



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

PREPARACIÓN DE CERÁMICAS NANOESTRUCTURADAS BIDIMENSIONALES PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TINTES CONTAMINANTES

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN
QUÍMICA
MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

DANIELA PAZ BALBONTIN CAMPOMANES

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

PROFESOR CO-GUÍA:
ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
MAIBELIN ROSALES VERA

Este trabajo ha sido financiado por ANID a través del programa Fondecyt N°
1231474

SANTIAGO DE CHILE
2024

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL Y GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN QUÍMICA Y MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA
POR: Daniela Paz Balbontin Campomanes
FECHA: 2024
PROFESOR GUÍA: Rodrigo Espinoza González

PREPARACIÓN DE CERÁMICAS NANOESTRUCTURADAS BIDIMENSIONALES PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TINTES CONTAMINANTES

Hoy en día, el tratamiento y eliminación de contaminantes en el agua supone un trabajo de alto interés, en función de la progresiva disminución del agua potable disponible a causa de factores domésticos e industriales. En particular, la emisión de tintes utilizados en las industrias textil, cosmética, alimenticia, entre otras, compone uno de los contaminantes más presentes en el agua, para lo cual se han estudiado durante los últimos años tratamientos que permitan su remoción sin consecuencias negativas para el medio ambiente ni la salud humana.

Entre estos métodos destaca la fotocatalisis, debido a que permite una alta degradación de contaminantes en condiciones de temperatura y presión ambiente, usando luz solar o ultravioleta como fuente de irradiación; en consecuencia, se posiciona como una tecnología con alta eficiencia y bajo costo. Para esto, un desafío es la búsqueda de materiales que frente a la exposición a luz permitan una remoción eficaz y segura de diversos tintes presentes en el agua.

Los MXenes son nanomateriales bidimensionales compuestos por carburos y nitruros de metales de transición, enlazados a grupos funcionales orgánicos. Debido a su estructura laminar que le aporta una alta área superficial, conductividad eléctrica, estabilidad térmica y estructural, se posiciona como un material prometedor el desarrollo de partículas en el área de fotocatalisis.

En este estudio se fabricaron MXenes como materiales bidimensionales de $Ti_3C_2T_x$ a partir de precursores en fase MAX compuestos por carburos y nitruros metálicos, usando la técnica de grabado químico. Tras la obtención de estos materiales, se desarrolló un proceso de oxidación solvotermal utilizando isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$) con el fin de obtener dióxido de titanio (TiO_2) sobre las estructuras bidimensionales, para evaluar sus capacidades en la degradación del tinte naranja de metilo bajo la exposición a luz ultravioleta.

El análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM) mostró la formación de compuestos laminares conformados por titanio, carbono y oxígeno; mientras que la Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X indicaron la formación de TiO_2 en forma anatasa.

Tras la realización de pruebas, se observó una remoción favorable para las muestras de $Ti_3C_2T_x$ sin oxidar, no obstante, se encuentra casi totalmente determinada por la adsorción física; en contraste, la muestra con TiO_2 evidencia mayor degradación, donde la conformación de anatasa resulta fundamental en el aumento de la actividad fotocatalítica. Las muestras de MXene con TiO_2 y pocas láminas presentaron un rendimiento cercano al 99%, lo cual demuestra la alta efectividad que presentan las láminas de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ para la remoción de tintes contaminantes.

Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo a mis padres, por todo su cariño y paciencia, por acompañarme y quererme de forma incondicional todos estos años y creer en mí más que nadie. A mis hermanas (las hermanonas), por estar en las buenas, malas y feas dándome risas y regalones. A mi abuela por todo el cariño que me da siempre. A mis tías, tíos y primos por apoyarme y estar ahí en cada momento.

Agradezco también al profesor Rodrigo Espinoza, por confiar en mí y darme las herramientas para poder llevar a cabo este proceso. A las chicas del LabMAM quienes me han ayudado y escuchado en el laboratorio; además, quisiera agradecer a Xime Castillo, quien fue la primera en acompañarme en el laboratorio. A Carolina, por estar siempre dispuesta a ver mis muestras y resolver cualquier problema que podía surgir. A Gloria y Camila, por todos esos momentos en el laboratorio docente y por animarme a seguir. A Gina y Celinda, por toda su disposición a ayudar en lo que se necesitara.

Gracias al profesor Francisco Gracia y todas las personas del Laboratorio de Catálisis por permitirme probar mis materiales, sobre todo a Adriana Blanco por acompañarme en cada prueba y estar siempre dispuesta a explicarme lo que no entendía. A Maibelin Rosales, quien fue fundamental para poder medir radicales, muchas gracias por estar dispuesta a responder mis dudas incluso desde otro lado del mundo.

A las profesoras Mónica Soler y Melanie Colet, por darme la oportunidad de desarrollarme en el área de la docencia durante estos años. También, a quienes han sido estudiantes y compañeros en los cuerpos docentes por ser parte fundamental en mi formación en esta área. A los trabajadores de VACODA: George, Mati y Jose, por el apoyo y la paciencia en cada proyecto.

Infinitas gracias a Vale Brain, por estar siempre desde 1er año (ya van 10 años!!). A mis amigas Flo y Vane, por llenar mi estancia en el DIQBM de risas y cariño. A mis compañeritos Paz, Javi, Diego, Gera, Dino, Jorge, Floopy y Ángela, por convertirse en esa familia que no sabía que encontraría en la carrera. Al Dieguito Bravo por tantos momentos compartidos, desde clases auxiliares hasta pizzas y tecitos. A mi pana Samuel, por ser un tremendo compañero y amigo, y por todos esos momentos de discusión política y pisolos.

A las chiquillas y chiquillos de la academia GoPole, sobre todo a Maca y Abel: gracias por construir un lugar tan maravilloso, que se ha convertido en mi lugar feliz estos últimos dos años.

A todas las personas y compañeros que conocí a través de organizaciones estudiantiles, entre centros de estudiantes, colectivos y comités. Gracias por creer en la organización popular como el camino para transformar la sociedad.

Agradecer a mi gata Mecha, porque a pesar de que suene ridículo, llegó a mi vida en el peor momento y resultó fundamental para sanar mi corazoncito.

