (Nguyen-Phan et al., 2016), sensors (Viswanathamurthi et al., 2004) and dye-sensitized solar cells (So et al., 2012).

Alternatively, the reduction of the  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  recombination can become more significant in the PEC process. It consists in the application of a rather small bias (i.e., anodic) potential ( $E_{\text{bias}}$  or  $E_{\text{an}}$ ) to the illuminated photoanode, which is fabricated with raw or modified  $\text{TiO}_2$  nanostructures over a conductive substrate. This favors the spatial separation of both charge carriers, since the  $e^-_{\text{CB}}$  are immediately transported to the cathode of the cell (Daghrir et al., 2012; Bessegato et al., 2015; Peleyeju and Arotiba, 2018; Oriol et al., 2019). A greater decontamination efficiency can thus be attained because of the larger amount of  $\text{TiO}_2(\cdot\text{OH})$  production from reaction (2), which adds to its simultaneous generation via direct water oxidation reaction (3) on the  $\text{TiO}_2$  surface (Changanaqui et al., 2020).



Therefore, the combination of  $\text{TiO}_2$  modification with  $E_{\text{bias}}$  application in PEC may lead to a larger accumulation of hydroxyl radicals and holes under visible light as compared to PC, thereby upgrading the oxidation of the organic contaminants (Daghrir et al., 2012; Peleyeju and Arotiba, 2018). In this work, undoped and Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube array photoanodes have been synthesized for water treatment. To our knowledge, this doped material has never been tested as photoanode for this purpose; only the binary oxide anodes ( $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ ) have been investigated (Shin et al., 2013). Here, the characteristics and photoactivity of the photoanodes have been assessed, analyzing the effect of UV and visible light. A Terasil Blue dye solution (0.011 mM) was electrolyzed under PEC conditions to study the influence of key parameters like the annealing temperature for Ru doping, the applied  $E_{\text{bias}}$  and the pH of the dye solution on the color removal efficiency.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals and materials

Ethylene glycol (98%), ammonium fluoride, sodium sulfate, sodium hydroxide, ammonium hydroxide, sulfuric acid, ruthenium(III) chloride hydrate, ethanol, acetone and other chemicals employed for analysis, all of them of analytical grade, were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. A local textile company provided Terasil Blue 3RL (1,5-Diaminobromo-4,8-dihydroxyanthraquinone, Color Index Disperse Blue 56,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_4$ , CAS No. 31810-89-6;  $M_w = 349.13$  g/mol, 150% depth shade). Titanium foil (99.6% purity, 0.2 mm thickness) and Pt mesh were acquired from Sigma Aldrich. All the analytical solutions were prepared with ultrapure water.

### 2.2. Synthesis of undoped and Ru-doped $\text{TiO}_2$ nanotube arrays

The Ti foil substrates (2 cm  $\times$  1 cm, 0.2 mm thick) were mirror polished with abrasive sand paper of different grain sizes, washed with soapy distilled water in an ultrasonic bath (Ultrasonic Power Corporation, model 5300) for 15 min and then successively rinsed with ethanol and acetone. The Ti/ $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were synthesized by means of the Ti anodization method in an aqueous organic electrolyte. The process was carried out in a two-electrode polycarbonate electrochemical cell that contained 40 mL of 0.5 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 10 wt% ultrapure water in ethylene glycol. A cell voltage ( $E_{\text{cell}}$ ) of 50 V was applied with a Matrix MPs-6005L-1 DC power

supply between the pretreated Ti anode and a Pt mesh for 60 min. The resulting Ti/TiO<sub>2</sub> nanotubes, with a geometric active area of 1.0 cm<sup>2</sup>, were rinsed with distilled water and soaked in a 0.1 M NaOH solution for 30 min. The pieces were subsequently washed with water, dried at room temperature and finally annealed at 600 °C for 120 min.

To synthesize the Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, a concentrated Ru(III) solution in 0.1 M HCl was prepared and stirred for 180 min, filtered to remove the precipitated solid, dried at 100 °C for 60 min and cooled down to room temperature in a desiccator until constant weight was attained. This procedure allowed assessing the mass of Ru(III) dissolved in the acidic medium. The solutions for Ru doping contained 0.005, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10 and 0.15 wt% Ru. The previously heated Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were doped according to the following impregnation method: 400 µL of each impregnation solution were placed onto a Ti/TiO<sub>2</sub> sample, followed by drying at room temperature for 48 h; then, the samples were immersed in a 0.1 M NH<sub>4</sub>OH solution for 5 min, followed by rinsing with distilled water, drying at room temperature and annealing at 200 °C for 2 h. This temperature was lower than that causing the phase transformation of TiO<sub>2</sub> anatase and thus, the TiO<sub>2</sub> nanotubes structure was kept unaltered. Another set of Ru-doped TiO<sub>2</sub> samples was prepared using the optimum Ru content (i.e., 0.15 wt%) and using different annealing temperatures (200, 450 and 600 °C) to observe the influence of this parameter on the photocatalytic activity.

### 2.3. Photoanode characterization

The morphology of the undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays was analyzed by scanning electron microscopy employing a JEOL JSM-6010LA microscope. The crystal structures were assessed on an X-ray diffractometer (Bruker D2 PHASER, second generation), obtaining the spectra within the 2θ range of 20–70° with a grazing incidence angle of 0.5°. The Raman spectroscopy analysis was made with an XploRA Plus confocal Raman microscope (λ = 532 nm) from Horiba Scientific. The optical bandgap energies of the nanotube arrays were obtained by diffuse reflectance UV/Vis spectroscopy, employing a Shimadzu UV2600 spectrophotometer. The electrochemical/photoelectrochemical characterization of the undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> was carried out by means of linear sweep voltammetry. For this, a three-electrode quartz electrochemical cell (6 cm high, 3 cm in diameter) that contained a 0.050 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at different pH values (1.0, 7.0 or 9.0) was employed. The anode or photoanode (working electrode), a Pt mesh (counter electrode) and Ag/AgCl (3 M KCl) as reference electrode were connected to a BASi Epsilon model E2 potentiostat interfaced with a computer to record the current (i.e., with the anode in the dark) or photocurrent (i.e., under illumination of the photoanode with UV or visible light) as a function of the applied potential (positive scan from –0.3 or –0.5 V up to 1.0 V vs the reference electrode, at a scan rate of 10 mV/s). The UV-C irradiation (λ = 254 nm) came from a quartz-jacketed mercury Pen-Ray lamp (model 11SC-1) from Analytik Jena that was submerged 4.5 cm into the solution. The visible light came from sources placed outside the solution: (i) two Ultra Plus PL-3U–25 W LED lamps, or (ii) a 50 W halogen MR16 LED smart bulb. All experiments were carried out inside a black wooden box to prevent light interference from surroundings.

### 2.4. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation trials

The degradation and photodegradation ability of the undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays was evaluated by treating 20 mL of 0.011 mM Terasil Blue dye solution in 0.050 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for

120 min under PC and PEC conditions. The experiments were performed in the same 3-electrode cell described in the previous subsection. The PC trials were made simply by turning on the lamp (see UV and visible-light lamps mentioned above), keeping the potentiostat turned off. The PEC assays were executed in a similar manner, but an E<sub>bias</sub> selected from the electrochemical characterization data was simultaneously applied to the anode.