Finalmente, solo queda agradecer a la vida por darme fuerza y resiliencia para volverme la persona que hoy en día soy.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo General	4
2.2. Objetivos Específicos.....	4
3. Marco Teórico	5
3.1. Catálisis y Fotocatálisis.....	5
3.1.1. Mecanismo de reacción en fotocatalisis	6
3.1.2. Cálculo de brecha de banda prohibida: metodología gráfica de Tauc y teoría de Kubelka-Munk.....	9
3.1.3. Requerimientos de Fotocatalizador	9
3.2. Tinte contaminante modelo	10
3.3. MXenes	10
3.3.1. Ruta de Síntesis de MXenes	11
3.3.2. Funcionalización en MXenes	12
3.4. Estado del Arte: Síntesis y Aplicación de $Ti_3C_2T_x$ en degradación de tintes ..	13
3.4.1. Síntesis de $Ti_3C_2T_x$	13
3.4.2. Aplicación de $Ti_3C_2T_x$ en degradación de tintes	14
4. Metodología	17
4.1. Preparación de $Ti_3C_2T_x$ multicapas (ML- $Ti_3C_2T_x$)	17
4.2. Preparación de <i>few-layer</i> $Ti_3C_2T_x$ (FL- $Ti_3C_2T_x$)	18
4.3. Preparación de $Ti_3C_2T_x$ con TiO_2 ($TiO_2/Ti_3C_2T_x$)	19
4.4. Técnicas de Caracterización.....	20
4.4.1. Espectroscopía Raman	20
4.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)	22
4.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
4.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	27
4.4.5. Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	28
4.4.6. Espectrofotometría UV-Visible.....	29
4.4.7. Fluorimetría.....	30
4.5. Ensayos Fotocatalíticos	31

5. Resultados y Discusión	33
5.1. Caracterización de Materiales	33
5.1.1. Espectroscopía Raman	33
5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)	33
5.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)	34
5.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	36
5.1.5. Espectrofotometría UV-Visible: Cálculo de brecha de banda prohibida	38
5.1.6. Fluorimetría: cuantificación de radicales OH [•]	41
5.1.7. Análisis de Resultados: Caracterización de Materiales	41
5.2. Respuesta de los Materiales en la Degradación de naranja de metilo	42
5.2.1. Análisis de Resultados: Pruebas Fotocatalíticas	47
6. Conclusiones	49
Bibliografía	51
Anexos	60
Anexo A. Estado del Arte de Ti ₃ C ₂ T _x para degradación de tintes contaminantes	60
Anexo B. Protocolo de Funcionamiento del Espectrofluorímetro para la cuantificación de radicales OH [•]	61
Anexo C. Curva de Calibración para el Naranja de Metilo	63
Anexo D. Espectro EDS de muestra de Ti ₃ C ₂ T _x duplicada	64

Índice de Tablas

Tabla 3.1. Rutas de síntesis para la fabricación de MXenes. Elaboración propia.	12
Tabla 3.2. Valores teóricos de banda prohibida y longitud de onda junto a su ubicación en el espectro de luz. Elaboración propia.....	15
Tabla 5.1. Valores de brecha de banda prohibida obtenidos para las muestras de $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$	40
Tabla 5.2. Resultados de pruebas fotocatalíticas para distintas estructuras de $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$	42
Tabla 5.3. Resultados de pruebas fotocatalíticas para la muestra FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$	44
Tabla 5.4. Constantes cinéticas k_{app} para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo usando FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$	46
Tabla 5.5. Comparación de resultados obtenidos en degradación fotocatalítica de naranja de metilo con $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, con pruebas en literatura.	47
Tabla A.1. $Ti_3C_2T_x$ para degradación de tintes contaminantes. Elaboración propia.	60

Índice de Figuras

Figura 1.1. Algunos métodos de eliminación de tintes contaminantes [11].	2
Figura 1.2. Aplicaciones de la fotocatalisis [12].	3
Figura 3.1. Clasificación de materiales según su banda prohibida [16].	5
Figura 3.2. Captura y recombinación de portadores de carga, y transferencia de carga interfacial. Adaptado de R. Qian [18].	7
Figura 3.3. Formación de ROS soportadas en TiO_2 [19].	8
Figura 3.4. Naranja de metilo [23].	10
Figura 3.5. Tabla periódica con elementos que pueden formar MXenes [25].	10
Figura 3.6. Diagrama de Síntesis de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ usando grabado químico in situ. Adaptada de R. Bian [37].	13
Figura 3.7. Degradación de tintes orgánicos usando $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [48].	16
Figura 4.1. Pasos principales en la preparación de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Elaboración propia.	18
Figura 4.2. Pasos principales en la preparación de FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Elaboración propia.	19
Figura 4.3. Pasos principales en la preparación de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Elaboración propia.	20
Figura 4.4. Tipos de difracción cuando el haz de luz interactúa con una muestra [55].	21
Figura 4.5. Esquema de funcionamiento de Espectrómetro Raman [56].	21
Figura 4.6. Espectro de Raman esperado para Ti_3AlC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y TiO_2 [57].	22
Figura 4.7. Esquema de funcionamiento de Difractómetro de Rayos X [59].	22
Figura 4.8. Representación gráfica de la Ley de Bragg [60].	23
Figura 4.9. a) Patrones de difracción de rayos X para Ti_3AlC_2 y $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sintetizado con HCl y LiF a distintas temperaturas de grabado. b) Relación Aluminio/Titanio en la síntesis de MXene a distintas temperaturas [63].	23
Figura 4.10. Patrón de difracción esperado para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [42].	24
Figura 4.11. Esquema de funcionamiento de Microscopio Electrónico de Barrido [66].	25
Figura 4.12. Imágenes SEM referenciales para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, en función de la técnica de síntesis utilizada	25
Figura 4.13. Imágenes SEM esperadas para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en función del número de láminas[68].	26
Figura 4.14. Imagen SEM esperada para $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [42].	26
Figura 4.15. Esquema de funcionamiento de Microscopio Electrónico de Transmisión [66].	27
Figura 4.16. Imágenes TEM esperadas para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en función del número de láminas [71].	28

Figura 4.17. Imágenes TEM esperadas para $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [42].	28
Figura 4.18. Espectro esperado para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [73].	29
Figura 4.19. Transición electrónica a un nivel de energía superior por exposición a luz UV-Vis [74].	29
Figura 4.20. Esquema de funcionamiento de Espectrofotómetro UV-Visible [74].	30
Figura 4.21. Funcionamiento de un espectrofluorímetro [76].	31
Figura 5.1. Resultados de Espectroscopía Raman para $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	33
Figura 5.2. Patrón de difracción de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	34
Figura 5.3. Resultado SEM y EDS de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	35
Figura 5.4. Resultado SEM y EDS de FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	35
Figura 5.5. Resultado SEM de ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	36
Figura 5.6. Resultado SEM de FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	36
Figura 5.7. Resultados TEM y EDS de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	37
Figura 5.8. Resultados TEM y EDS de FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	37
Figura 5.9. Resultados TEM y EDS de ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	37
Figura 5.10. Resultados TEM y EDS de FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	38
Figura 5.11. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	38
Figura 5.12. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	39
Figura 5.13. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	39
Figura 5.14. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	40
Figura 5.15. Concentración de radicales hidroxilo producidos por muestras de FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ mediante la irradiación con luz UV.	41
Figura 5.16. Resultado comparativo de pruebas fotocatalíticas para distintas estructuras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	42
Figura 5.17. Prueba de degradación de naranja de metilo 20 mg/L, usando distintas dosis de FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	43
Figura 5.18. Prueba de degradación de naranja de metilo 10 mg/L, usando distintas dosis de FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	44
Figura 5.19. Espectro UV-Visible y soluciones obtenidas a distintos tiempos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo 20 mg/L, con dosis 1 g/L.	45
Figura 5.20. Espectro UV-Visible y soluciones obtenidas a distintos tiempos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo 10 mg/L, con dosis 1 g/L.	45
Figura 5.21. Ajuste cinético lineal de la degradación de naranja de metilo 10 mg/L utilizando FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.	46
Figura C.1. Curva de Calibración naranja de metilo.	63

1. Introducción

La contaminación del agua es hoy en día un problema a nivel mundial. La descarga de desechos domésticos y agrícolas, la industrialización y descarga de residuos por parte de las industrias, el aumento de la población, el excesivo uso de pesticidas y fertilizantes y la constante urbanización han llevado a una notoria disminución en el agua limpia disponible [1][2]. Actualmente, cerca de un 80% de la población mundial se ve enfrentada a problemas en el consumo de agua potable, y un 3,1% de muertes en la población están relacionadas con la baja calidad del agua, poca sanitización e higiene inadecuada [3][4].

La emisión de tintes contaminantes aporta entre 17 y 20% de la contaminación a nivel global [5], siendo de los contaminantes más presentes en el agua. Los tintes tienen un rol fundamental en las industrias textil, cosmética, alimenticia, del papel, entre otras, consumiéndose cerca de 10 mil toneladas anuales en todo el mundo [6]. Su producción utiliza entre 120 y 180 L de agua por cada kilogramo de tela, y cerca de un 15 % de los tintes son mezclados en residuos textiles al agua para su descarte [7]. Varios de estos tintes son potencialmente peligrosos para organismos vivos debido a su toxicidad y carácter cancerígeno y mutagénico [8][9]. Por otro lado, el color de los tintes no sólo altera la tonalidad de las aguas, sino que también impide la difusión de la luz afectando la fotosíntesis y el desarrollo de flora subacuática y del fitoplancton. Esto produce una disminución en el nivel de oxígeno disuelto, alterando el desarrollo de la vida en su conjunto en cursos de agua y ambientes marinos [10].

Cabe indicar que, al ser altamente solubles en agua, resulta difícil remover tintes contaminantes a través de métodos tradicionales, además que la remoción de tintes sin un tratamiento adecuado puede resultar dañino para el medio ambiente y la salud humana [10]. En esta línea, se han estudiado diversos métodos de tratamiento físico, químico y biológicos para la eliminación de tintes, los que se resumen en la Figura 1.1. Los métodos biológicos no han sido eficaces por la naturaleza de los tintes y la alta salinidad del agua, mientras que los métodos físicos tradicionales como la adsorción o la ósmosis inversa, a pesar de tener altos porcentajes de remoción, transfieren los contaminantes del agua a otra especie, produciendo contaminación secundaria que requiere tratamientos adicionales y por lo tanto genera mayores costos [4].

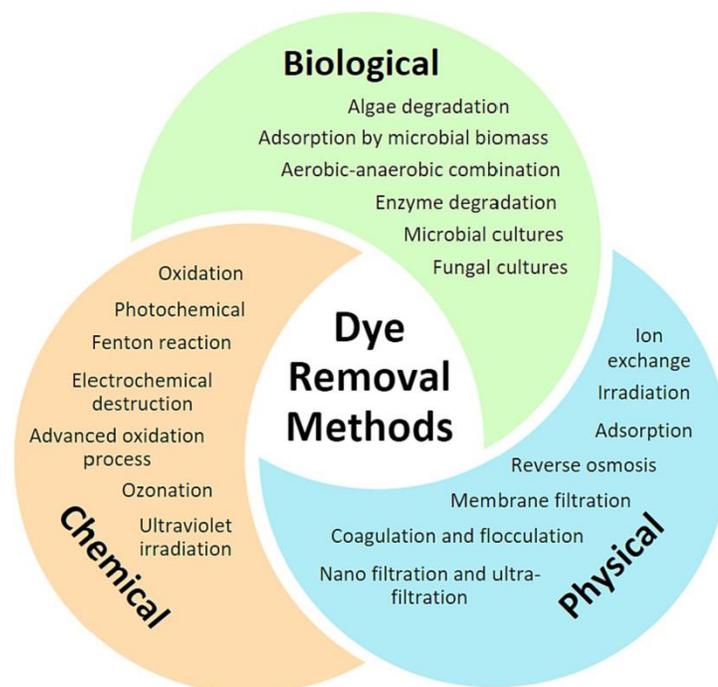


Figura 1.1. Algunos métodos de eliminación de tintes contaminantes [11].

Una forma de clasificar los tintes utilizados de forma industrial es a partir de su estructura química, es decir, los elementos que lo componen y los enlaces que forman entre sí. Algunos ejemplos son los tintes azo, antraquinona, indigoide, xanteno, ftalocianina, nitro y nitroso, y triarilmetano. De estos, los tintes denominados tipo azo (que contienen uno o más enlaces $-N = N -$) componen el 50% de los utilizados a nivel industrial [9].

Un método altamente estudiado durante los últimos años es la fotocatalisis, debido a su alta eficiencia y bajo costo, lo cual la posiciona como una tecnología promisoría para las áreas que se presentan en la Figura 1.2: aplicaciones estructurales, oxidación y reducción, revestimientos fotocatalíticos, tratamientos en el campo de la salud y aplicaciones medioambientales; en esta última área destacan la producción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua, y el tratamiento de contaminantes en el aire y agua.

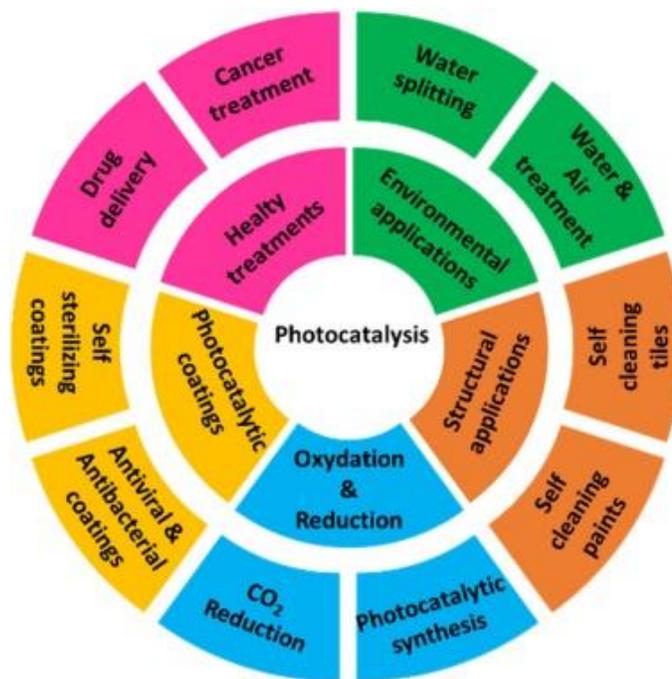


Figura 1.2. Aplicaciones de la fotocatalisis [12].