The decolorization of the dye solution was monitored from the decay of the initial solution absorbance (A<sub>0</sub>) down to decreasing absorbance values as the treatment time progressed (A<sub>t</sub>), which was measured spectrophotometrically at the peak wavelength (λ<sub>max</sub> = 552 nm). The samples were conveniently diluted before analysis to fulfill the Lambert Beer's law. From these data, the percentage of color removal was determined as follows (Thiam et al., 2015):

$$\%Colorremoval = \frac{A_0 - A_t}{A_0} 100 \quad (4)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of the undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays

Fig. 1 shows the SEM micrographs of the undoped Ti/TiO<sub>2</sub> (Fig. 1a) nanotube arrays obtained upon calcination at 600 °C, as well as those of the Ru-doped Ti/TiO<sub>2</sub> (Fig. 1b–g for Ru content increasing from 0.05 to 0.15 wt%) annealed at 200 °C. The anodization procedure ensured the formation of well-defined and uniformly distributed nanotubes, whose internal diameter ranged from 60 to 120 nm. It is worth noting that the average diameter became slightly smaller as the Ru content in the impregnation solution was increased. The average nanotube length was ~3.42 µm. Ru atoms were uniformly distributed on the surface, without modifying the morphology of the nanotube arrays.

Fig. 2 shows the XRD patterns of the doped and Ru-doped Ti/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. In all cases, the as-prepared TiO<sub>2</sub> was calcined at 600 °C, whereas the Ru impregnation was always followed by an annealing step at 200 °C. Characteristic Ti and TiO<sub>2</sub> diffraction peaks can be identified in all samples, whereas no peak associated to metallic Ru or RuO<sub>2</sub> was found. The presence of Ti is expected from the insufficient anodization of some minor spot on the substrate employed. The absence of ruthenium species can be attributed to the low Ru content in the impregnation solution and hence, on the nanotube arrays surface (Senthilnathan et al., 2010; Ismael, 2019). Note that the absence of the dopants in the XRD patterns of modified oxides is quite typical (Chahmana et al., 2009). As evidenced in Fig. 2, the predominant crystal structure of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays was anatase, being the rutile phase rather undetected in all samples. This finding agrees with the reported literature that suggests the prevalence of the anatase phase over rutile as the undoped and doped TiO<sub>2</sub> nanostructures are annealed at 550 °C (Wang et al., 2016). An important finding is, therefore, that Ru doping did not interfere in the formation of the specific TiO<sub>2</sub> crystal structures expected at the heating temperatures employed, in agreement with other authors (Senthilnathan et al., 2010; Wang et al., 2016).

The absence of a clear rutile diffraction peak is also in agreement with the Raman spectra of the undoped and Ru-doped (annealed at 200 °C) TiO<sub>2</sub> photoanode arrays depicted in Fig. 3. In all cases, a peak with a very small intensity at a Raman shift of 234.3 cm<sup>-1</sup> corresponding to rutile phase formed upon calcination at 600 °C can be identified. Secundino-Sánchez et al. (2019) observed the

same Raman shift at  $234.3\text{ cm}^{-1}$ , which was attributed to a multi-phonon process in the rutile phase obtained at  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A close Raman shift, at  $235.5\text{ cm}^{-1}$ , has also been assigned to rutile phase (Ma et al., 2007).

In the Raman spectra of Fig. 3, the characteristic peaks of  $\text{TiO}_2$  anatase at vibrational frequencies of  $140.0$ ,  $196.6$ ,  $394.0$ ,  $518.5$  and  $638.7\text{ cm}^{-1}$  can be distinguished, in full agreement with values reported elsewhere (Arsov et al., 1991; Ma et al., 2007; Secundino-Sánchez et al., 2019). These authors have also reported five characteristic peaks assigned to rutile phase, at Raman shifts of  $141.0$ ,  $235.2$ ,  $444.5$ ,  $610.5$  and  $825.8\text{ cm}^{-1}$  (i.e., average values calculated from the latter references). As commented above, in Fig. 3 only a single peak at  $234.3\text{ cm}^{-1}$  could be attributed to rutile, the rest of its typical Raman shifts being missing because of its low content on the surface. Note that the Raman spectra for the Ru-doped  $\text{TiO}_2$  samples exhibited exactly the same peaks found for the undoped  $\text{TiO}_2$ . Therefore, there was no influence of the Ru presence or content on the peak position of the vibrational modes.

The UV/Vis diffuse reflectance spectroscopy was used to determine the bandgap energies of all the synthesized materials (Fig. S1). From the reflectance spectra illustrated in the inset of Fig. S1, the  $[\text{F}(\text{R}) \cdot \text{h}\nu]^{1/2}$  vs energy profiles for the undoped and Ru-doped (from  $0.005$  to  $0.15\text{ wt}\%$  Ru in the impregnation solution)  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays were obtained. According to the Kubelka-Munk method (López and Gómez, 2012; Nair et al., 2017), the  $E_g$  value was then estimated in each case from the intercept of the tangent with the x-axis of that main plot of Fig. S1. The undoped  $\text{TiO}_2$  showed the highest  $E_g$  value (i.e., the lowest  $\lambda$ ), corroborating the idea that the photocatalyst modification is necessary to shift its absorption wavelength toward the visible range. The general trend was that the  $E_g$  decreased as the Ru content was increased, which means that the absorption band edge of all Ru-doped  $\text{TiO}_2$  samples underwent a certain red-shift as compared to the undoped  $\text{TiO}_2$  (see also the arrow accounting for that shift in the inset of Fig. S1). This behavior confirms the photocatalytic activity enhancement in terms of ability to absorb the visible light. The decrease in  $E_g$  did not follow a progressive decay pattern, which may be attributed to oxygen vacancies appearing on the surface of the Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes. Their irregular presence in the  $\text{TiO}_2$  network affected the formation of the energy levels above the VB of  $\text{TiO}_2$  and hence, the continuous rise in Ru concentration did not ensure an ever-decreasing  $E_g$  (within the ranged under study) (Nair et al., 2017). In fact, the Ru( $0.15\text{ wt}\%$ )-doped  $\text{TiO}_2$  sample showed the highest  $E_g$  among all the doped materials. Nonetheless, even this sample was more active to visible light than the undoped  $\text{TiO}_2$ .

The photoelectrochemical characterization of the undoped and Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays was carried out, since it is a very useful technique to know if charge separation can be promoted upon the application of  $E_{\text{bias}}$  to the illuminated semiconductor. If this is demonstrated, the degradation ability of PC may be upgraded by working under PEC conditions. The PEC process involves electron transfer across the semiconductor/electrolyte interface, a redox reaction and transient photocurrent flow. Transient photocurrent responses of all the photoanodes were recorded by linear sweep voltammetry in  $0.050\text{ M NaSO}_4$  at pH 1.0 under UV (Fig. 4a) and visible light (Fig. 4b) irradiation. As depicted, the photoanode potential was scanned from  $-0.3\text{ V}$  to  $+1.0\text{ V}$ , at a scan rate of  $10\text{ mV/s}$ . A test carried out in the dark showed a low transient current flow between  $-0.3\text{ V}$  and  $+0.9\text{ V}$ , but it increased at  $E > +0.9\text{ V}$  as a result of water oxidation to oxygen. Upon illumination either with UV or visible light, an anodic photocurrent transient ( $I_{\text{ph}}$ ) was observed, owing to the generation of photoinduced  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs via reaction (1). As a result, the production of  $\text{TiO}_2(\cdot\text{OH})$  stimulated by  $h^+_{\text{VB}}$  from reaction (2) was feasible (Georgieva et al., 2012).