La fotocatalisis permite una alta degradación de los contaminantes en condiciones de temperatura y presión ambiente, usando la luz solar o ultravioleta como fuente de irradiación [4]. En este contexto, un desafío actual es la búsqueda de materiales que, frente a la exposición a luz en el espectro ultravioleta (es decir, menores a 400 nm [13]), permitan una remoción eficaz y segura de diversos tintes presentes en el agua, produciendo compuestos químicos tales como H₂O y CO₂.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar la influencia de los parámetros de síntesis en la fabricación de materiales en dos dimensiones ($Ti_3C_2T_x$ MXenes), y sus efectos para la degradación de tintes tóxicos mediante fotocatalisis.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar partículas bidimensionales de $Ti_3C_2T_x$ MXenes, en base al precursor Ti_3AlC_2 , analizando la influencia de los parámetros de síntesis sobre la microestructura obtenida.
- ✓ Funcionalizar $Ti_3C_2T_x$ con dióxido de titanio (TiO_2), a través de la técnica de oxidación en solución.
- ✓ Estudiar las propiedades de los MXenes y nanomateriales derivados, y sus efectos en la degradación de tintes tóxicos bajo exposición de luz ultravioleta.

3. Marco Teórico

3.1. Catálisis y Fotocatálisis

La catálisis es el proceso de “*aceleración de un proceso químico por la presencia de un material externo, el cual no es consumido*”, según lo definido por el premio Nobel de Química Wilhelm Ostwald en 1894 [14]. De esta forma, un catalizador tiene la capacidad de interactuar con los reactivos disminuyendo la energía de activación de una reacción, es decir, la energía requerida para que la reacción ocurra [15].

La fotocatalisis corresponde a un proceso en el cual un material semiconductor actúa como catalizador al modificar la velocidad de una reacción al exponerse a la luz.

La fotocatalisis se puede clasificar en dos tipos: fotocatalisis homogénea, en la cual tanto el fotocatalizador como los reactivos se encuentran en una misma fase; y fotocatalisis heterogénea, en la que el fotocatalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos [4].

El proceso de la fotocatalisis se basa en la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción de un material, la cual se denomina energía de transición de la banda prohibida o *band gap*. Tal como se aprecia en la Figura 3.1, los materiales se clasifican en conductor, cuando no hay separación entre la banda de valencia y la de conducción; semiconductor cuando la brecha de energía alcanza un valor de hasta 3 eV; y en aislante cuando la brecha de energía tiene valores superiores a 3 eV [16].

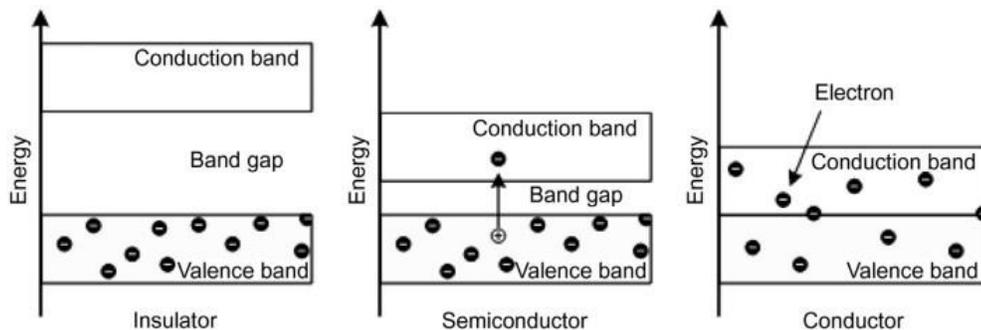


Figura 3.1. Clasificación de materiales según su banda prohibida [16].

El rango de banda prohibida en los semiconductores permite que, al exponer el material a la luz, la energía del fotón emitido facilita transiciones de electrones en el material, habilitando huecos electrónicos que permiten la interacción con los reactivos [16].

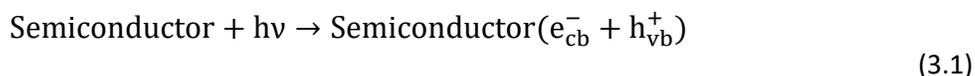
La fotocatalisis para la degradación de contaminantes presenta diversas ventajas [4]:

- Permite la utilización de energías renovables y de bajo consumo.
- Genera productos inocuos y no contaminantes.
- Es eficaz con diversos compuestos tóxicos y en distintas fases.
- Es una técnica de bajo costo con respecto a otros métodos de remoción de contaminantes.
- No requiere condiciones altas de temperatura y presión. Además, presenta bajos tiempos de reacción y se requiere una baja cantidad de fotocatalizador.

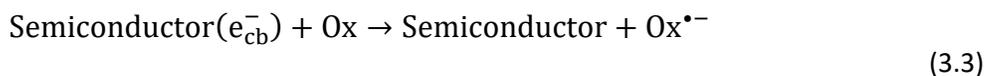
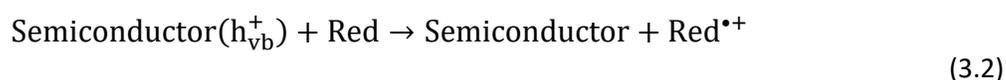
3.1.1. Mecanismo de reacción en fotocatalisis

El mecanismo de fotocatalisis corresponde a un Proceso de Oxidación Avanzado (AOP) [17], el que se explica según los pasos a continuación [4][18]:

- **Formación del portador de carga:** Al exponer la superficie del fotocatalizador a la luz y si la energía de la radiación incidente es igual o mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor, los electrones de la banda de valencia se excitan y saltan a la banda de conducción (e_{cb}^-), dejando un hueco positivo en la banda de valencia (h_{vb}^+). Las especies generadas de este proceso se denominan portadores de carga.

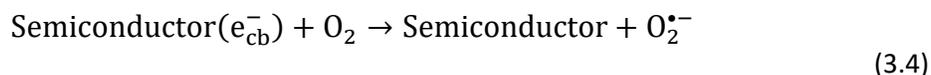


- Al formarse los portadores de carga, pueden ocurrir tres procesos a nivel local:
 - **Captura de portador de carga:** el par electrón-hueco es atrapado en una trampa superficial del material semiconductor: en el caso del electrón, esta se encuentra bajo la banda de conducción, mientras que el hueco es atrapado en una trampa sobre la banda de valencia.
 - **Recombinación de portador de carga:** las especies obtenidas de la captura del portador se pueden recombinar reaccionando con un hueco de la banda de valencia o un electrón de la banda de conducción, generándose pequeñas cantidades de energía en forma de luz o calor.
 - **Transferencia de carga interfacial:** en paralelo, las especies que no son recombinadas generan reacciones REDOX: las que captaron un hueco anteriormente reaccionan con un agente reductor, mientras que las que habían captado un electrón reaccionan con un agente oxidante. En ambos casos, se generan como productos radicales denominados Especies Reactivas de Oxígeno (ROS), los cuales atacan el tinte degradándolo.