A saturation transient photocurrent (SP) at potentials  $> +0.5\text{ V}$  is observed for the undoped  $\text{TiO}_2$  photoanode illuminated with UV light (Fig. 4a). Conversely, an almost null photocurrent resulted within the whole potential range using visible light (Fig. 4b). Such behavior was expected due to the poor photoactivity of raw  $\text{TiO}_2$  attributed under visible light. The Ru-doped  $\text{TiO}_2$  photoanodes behaved differently, yielding a peak photocurrent (PP) at potentials around  $-0.19\text{ V}$  and an SP at  $E > +0.5\text{ V}$  upon irradiation with both light sources. With UV light, the magnitude of the SP for all the Ru- $\text{TiO}_2$  photoanodes was lower than that of the undoped  $\text{TiO}_2$  (Fig. 4a). Based on this, it is expected that using UV the photoelectrocatalytic activity of the pure  $\text{TiO}_2$  photoanode at  $E_{\text{bias}}$  corresponding to the SP domain will be higher than that achieved by the Ru- $\text{TiO}_2$  photoanodes. The opposite was observed in trials with visible light. The transient current values for all the Ru- $\text{TiO}_2$  samples were higher than that of the undoped  $\text{TiO}_2$  (Fig. 4b). This is in agreement with the aforementioned red-shift found for the  $E_g$  upon Ru doping (i.e., decrease from  $3.06\text{ eV}$  to  $2.84\text{--}3.00\text{ eV}$ , Fig. S1).

Fig. 4a also reveals that, under irradiation with UV light, the PP value became greater as the Ru content in the impregnation solution was increased up to  $0.10\text{ wt}\%$ , thereby decreasing for the photoanode with  $0.15\text{ wt}\%$  Ru. This latter negative effect on the photocurrent transient can be attributed to the interfacial interaction between mixed oxides, since the electronic effects expected for

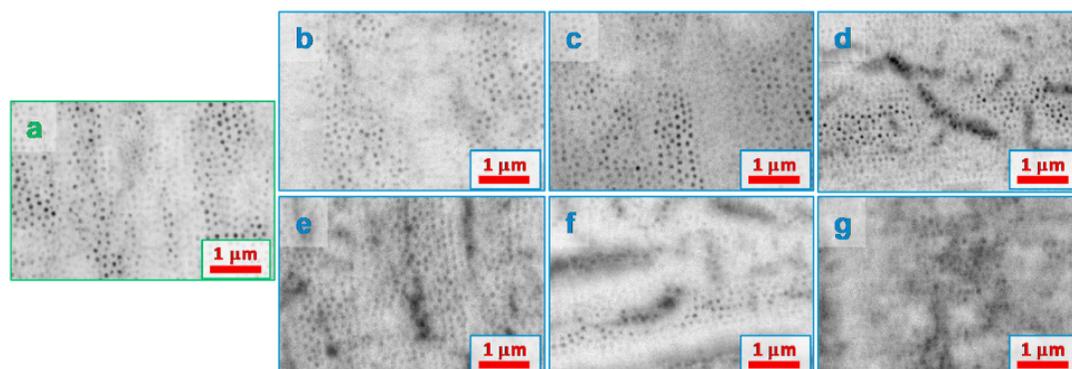


Fig. 1. SEM images of (a) undoped and (b–g) Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube array photoanodes. The solutions for Ru impregnation contained: (b)  $0.005$ , (c)  $0.02$ , (d)  $0.04$ , (e)  $0.08$ , (f)  $0.10$  and (g)  $0.15\text{ wt}\%$  Ru. The annealing of the Ru-impregnated  $\text{TiO}_2$  samples was made at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

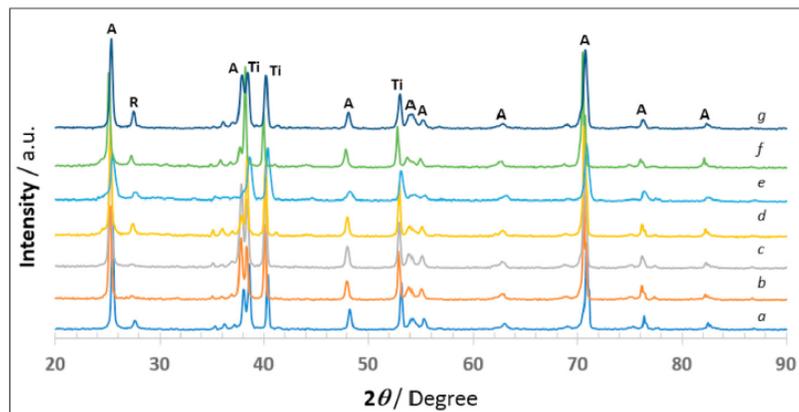


Fig. 2. X-ray diffractograms of undoped (curve a) and Ru-doped (curves b-g) TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanodes. The Ru content in each impregnation solution and the annealing temperature are those mentioned in Fig. 1. Titanium (Ti), anatase (A) and rutile (R) peaks are assigned.

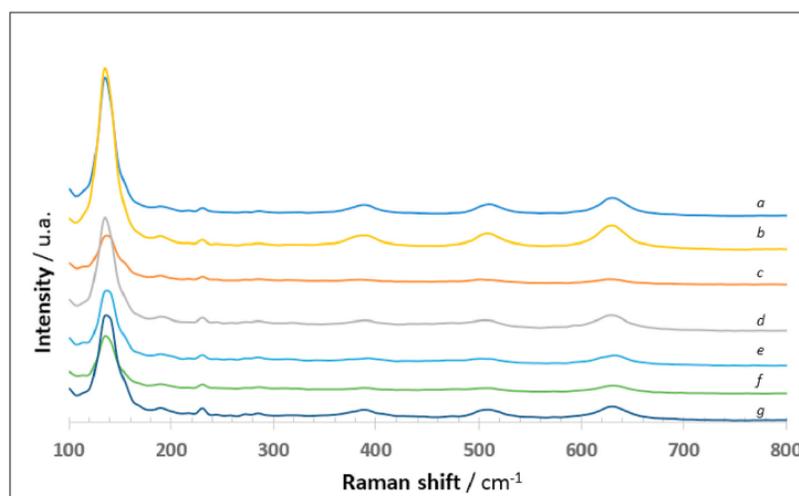


Fig. 3. Raman spectra of undoped (curve a) and Ru-doped (curves b-g) TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanodes. The Ru content in each impregnation solution and the annealing temperature are those mentioned in Fig. 1.

TiO<sub>2</sub> can be partially isolated underneath excessively thick RuO<sub>2</sub> overlayers (Li et al., 2018). Moreover, the voltammograms became broader as the Ru content reached 0.08, 0.10 and 0.15 wt%, leading to a greater transient photocurrent at potentials before the one corresponding to the SP for the undoped TiO<sub>2</sub>. Accordingly, a higher photoelectrocatalytic activity of these Ru-TiO<sub>2</sub> photoanodes can be hypothesized at an anode potential within the range  $-0.234 \text{ V} < E_{\text{bias}} < +0.550 \text{ V}$  using UV light. Worth reminding, this applied  $E_{\text{bias}}$  minimizes the recombination of the photogenerated  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs (Jiang et al., 2003). This is also valid under irradiation with visible light, although the transient photocurrents were narrower (Fig. 4b). The trends with that lamp were analogous to those of Fig. 4a, showing a PP increase with Ru content rising from 0.005 to 0.10 wt%. As mentioned above, this trend agrees with the red-shift observed for the  $E_g$  upon Ru doping (Fig. S1). For the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub>, the PP value decreased and became similar to that of the Ru(0.04 wt%)- and Ru(0.08 wt%)-doped TiO<sub>2</sub>. Therefore, it is expected that all the Ru-TiO<sub>2</sub> photoanodes will

show a higher photoelectrocatalytic activity as compared to the undoped TiO<sub>2</sub> anode using visible light within the selected potential range. Similarly, the applied  $E_{\text{bias}}$  will minimize the recombination of the photogenerated  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs, thereby upgrading the performance of PEC as compared to PC (Elsalamony and Mahmoud, 2017; Ismael, 2019).