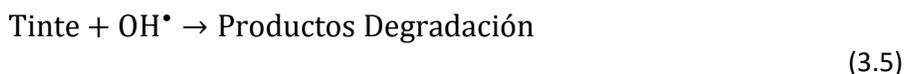


Las Especies Reactivas de Oxígeno que más destacan para el proceso de fotocatalisis, y que por lo tanto se espera generar en las reacciones REDOX, son los radicales hidroxilo (OH^*), los que se encuentran soportados en el semiconductor actuando como agentes oxidantes fuertes. Estas destacan debido a que degradan compuestos que no se oxidan por agentes oxidantes convencionales. Los radicales hidroxilo tienen naturaleza no selectiva, reaccionando con una gran cantidad de contaminantes con valores de constantes cinéticas que fluctúan entre 10^6 y $10^9 \frac{\text{M}}{\text{s}}$ [4].

El oxígeno disuelto actúa como agente oxidante, formando iones superóxidos (O_2^{*-}) soportados en el material semiconductor, los que inducen las reacciones de degradación. Los radicales superóxidos posteriormente reaccionan formando radicales hidropéroxilo (HO_2^*) y posteriormente peróxido de hidrógeno (H_2O_2).



- Las reacciones de oxidación y reducción generadas entre los radicales hidróxilo y los compuestos orgánicos presentes en el agua producen intermediarios biodegradables, los que a su vez reaccionan en un proceso denominado mineralización, donde se produce agua, dióxido de carbono (CO₂) y iones inorgánicos.



La eficiencia fotocatalítica de un material está determinada por la competencia entre la captura y recombinación de los portadores de carga; y de la competencia entre la transferencia de carga interfacial y la recombinación de carga [18]. La Figura 3.2 presenta de manera gráfica los procesos descritos anteriormente.

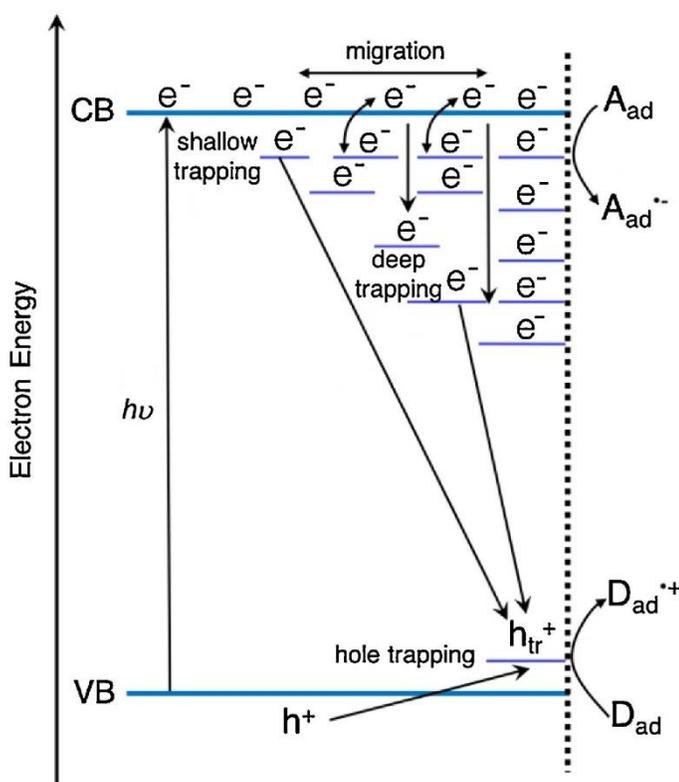
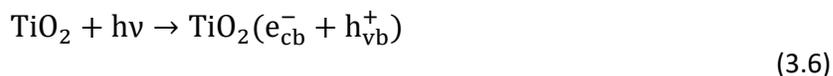


Figura 3.2. Captura y recombinación de portadores de carga, y transferencia de carga interfacial. Adaptado de R. Qian [18].

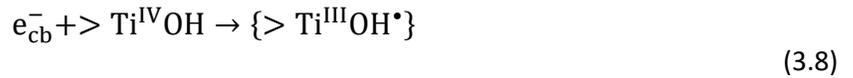
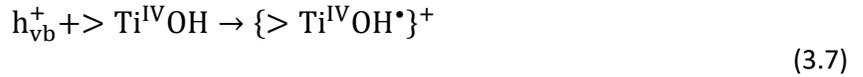
3.1.1.1. Mecanismo de reacción de TiO₂ en fotocatalisis

El mecanismo de reacción de la degradación de tintes usando TiO₂ como semiconductor se puede describir mediante las siguientes reacciones [18][19]:

- Formación del portador de carga:

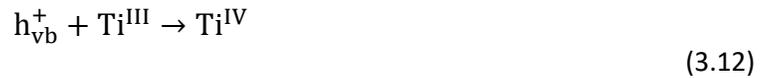
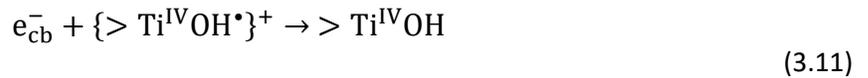
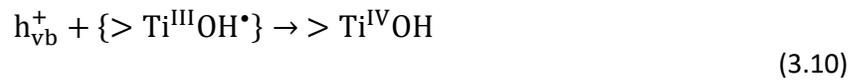


- Captura portador de carga:

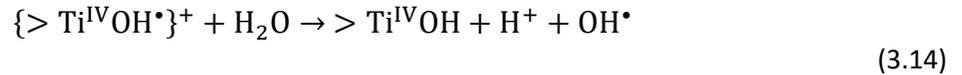
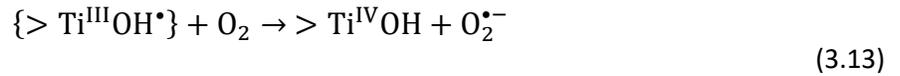


Donde $> Ti^{IV}OH$ representa la funcionalización superficial de TiO_2 , $\{> Ti^{IV}OH^*\}^+$ es el hueco superficial atrapado en la banda de valencia, y $\{> Ti^{III}OH^*\}$ corresponde al electrón superficial atrapado en la banda de conducción. Cabe indicar que la reacción indicada en la Ecuación (3.8) presenta la captura superficial de un electrón, mientras que la Ecuación (3.9) muestra la captura de un electrón en el *bulk* del semiconductor.

- Recombinación del portador de carga:



- Transferencia de carga interfacial y formación de Especies Reactivas de Oxígeno:



Cabe indicar que en las reacciones (3.13) y (3.14) las Especies Reactivas de Oxígeno se encuentran soportadas en la superficie del TiO_2 , lo cual se observa en la Figura 3.3. En este sentido, la formación de los radicales hidropéroxilo se realiza con el ion superóxido soportado en el semiconductor ($> Ti^{IV}O_2^{\bullet-}$).