### 3.2. Photoelectrocatalytic decolorization of the dye solution: effect of Ru doping

The performance of PC and PEC processes with the undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanodes was studied from the color removal of 0.011 mM Terasil Blue dye solution containing 0.050 M NaSO<sub>4</sub> at pH 1.0, using UV or visible light to irradiate the anode. Based on the transient photocurrents described in the previous subsection, a positive effect of Ru doping in terms of photocatalytic degradation ability might be expected in PEC at  $E_{\text{bias}}$  matching with the PP potential ( $= -0.2 \text{ V}$ ) under UV or visible light,

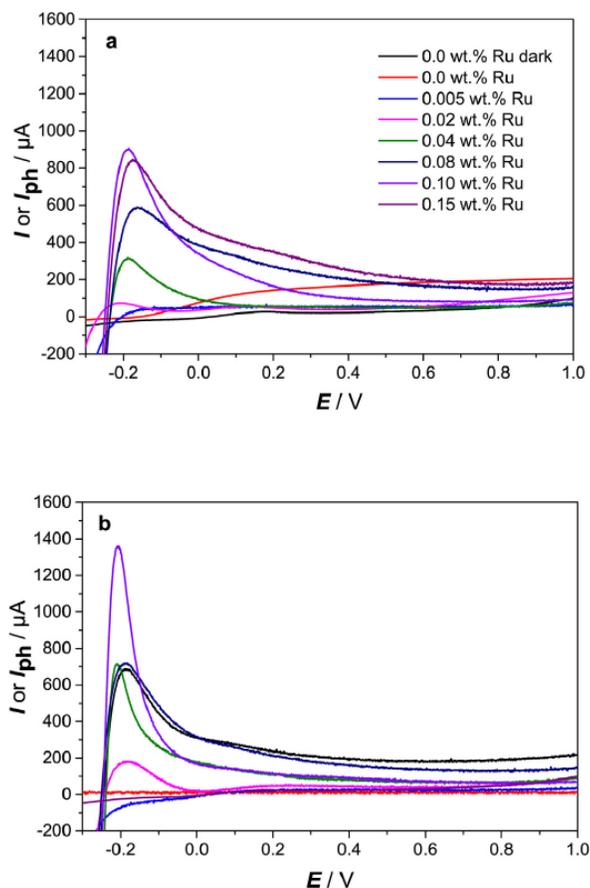


Fig. 4. Linear sweep voltammograms of undoped and Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array anodes in a 0.050 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 1.0, at a scan rate of 10 mV/s. The anode was illuminated with: (a) UV light (11SC-1 Pen-Ray lamp) and (b) visible light (two 25 W LED lamps), although the current with the undoped anode in the dark is shown for comparison. The annealing of the Ru-impregnated TiO<sub>2</sub> samples was made at 200 °C. The potentials are referred to the Ag|AgCl (3 M KCl) reference electrode.

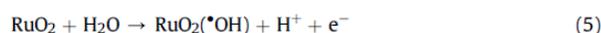
or at  $E_{\text{bias}}$  matching with the SP potential ( $= +0.6$  V) under visible light. Therefore, these were the anodic potential values tested in PEC, whereas no potential was applied in PC, as depicted in Fig. 5.

Fig. 5a shows the performance of the PC process (no applied  $E_{\text{bias}}$ ) with UV light, evaluated from the percentage of color removal determined via Eq. (4). The photocatalyst with the lowest Ru doping (0.005 wt%) yielded a greater final decolorization than the undoped TiO<sub>2</sub> (92% vs 90% at 120 min), being the color removal especially faster during the first 60 min. In fact, this Ru content was almost revealed as the optimum one to decolorize the Terasil Blue solutions, considering both the color removal rate and the decolorization percentage finally attained. The slowest and poorest (72% at 120 min) color disappearance was observed with 0.02 wt% Ru. The photocatalysts doped with 0.04–0.10 wt% Ru behaved similarly to the undoped TiO<sub>2</sub>, although a slightly higher color removal was achieved at 120 min with 0.08 wt% Ru. Then, a clearly worse performance was found using the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub>. Ruthenium atoms doped on TiO<sub>2</sub> are expected to act as active sites that reduce the recombination rate of the photoinduced  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs during the photocatalytic reaction, with the subsequent higher production of TiO<sub>2</sub>(\*OH) that enhances the Terasil Blue degradation

(Choi et al., 1994; Gaya and Abdullah, 2008). This is evident at 0.005 wt% Ru. However, it seems that larger Ru contents became excessive and turned out to be detrimental in PC. This is explained by the probable role of Ru as a recombination center, as well as the partial hindrance to UV photons that cannot reach the TiO<sub>2</sub> semiconductor (Choi et al., 1994; Nguyen-Phan et al., 2016).

The PC treatment of the dye solution was much less effective using visible light, as depicted in Fig. 5b, with all the photocatalysts leading to a slower decolorization rate and yielding a poor final color removal lower than 32%. In this system, all the Ru contents higher than 0.005 wt% were beneficial as compared to the undoped TiO<sub>2</sub>, in contrast to that observed in Fig. 5a. This confirms the positive effect of Ru doping to promote the visible-light photoactivity, ending in a greater production of TiO<sub>2</sub>(\*OH). The optimum PC treatment with visible light was reached with the Ru(0.08 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. Again, an excessively high amount of Ru was detrimental due to its role as a recombination center (Gaya and Abdullah, 2008; Elsalamony and Mahmoud, 2017; Ismael, 2019).

The PEC activity of the same photocatalysts with UV light was then compared by using them as photoanodes, at  $E_{\text{bias}} = +0.6$  V (Fig. 5c respectively) and  $E_{\text{bias}} = -0.2$  V (Fig. 5e respectively). At +0.6 V, a negative influence of Ru doping was observed (Fig. 5c), since the greatest decolorization percentage was attained with the undoped TiO<sub>2</sub> photoanode (91% at 120 min). Among the profiles found with the Ru-doped photoanodes, no substantial differences were observed, always reaching a lower color removal of 78–82%. The Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> photoanode was an exception because the final color loss was analogous to that attained with the undoped TiO<sub>2</sub>, although at much slower decolorization rate. These PEC results are in good agreement with the higher SP value associated to the undoped TiO<sub>2</sub> as compared to all the Ru-doped photoanodes, except the one with 0.15 wt% (see Fig. 4a). Worth noting, in the case of the highest Ru doping, the possibility of \*OH formation from the anodic oxidation reaction (5) if RuO<sub>2</sub> is present cannot be discarded:



where RuO<sub>2</sub>(\*OH) denotes a physisorbed hydroxyl radical, analogous to that formed at the TiO<sub>2</sub> sites via reaction (3) but with greater oxidation ability (Panizza and Cerisola, 2009). The high oxidation power of this type of radical formed on the surface of dimensionally stable anodes has been confirmed by several authors (Panizza and Cerisola, 2009; Lanzalaco et al., 2018).