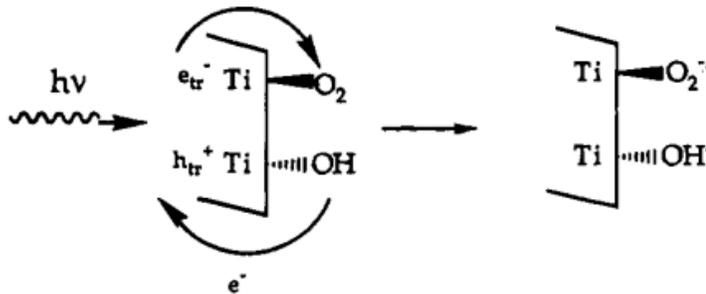
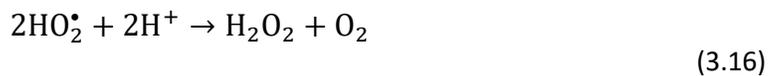
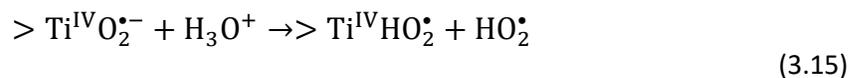


Figura 3.3. Formación de ROS soportadas en TiO_2 [19].



3.1.2. Cálculo de brecha de banda prohibida: metodología gráfica de Tauc y teoría de Kubelka-Munk

El cálculo la brecha de banda prohibida de un material resulta fundamental para analizar las propiedades eléctricas que este pueda presentar. En particular, el método de Tauc permite relacionar la energía de banda prohibida de una muestra con su coeficiente de absorción molar (α), para lo cual se requieren únicamente sus valores de absorbancia UV-Vis; por esto resulta más sencillo de aplicar en contraste con otros métodos [20].

Según el método de Tauc, el coeficiente de absorción molar se puede expresar según la Ecuación (3.17):

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3.17)$$

Donde h es la constante de Planck ($4,136 \cdot 10^{-15}$ eV · s), ν corresponde a la frecuencia en s^{-1} , B es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha de banda prohibida en eV y γ indica el tipo de transición electrónica, en función de la posición de la banda de conducción con respecto a la banda de valencia (directa o indirecta) y reglas de selección de la transición (permitida o prohibida) [21]:

- $1/2$: Directa permitida
- 2: Indirecta permitida
- $3/2$: Directa prohibida
- 3: Indirecta prohibida

A partir del trabajo presentado por P. Kubelka y F. Munk, es posible corregir el coeficiente de absorción aplicando la función Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) [22]:

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (3.18)$$

Donde R_∞ corresponde a la reflectancia de la muestra, mientras que K y S son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente.

A partir de esta corrección se obtiene:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (3.19)$$

En base al gráfico $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma}$ vs $h\nu$, es posible identificar la región en la que se produce un cambio de pendiente, donde se observa un aumento de la absorción característico de materiales semiconductores. La intersección en el eje x del ajuste lineal de esta zona corresponde al valor aproximado de la brecha de banda [22].

3.1.3. Requerimientos de Fotocatalizador

Un fotocatalizador eficaz requiere [4]:

- Ser fotoactivo (es decir, generar un par hueco - electrón al estar expuesto a la luz).
- Poder usarse en exposición a luz visible y/o ultravioleta
- Ser biológica y químicamente inerte
- Ser estable
- Ser conveniente económicamente
- No ser tóxico

3.2. Tinte contaminante modelo

El tinte contaminante a utilizar en el presente trabajo, el naranja de metilo, es un compuesto de fórmula química $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, clasificado como tinte tipo “azo”, es decir, contiene uno o más pares de enlace doble nitrógeno – nitrógeno ($-N = N -$) en su estructura [17]. Es usado ampliamente en la industria textil, además de otras industrias como la farmacéutica, fabricación de papeles, procesamiento de alimentos, entre otros [23]. La Figura 3.4 presenta la estructura química del naranja de metilo.

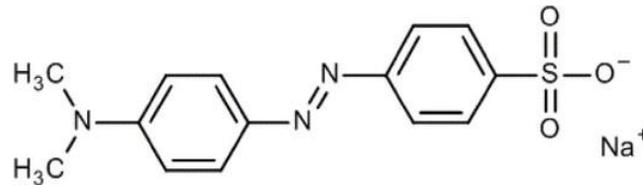


Figura 3.4. Naranja de metilo [23].

3.3. MXenes

Los MXenes son nanomateriales compuestos por carburos y nitruros de metales de transición temprana con diversos grupos funcionales (por ejemplo, $-F$, $-OH$, $=O$, entre otros).

Los MXenes se componen por láminas intercaladas de átomos del metal de transición (denominado M) y átomos de carbono o nitrógeno (denominados X), donde los grupos funcionales se ubican como terminaciones superficiales (denominados T_x); de esta manera, la fórmula general de los MXenes es $M_{n+1}X_nT_x$ [24]. En la Figura 3.5 se presentan los elementos químicos que pueden presentarse en los MXenes.

1 1A 1A	2 2A 2A	M in synthesized MXenes										X C, N						18 VIB 8A
3 Li	4 Be	M only in theoretical MXenes										T Surface terminations						10 Ne
11 Na	12 Mg	3 III 3B	4 IV 4B	5 V 5B	6 VI 6B	7 VII 7B	8 VIII 8	9 IX 9	10 X 10	11 XI 11	12 XII 12	13 III 3A	14 IV 4A	15 V 5A	16 VI 6A	17 VII 7A	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	

Figura 3.5. Tabla periódica con elementos que pueden formar MXenes [25].

En función del número de láminas del material, los MXenes se pueden clasificar en [26]:

- **MXene *Multi-layer/Multicapas (ML)*:** compuesto por un gran número de láminas, las cuales se encuentran unidas por fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno, provocados por la presencia de los grupos funcionales. El apilamiento de las láminas provoca la reducción del área activa del MXene, limitando las propiedades electroquímicas del material.
- **MXene *Few-layer (FL)*:** corresponde a materiales formados por máximo cinco láminas [27]. El MXene *few-layer* se obtiene a partir del método de intercalación en el MXene *multi-layer*, para lo cual se pueden usar diversos reactivos como intercalante; algunos ejemplos son el dimetil sulfóxido (DMSO), hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) e hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH), además de cationes como los iones litio (Li^+) o hidrógeno (H^+). El material obtenido presenta una modificación de la superficie y propiedades mecánicas superiores a la del MXene compuesto por un mayor número de láminas.
- **MXene *Mono-layer/Monocapa*:** corresponde a la lámina unitaria de MXene formada en la intercalación. Debido a la exposición de su superficie completa, la monocapa de MXene presenta baja resistencia a la oxidación en un ambiente con presencia de agua u oxígeno [25].

Cuando fueron descubiertos el 2011, los MXenes fueron inicialmente estudiados para su aplicación en las áreas de conversión y almacenamiento de energía por su alta capacidad gravimétrica y conductividad eléctrica [28][29]; no obstante, las áreas de aplicación de estos materiales se ha diversificado a lo largo de los años. Algunas aplicaciones que tienen los MXenes hoy en día se indican a continuación [30]:

- Ferroelectricidad y piezoelectricidad
- Termoelectricidad
- Superconductividad
- Catálisis y fotocatálisis
- Baterías de ion litio
- Sensores de gases
- Almacenamiento de hidrógeno

Hoy en día se han reportado sobre 30 tipos de MXenes distintos [28], sin embargo, entre los MXenes que se han sintetizado destaca el carburo de titanio $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, debido al desarrollado estudio sobre sus técnicas y parámetros de síntesis y sus propiedades electroquímicas [31].