From the previous paragraph, it can be concluded that PEC at  $E_{\text{bias}} = +0.6$  V was less effective than PC when UV light was employed. A similar negative effect of Ru doping was verified using the same lamp but applying an  $E_{\text{bias}} = -0.2$  V (Fig. 5e). The undoped TiO<sub>2</sub> exhibited the highest decolorization power up to 60 min. However, at longer reaction time, the photoanodes doped with 0.10 and 0.15 wt% Ru outperformed the undoped one, attaining a 96% and 98% color removal at 120 min, respectively, vs 90% reached with raw TiO<sub>2</sub>. Therefore, working at  $E_{\text{bias}} = E(\text{PP})$  was favorable when more than 0.10 wt% Ru was employed, being the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> the optimum photoanode. Otherwise, using the UV lamp, the PC treatment with the undoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst was the best option to decolorize the dye solution.

The influence of Ru doping was opposite in PEC with visible light, as shown in Fig. 5d and f applying an  $E_{\text{bias}}$  of +0.6 or -0.2 V, respectively. In both cases, the undoped TiO<sub>2</sub> photoanode exhibited the lowest photoactivity, in agreement with its limited absorption in the visible range. The general trend was that an increase in the Ru content led to a larger decolorization, with the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> photoanode attaining the greatest percentage of

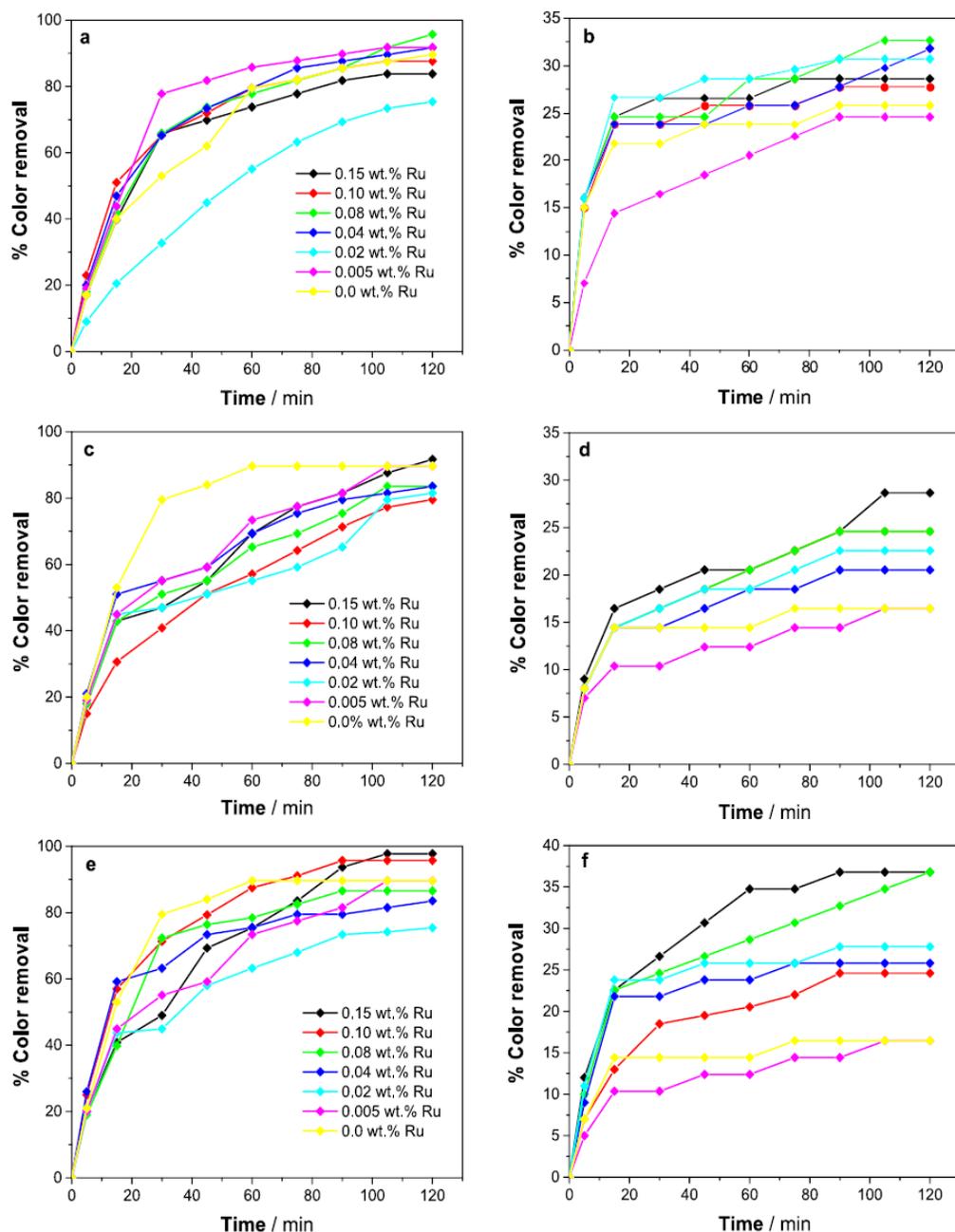


Fig. 5. Time course of color removal during the treatment of the solution containing 0.011 mM Terasil Blue dye and 0.050 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at pH 1.0, using the undoped and Ru-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays. Process: (a,b) PC, (c,d) PEC at  $E_{\text{bias}} = +0.6$  V and (e,f) PEC at  $E_{\text{bias}} = -0.2$  V. The annealing of the Ru-impregnated  $\text{TiO}_2$  samples was made at  $200^\circ\text{C}$ . In plots (c–f), the potentials are referred to the Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode. The nanotubes were illuminated with: (a,c,e) UV light (11SC-1 Pen-Ray lamp) and (b,d,f) visible light (two 25 W LED lamps). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

color removal at 120 min (i.e., 28% and 36% at +0.6 or –0.2 V, respectively), although some composition did not agreed perfectly (see for example the 0.10 wt% Ru content in Fig. 5f). As occurred in PEC with UV light, the photoanode synthesized with 0.15 wt% Ru was proven to be the optimum one. A comparison of the three systems with visible light (Fig. 5b, d and 5f) also allows concluding

that PEC with 0.15 wt% Ru at  $E(\text{PP})$  as the applied potential was the most convenient treatment to decolorize the dye solution. Clearly, PEC was more effective than PC when Ru-doped  $\text{TiO}_2$  photoanodes were employed under visible light, which corroborates that the applied potential is crucial to minimize the capture of  $e_{\text{CB}}^-$  by photoholes (Jiang et al., 2003). As a result, a greater production of

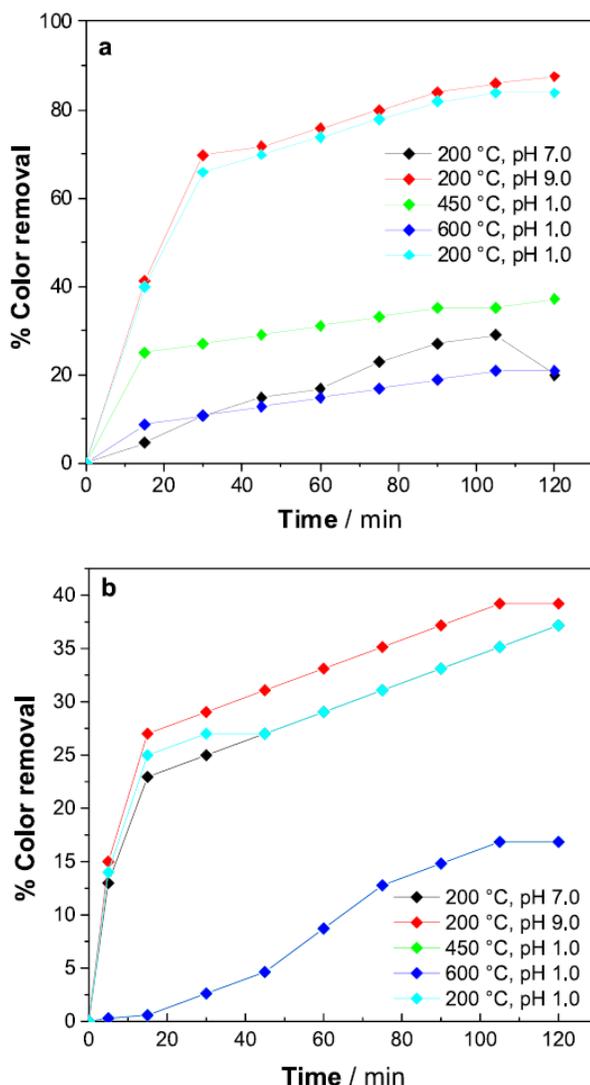


Fig. 6. Influence of solution pH and annealing temperature on the evolution of color removal with time during the PC treatment of the solution containing 0.011 mM Terasil Blue dye and 0.050 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , using the Ru(0.15 wt%)-doped  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays illuminated with: (a) UV light (11SC-1 Pen-Ray lamp) and (b) visible light (50 W halogen MR16 LED lamp). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

$\text{TiO}_2(\cdot\text{OH})$  was achieved, accounting for a more significant decolorization (Choi et al., 1994; Gaya and Abdullah, 2008).

### 3.3. Photoelectrocatalytic decolorization of dye solution: effect of thermal treatment and pH

Fig. S2 shows the transient photocurrent responses recorded by linear sweep voltammetry within the potential range between  $-0.5$  and  $+1.0$  V using the Ru(0.15 wt%)-doped  $\text{TiO}_2$  photoanode as working electrode, annealed at different temperatures after doping. The analyses were made in 0.050 M  $\text{NaSO}_4$  solutions at different pH, using UV or visible light. The curve obtained from a comparative trial in the dark is also exemplified (similar results were obtained in all the dark experiments). Clearly, pH values higher than 1.0 and

annealing temperatures higher than 200 °C led to a significant decrease of the magnitude of the current values, as compared to trials at pH 1.0 and 200 °C that showed a PP and SP regardless of the type of light. The decrease in the photocurrent magnitude as the annealing temperature was increased can be attributed to the varying presence of residual chloride or protons on the  $\text{TiO}_2$  substrate (Siviglia et al., 1983). Also, a greater residual hydration (which is related to the presence of chemically bound water in the bulk) of the Ru- $\text{TiO}_2$  lattice can be associated with the lower annealing temperatures, thereby affecting the point of zero charge (pzc) of the surface oxide because it has influence on the behavior of the whole phase and affects its acid-base properties (Parks and de Bruyn, 1962; Siviglia et al., 1983; Ardizzone et al., 1989). According to Siviglia et al. (1983), the pzc value decreases as the synthesis temperature decreases. The variation of the pzc value with the temperature of preparation was interpreted in terms of change in the cation-anion spacing in the lattice due to residual chloride, which was dependent on the temperature of decomposition of  $\text{RuCl}_3$ . Thus, it is evident that the nature of the anode surface sites depends to a large extent on the method of preparation and annealing temperature treatment (Siviglia et al., 1983). The solution pH has also a close relationship with the pzc. The anode presents surface adsorption sites that become positively charged upon proton adsorption (at  $\text{pH} < \text{pzc}$ ), or negatively charged upon proton desorption ( $\text{pH} > \text{pzc}$ ). The anode surface has no net charge at  $\text{pH} = \text{pzc}$  (Parks and de Bruyn, 1962). According to Fig. S2, the photocurrent response was highly enhanced at pH 1.0 when the anode was prepared at 200 °C, which means that the surface was positively charged. This is deduced from the fact that the anode surface was probably a mixture of  $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$ , where the former oxide (with  $\text{pzc} = 6$ ) was predominant (Subramanian et al., 1989; Sugimoto and Zhou, 2002). In contrast, the negatively charged surface appearing at pH 7.0 and pH 9.0 was less favorable to photocurrent flow in the Ru-doped  $\text{TiO}_2$  anode.

The same optimized  $\text{TiO}_2$  photocatalyst, i.e. that with 0.15 wt% Ru, was employed to decolorize the 0.011 mM dye solution by PC. The highest color removal was obtained at annealing temperature of 200 °C and pH 9.0 (close to the result at pH 1.0), either with UV (Fig. 6a) or visible (Fig. 6b) light. Using the photocatalyst annealed at that temperature, the effect of pH on the decolorization performance was as follows:  $\text{pH} 9.0 > \text{pH} 1.0 \geq \text{pH} 7.0$ . This means that in PC the adsorption of the dye molecules was enhanced as the photocatalyst surface became more negatively charged. When the solution pH was fixed to 1.0, a negative influence of rising annealing temperature was found because the decolorization decayed in the order:  $200\text{ °C} > 450\text{ °C} \geq 600\text{ °C}$ . The use of 600 °C was highly detrimental regardless of the light source, which confirms the high relevance of the surface hydration to explain the photocatalytic activity.

As can be seen in Fig. 7, the PEC treatments presented a greater effectiveness as compared to the corresponding PC assays of Fig. 6, ending in a larger decolorization at 120 min due to the minimized destruction of charge carriers (Jiang et al., 2003). Also, the effect of pH and annealing temperature was different to that commented for PC. The best conditions for decolorization, both with UV (Fig. 7a) and visible light (Fig. 7b), were 200 °C and pH 1.0, applying an  $E_{\text{bias}} = E(\text{PP}) = -0.2$  V. Note that in the trials with visible light, a more powerful lamp was employed as compared to the assays discussed in Fig. 5f, which led to a greater final decolorization (55% instead of 36%). The results with both lamps agreed perfectly with the profiles described in Fig. S2, with the maxima appearing under those conditions (i.e., PP potential). The use of  $E_{\text{bias}} = E(\text{SP}) = +0.6$  V affected negatively to the oxidation power, but still led to the second strongest PEC treatment, either with UV or visible light. This means that the annealing temperature and pH certainly were the