3.3.1. Ruta de Síntesis de MXenes

El material usado comúnmente para la fabricación de MXenes corresponde a la fase MAX de forma $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, donde A corresponde a elementos como el aluminio y silicio. Para el MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, la fase MAX utilizada es Ti_3AlC_2 . En esta, el enlace entre el titanio y aluminio tiende a ser metálico, lo cual impide la síntesis del MXene mediante síntesis de corte mecánico.

Para sintetizar MXenes se han estudiado distintos métodos a lo largo de los últimos años, los cuales se clasifican en *top-down* (reducción de estructuras de gran tamaño) y *bottom-up* (construcción de estructuras a partir de partículas de menor tamaño). En la Tabla 3.1 se resumen las principales técnicas de síntesis junto con sus ventajas y desventajas [32][33].

Tabla 3.1. Rutas de síntesis para la fabricación de MXenes. Elaboración propia.

Tipo de Método	Método	Reactivo	Ventajas	Desventajas
Top-down	Grabado Térmico	-	Rompe el enlace aluminio - titanio.	Rompe la estructura completa de la Fase MAX.
	Grabado Ácido con HF (directo)	Ácido fluorhídrico (HF)	Rompe eficaz y selectivamente el enlace aluminio - titanio, formando una estructura tipo acordeón.	- La manipulación de HF requiere mayor cuidado dado que reviste mayor peligro. - Los grupos flúor desfavorecen las propiedades electroquímicas.
	Grabado Ácido con HF (preparado <i>in situ</i>)	Ácido (ej. HCl, H ₂ SO ₄) + Sal fluorada (ej. LiF, CaF ₂)	- Provoca un grabado menos agresivo que HF. - Viable económicamente. - Provoca mayor cantidad de grupos superficiales oxo.	- Requiere un paso adicional. - Pueden quedar residuos de fase MAX.
	Grabado Alcalino	TMAOH/ NaOH/ KOH	El MXene sintetizado no presenta grupos flúor.	- Menor producción de láminas - Escalabilidad limitada. - Producción de TiO ₂ de forma secundaria.
	Grabado con Sal Fundida	Sales fluoradas o cloradas	El MXene sintetizado no presenta grupos flúor.	- Usado principalmente para formación de MXenes con nitrógeno. - Altos tiempos de reacción. - Puede implicar la formación de Fases MAX secundarias.
	Grabado Electroquímico	Electrolitos como HCl, NaCl, NH ₄ Cl, entre otros	- El MXene sintetizado no presenta grupos flúor. - No se requiere alta concentración de reactivos. - Forma una estructura de tipo acordeón de manera eficaz.	Puede romper el enlace con el Titanio, formando especies derivadas de carbono.
Bottom-Up	Deposición química de vapor	-	Permite fabricar MXene de distintos metales de transición.	- No ha podido producir monocapas de MXene. - Produce formas heterogéneas.
	Método de Molde	Óxidos de metales de transición, dicianidamida	Forma una estructura porosa y láminas delgadas.	El estudio de esta técnica para sintetizar MXenes es limitado.

3.3.2. Funcionalización en MXenes

A pesar de las ventajas que presentan los MXenes, su escasa estabilidad en ambientes oxigenados y fácil apilamiento de sus láminas han limitado un mayor estudio en torno al material [34]. En esta línea e inspirándose en las técnicas de dopaje del grafeno, se ha estudiado la funcionalización de MXenes con distintas moléculas para optimizar sus propiedades [35]. Algunas ventajas que pueden presentar la funcionalización de MXenes son [36]:

- Pueden transformar sitios inertes del MXene en sitios electroquímicamente activos, mejorando la conductividad del material.

- Ajusta la estructura electrónica del material modificando propiedades magnéticas.
- Mejora el rango fotométrico, mejorando los efectos fotoeléctricos del material.
- Ajusta las propiedades superficiales y la banda prohibida del material para mejorar su rendimiento catalítico.

Algunas técnicas de síntesis de MXene funcionalizado son la sinterización térmica, recocido térmico, síntesis solvotermal o hidrottermal, coprecipitación, entre otros.

3.4. Estado del Arte: Síntesis y Aplicación de $Ti_3C_2T_x$ en degradación de tintes

3.4.1. Síntesis de $Ti_3C_2T_x$

En base a las ventajas y desventajas presentadas anteriormente y considerando los criterios de obtención de resultados óptimos y seguridad, la ruta de síntesis utilizada fue la de grabado ácido con ácido fluorhídrico preparado *in situ*. En la Figura 3.6 se resume de forma gráfica el procedimiento de grabado ácido usando ácido clorhídrico y fluoruro de litio, cuyos pasos se presentan a continuación.

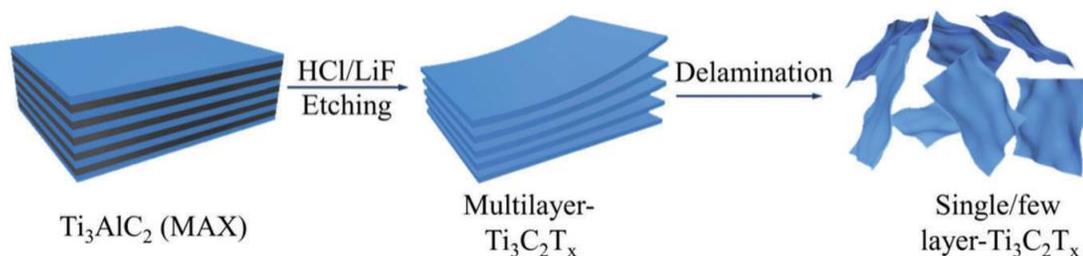


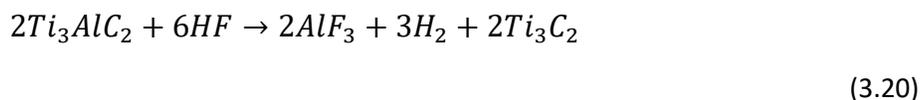
Figura 3.6. Diagrama de Síntesis de $Ti_3C_2T_x$ usando grabado químico *in situ*. Adaptada de R. Bian [37].

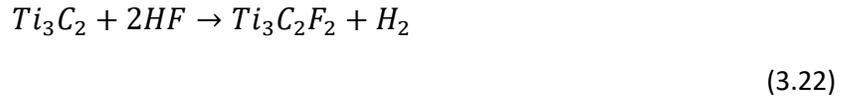
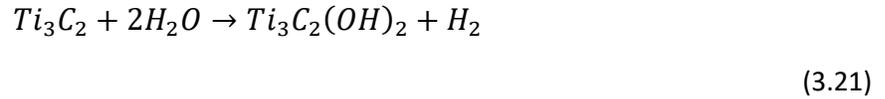
3.4.1.1. Preparación de ácido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico es un químico peligroso que requiere extremo cuidado al manipularse. Por otro lado, la reacción entre fase MAX y ácido fluorhídrico es altamente exotérmica [38], lo que genera riesgos adicionales de salpicaduras e inhalación de vapores tóxicos. En esta línea, es posible formar MXenes con la combinación de sales fluoradas como fluoruro de litio (LiF) y ácidos menos dañinos como ácido clorhídrico (HCl), formando *in situ* y de forma parcial los iones derivados del ácido fluorhídrico: protones (H^+) e iones flúor (F^-). Por otro lado, se ha estudiado que la adición del catión Li^+ permite un mayor delaminado de las láminas de MXene [39].