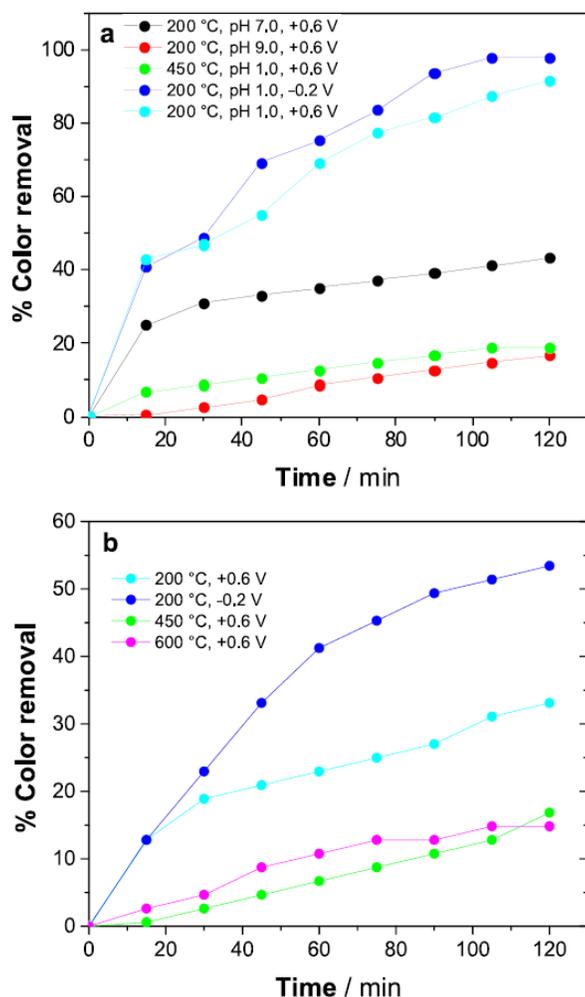


Fig. 7. (a) Influence of solution pH and annealing temperature on the evolution of color removal with time during the PEC treatment of the dye solution like that of Fig. 6. The Ru(0.15 wt%)-doped photoanodes were illuminated with UV light, at  $E_{\text{bias}} = -0.2$  or  $+0.6$  V. (b) Influence of the annealing temperature for similar trials, at pH 1.0 using visible light (50 W halogen MR16 LED lamp). All the potentials are referred to the Ag|AgCl (3 M KCl) reference electrode. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

most influential parameters. When the  $E_{\text{bias}}$  was fixed at  $E(\text{SP})$ , the following trends were observed: (i) with UV light and the samples made at 200 °C, a much lower and close percentage of color removal was attained as pH 1.0 and pH 9.0; and (ii) with visible light at pH 1.0, the worse performance was clearly found at 600 and 450 °C. These results evidence that the annealing temperature after the Ru impregnation and the pH of the dye solution played an important role in the photocatalytic activity of the Ru-doped TiO<sub>2</sub> photoanodes.

The stability and reusability have been tested by recording transient photocurrent responses using the Ru(0.15 wt%)-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array photoanode under UV illumination in a 0.050 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at pH 1.0, as shown in Fig. S3. The photocurrent values were recorded at 0 h (fresh electrode) and at different times of use from 0 to 28 h (considering PEC trials with a duration of 2 h each). The main change is observed in the peak

photocurrent value, which decreased as the photoanode was successively re-used in PEC. Since the percentage of color removal at 120 min employing  $E_{\text{bias}} = -0.2$  V decreased from 98% after a single use (i.e., 2 h) to ~80% after fourteen uses (i.e., 28 h), it was concluded that the photoanode should be discarded after five cycles of 120 min.

#### 4. Conclusions

It has been shown that Terasil Blue dye can be gradually oxidized by PC and PEC with Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as photoanodes upon irradiation with UV or visible light. The effect of the Ru content (0.005–0.15 wt%) and annealing temperature (200–650 °C) employed to synthesize the photocatalysts, as well as of the solution pH (1.0–9.0) and  $E_{\text{bias}}$  fixed in PEC on the color removal was investigated in detail. The optimum decolorization was achieved in PEC treatment with the Ru(0.15 wt%, 200 °C)-doped TiO<sub>2</sub> photoanode at  $E_{\text{bias}} = -0.2$  V using UV light, attaining a 98% color removal at 120 min for a 0.011 mM dye solution at pH 1.0. This is accounted for by the positive influence of the applied  $E_{\text{bias}}$ , which reduced the recombination rate of the photoinduced  $e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$  pairs, eventually yielding a larger amount of adsorbed  $\bullet\text{OH}$  as compared to PC process. The surface analyses of the synthesized photoanodes revealed the predominance of the anatase phase, with a minor presence of rutile. A smaller nanotube diameter was observed as the Ru content was increased. The Ru doping caused a red-shift, with the  $E_{\text{gap}}$  decreasing from 3.06 to less than 3.0 eV depending on the Ru content. The visible-light photoactivity promoted upon Ru doping opens the door to the use of the synthesized photoanodes in solar PEC, since sunlight acts as a source of combined UV/Vis radiation.

#### CRediT

**P. García-Ramírez:** Funding acquisition, Investigation; **Erik Ramírez-Morales:** Investigation, Validation; **J.C. Solís Cortazar:** Validation; **I. Sirés:** Writing-original draft, Writing-review & editing; **S. Silva-Martínez:** Conceptualization, Funding acquisition, Supervision, Writing-original draft, Writing-review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

P. García-Ramírez is grateful to the National Council for Science and Technology (CONACYT, Mexico) for the PhD scholarship granted. The authors also thank the funding from projects CTQ2016-78616-R (AEI/FEDER, EU) and PID2019-109291RB-I00 (AEI, Spain).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128925>.

#### References

- Anandan, S., Ponnusamy, V.K., Ashokkumar, M., 2020. A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment. *Ultrason. Sonochem.* 67, 105130.
- Ardizzone, S., Daggetti, A., Franceschi, L., Trasatti, S., 1989. The point of zero charge of hydrous RuO<sub>2</sub>. *Colloid. Surface.* 35, 85–96.
- Arsov, L.D., Kormann, C., Plieth, W., 1991. Electrochemical synthesis and *in situ*

- Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide. *J. Raman Spectrosc.* 22, 573–575.
- Basavarajappa, P.S., Patil, S.B., Ganganagappa, N., Reddy, K.R., Raghun, A.V., Reddy, Ch.V., 2020. Recent progress in metal-doped TiO<sub>2</sub>, non-metal doped/codoped TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 45, 7764–7778.
- Bessegato, G.G., Guaraldo, T.T., de Brito, J.F., Brugnera, M.F., Zanoni, M.V.B., 2015. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications. *Electrocatalysis* 6, 415–441.
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B: Environ.* 166–167, 603–643.
- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631.
- Chahmana, N., Matrkova, M., Zerroual, L., Pavlov, D., 2009. Influence of some metal ions on the structure and properties of doped  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. *J. Power Sources* 191, 51–57.
- Changanaqui, K., Brillas, E., Alarcón, H., Sirés, I., 2020. ZnO/TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>Se nanostructures as photoelectrocatalysts for the degradation of oxytetracycline in water. *Electrochim. Acta* 331, 135194.
- Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., Huo, S., Cheng, P., Peng, P., Zhang, R., Wang, L., Liu, H., Liu, Y., Ruan, R., 2020. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. *J. Clean. Prod.* 268, 121725.
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M.R., 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 98, 13669–13679.
- Choo, G., Wang, W., Cho, H.-S., Kim, K., Park, K., Oh, J.-E., 2020. Legacy and emerging persistent organic pollutants in the freshwater system: relative distribution, contamination trends, and bioaccumulation. *Environ. Int.* 135, 105377.
- Clematis, D., Cerisola, G., Panizza, M., 2017. Electrochemical oxidation of a synthetic dye using a BDD anode with a solid polymer electrolyte. *Electrochem. Commun.* 75, 21–24.
- Cornejo, O., Murrieta, M.F., Castañeda, L.F., Nava, J.L., 2020. Characterization of the reaction environment in flow reactors fitted with BDD electrodes for use in electrochemical advanced oxidation processes: a critical review. *Electrochim. Acta* 331, 135373.
- Daghrir, R., Drogui, P., Robert, D., 2012. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 238, 41–52.
- Elsalamony, R.A., Mahmoud, S.A., 2017. Preparation of nanostructured ruthenium doped titania for the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under visible light. *Arab. J. Chem.* 10, 194–205.
- Espinola-Portilla, F., Navarro-Mendoza, R., Gutiérrez-Granados, S., Morales-Muñoz, U., Brillas-Coso, E., Peralta-Hernández, J.M., 2017. A simple process for the deposition of TiO<sub>2</sub> onto BDD by electrophoresis and its application to the photoelectrocatalysis of Acid Blue 80 dye. *J. Electroanal. Chem.* 802, 57–63.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9, 1–12.
- Georgieva, J., Valova, E., Armanov, S., Philippidis, N., Poulos, I., Sotiropoulos, S., 2012. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: a short review with emphasis to TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photoanodes. *J. Hazard Mater.* 211–212, 30–46.
- González, A.S., Solís-Cortazar, J.C., Pineda-Arellano, C.A., Ramírez-Morales, E., de los Monteros, A.E., Silva-Martínez, S., 2019. Synthesis of ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for the photocatalytic degradation of Terasil Blue dye. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 5211–5219.
- Hernández, R., Olvera-Rodríguez, I., Guzmán, C., Medel, A., Escobar-Alarcón, L., Brillas, E., Sirés, I., Esquivel, K., 2018. Microwave-assisted sol-gel synthesis of an Au-TiO<sub>2</sub> photoanode for the advanced oxidation of paracetamol as model pharmaceutical pollutant. *Electrochem. Commun.* 96, 42–46.
- Ismael, M., 2019. Highly effective ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *New J. Chem.* 43, 9596–9605.
- Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S., John, R., 2003. Characterization of photoelectrocatalytic processes at nanoporous TiO<sub>2</sub> film electrodes: photocatalytic oxidation of glucose. *J. Phys. Chem. B* 107, 12774–12780.
- Kanan, S., Moyet, M.A., Arthur, R.B., Patterson, H.H., 2020. Recent advances on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 62, 1–65.
- Lanzalaco, S., Sirés, I., Galia, A., Sabatino, M.A., Dispenza, C., Scialdone, O., 2018. Facile crosslinking of poly(vinylpyrrolidone) by electro-oxidation with IrO<sub>2</sub>-based anode under potentiostatic conditions. *J. Appl. Electrochem.* 48, 1343–1352.
- Li, H., Zha, S., Zhao, Z.-J., Tian, H., Chen, S., Gong, Z., Cai, W., Wang, Y., Cui, Y., Zeng, L., Mu, R., Gong, J., 2018. The nature of loading-dependent reaction barriers over mixed RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *ACS Catal.* 8, 5526–5532.
- López, R., Gómez, R., 2012. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 61, 1–7.
- Ma, H.L., Yang, J.Y., Dai, Y., Zhang, Y.B., Lu, B., Ma, G.H., 2007. Raman study of phase transformation of TiO<sub>2</sub> rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Appl. Surf. Sci.* 253, 7497–7500.
- Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2015. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chem. Rev.* 115, 13362–13407.
- Nair, R.G., Mazumdar, S., Modak, B., Bapat, R., Ayyub, P., Bhattacharyya, K., 2017. The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO<sub>2</sub>: a Mechanistic approach. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 345, 36–53.
- Nguyen-Phan, T.D., Luo, S., Vovchok, D., Llorca, J., Sallis, S., Kattel, S., Xu, W., Piper, L.F.J., Polyansky, D.E., Senanayake, S.D., Stacchiola, D.J., Rodríguez, J.A., 2016. Three-dimensional ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> sea urchins for enhanced visible-light-responsive H<sub>2</sub> production. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 15972–15979.
- Oriol, R., Sirés, I., Brillas, E., De Andrade, A.R., 2019. A hybrid photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton treatment of Indigo Carmine in acidic aqueous solution using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as photoanode. *J. Electroanal. Chem.* 847, 113088.
- Ohno, T., Tanigawa, F., Fujihara, K., Izumi, S., Matsumura, M., 1999. Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 127, 107–110.
- Oturan, M.A., Aaron, J.J., 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577–2641.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569.
- Parks, G.A., de Bruyn, P.L., 1962. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* 66, 967–973.
- Peleyeju, M.G., Arotiba, O.A., 2018. Recent trend in visible-light photoelectrocatalytic systems for degradation of organic contaminants in water/wastewater. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4, 1389–1411.
- Secundino-Sánchez, O., Díaz-Reyes, J., Sánchez-Ramírez, J.F., Martínez-Juárez, J., 2019. Stimulation of the photoluminescent properties of electrospinning TiO<sub>2</sub> nanofibres induced by structural modifications resulting from annealing at high temperatures. *J. Lumin.* 215, 116700.
- Senthilnathan, M., Ho, D.P., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Shon, H.K., 2010. Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase. *Separ. Purif. Technol.* 75, 415–419.
- Shin, S., Kim, K., Choi, J., 2013. Fabrication of ruthenium-doped TiO<sub>2</sub> electrodes by one-step anodization for electrolysis applications. *Electrochem. Commun.* 36, 88–91.
- Siviglia, P., Daggetti, A., Trasatti, S., 1983. Influence of the preparation temperature of ruthenium dioxide on its point of zero charge. *Colloid. Surface.* 7, 15–27.
- So, S., Lee, K., Schmuki, P., 2012. Ru-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes: improved performance in dye-sensitized solar cells. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* 6, 169–171.
- Subramanian, S., Schwarz, J.A., Hejase, Z., 1989. The temperature dependence of the point of zero charge of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and physical mixtures. *J. Catal.* 117, 512–518.
- Sugimoto, T., Zhou, X., 2002. Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the gel-sol method: 2. Adsorption of OH<sup>-</sup> ions to Ti(OH)<sub>4</sub> gel and TiO<sub>2</sub> particles. *J. Colloid Interface Sci.* 252, 347–353.
- Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, 2015. Effect of anions on electrochemical degradation of azo dye Carmoisine (Acid Red 14) using a BDD anode and air-diffusion cathode. *Separ. Purif. Technol.* 140, 43–52.
- Vasconcelos, V.M., Ponce-de-León, C., Nava, J.L., Lanza, M.R.V., 2016. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation–electro-Fenton in a filter-press flow cell. *J. Electroanal. Chem.* 765, 179–187.
- Viswanathamurthi, P., Bhattarai, N., Kim, C.K., Kim, H.Y., Lee, D.R., 2004. Ruthenium doped TiO<sub>2</sub> fibers by electrospinning. *Inorg. Chem. Commun.* 7, 679–682.
- Wang, Z., Liu, B., Xie, Z., Li, Y., Shen, Z.-Y., 2016. Preparation and photocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanotube arrays. *Ceram. Int.* 42, 13664–13669.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M., Yao, X., 2013. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: the case of TiO<sub>2</sub>. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern.* 23, 402–407.
- Zhang, Y., Xiong, X., Han, Y., Zhang, X., Shen, F., Deng, S., Xiao, H., Yang, X., Yang, G., Peng, H., 2012. Photoelectrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO<sub>2</sub> film electrodes: an overview. *Chemosphere* 88, 145–154.
- Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Zhu, J., Zhu, G., He, H., 2019. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. *Appl. Catal. B: Environ.* 255, 117739.