3.4.1.2. Grabado Químico

Las Ecuaciones (3.20), (3.21) y (3.22) presentan el grabado químico selectivo para remover el aluminio, formando $Ti_3C_2T_x$. Los iones formados de HF interactúan con los átomos de titanio, rompiendo los enlaces metálicos Al – Ti (Ec. (3.20)), y generando grupos superficiales hidroxilo al reaccionar con agua (Ec. (3.21)) y flúor al reaccionar con ácido fluorhídrico (Ec. (3.22)) [40].





En el proceso de grabado se requiere un adecuado control de parámetros como la temperatura y tiempo de reacción, para evitar la formación de subproductos como precipitado de fluoruro de aluminio (AlF₃), o carbono derivado de carburos. Por otro lado, la concentración de reactivos adecuada permite un delaminado exitoso sin la formación de defectos de vacantes (derivados de la remoción de átomos de titanio).

El proceso de grabado químico forma multicapas de MXene ordenadas en estructura de acordeón. Para formar *few-layer* MXene, se requiere un posterior paso de delaminado.

3.4.1.3. Delaminado

El delaminado de los MXenes permite maximizar su área superficial y propiedades asociadas a esta. Para esto, se adicionan moléculas orgánicas (por ejemplo, urea, dimetilsulfóxido, o hidracina) o cationes metálicos, que se intercalan en las láminas de MXene, debilitando la unión entre estas y facilitando su separación en monocapas; seguido de agitación o sonicado en agua.

En el caso de la síntesis de grabado químico con ácido fluorhídrico preparado *in situ*, el intercalado espontáneo expande el espacio entre láminas de manera más eficiente en contraste a un agregado posterior de intercalante. Por esto, no se requiere agregar un intercalante o paso adicional.

Cabe indicar que la existencia de intercalantes entre las láminas de MXene afecta significativamente la estabilidad, estructura electrónica, propiedades eléctricas y mecánicas y química de superficie de este [25].

3.4.2. Aplicación de Ti₃C₂T_x en degradación de tintes

Los MXenes presentan propiedades favorables para la fabricación y uso de estructuras en fotocatalisis, tales como [25][40]:

- ✓ Estructura conformada con láminas de tamaño nanométricas y conductividad asociada a la migración de carga hacia su superficie.
- ✓ Abundantes grupos funcionales.
- ✓ Actividad redox facilitada por las láminas de metales de transición.
- ✓ Estabilidad química.

En la Tabla 3.2 se presentan los valores de brecha de banda prohibida y longitud de onda teóricos para Ti₃C₂T_x con y sin dopaje de TiO₂.

Tabla 3.2. Valores teóricos de banda prohibida y longitud de onda junto a su ubicación en el espectro de luz. Elaboración propia.

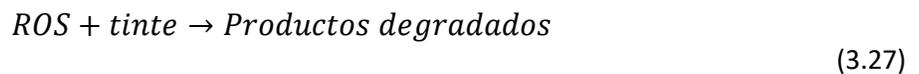
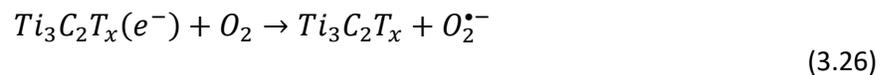
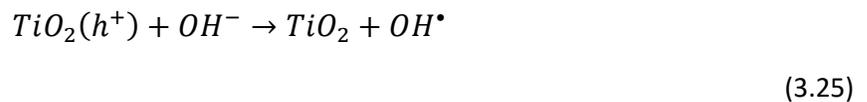
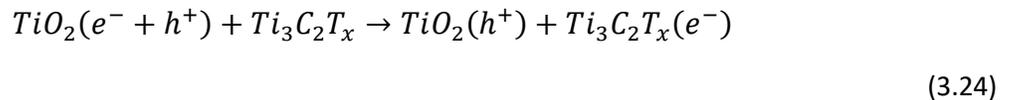
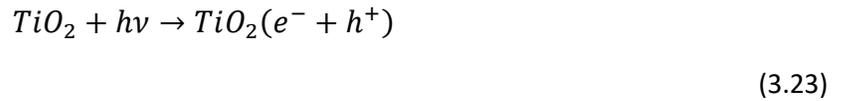
	Banda prohibida [eV]	Longitud de Onda [nm]	Espectro	Referencia
Ti ₃ C ₂ T _x	1,75	709	Visible	[41]
TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	2,11	587,6	Visible	[42]

Para optimizar la degradación de tintes, se recomienda la funcionalización de MXene con el fin de modificar su brecha de banda prohibida hacia valores levemente mayores, que permitan la formación del par hueco-electrón a un rango de luz cercana al espectro UV-visible y también más amplio [43].

Dentro del área de la fotocatalisis, se han estudiado diversos materiales para el dopaje de MXenes debido a su prometedor rendimiento, entre los que destacan el nitruro de carbono grafitico (g – C₃N₄) y oro (Au), dado que permiten un amplio rango de banda prohibida para permitir la degradación de compuestos tóxicos en luz visible o ultravioleta, y habilitar espacios en su superficie para el desarrollo de reacciones REDOX.

Un material altamente estudiado para ser dopado en el MXene es el TiO₂ debido a su alta actividad fotocatalítica y propiedades fisicoquímicas, donde el soporte en Ti₃C₂T_x suprime la recombinación del par hueco-electrón [44]. En particular, la formación *in situ* del TiO₂ mediante oxidación controlada permite mayor adherencia en el MXene y promueve la transferencia de carga interfacial de los portadores de carga [45]. Cabe indicar que para una mejora en la actividad fotocatalítica del material, el TiO₂ a formarse debe ser en fase anatasa, debido a que el portador de carga se mantiene más tiempo sin recombinar que en sus otras fases (rutilo y brookita) [46].

Las posibles reacciones de degradación fotocatalítica de tintes propuestas por V.T. Quyen [47] se presentan a continuación, donde los electrones migran rápidamente de la banda de conducción del TiO₂ al Ti₃C₂T_x debido a su alta conductividad y propiedades mecánicas, provocando una mayor separación del par electrón-hueco. Estos se depositan en una barrera formada en la interfase del TiO₂/Ti₃C₂T_x denominada barrera de Shottky, lo que provoca la disminución de la recombinación de portadores de carga [45].



El procedimiento descrito anteriormente se presenta también en la Figura 3.7.

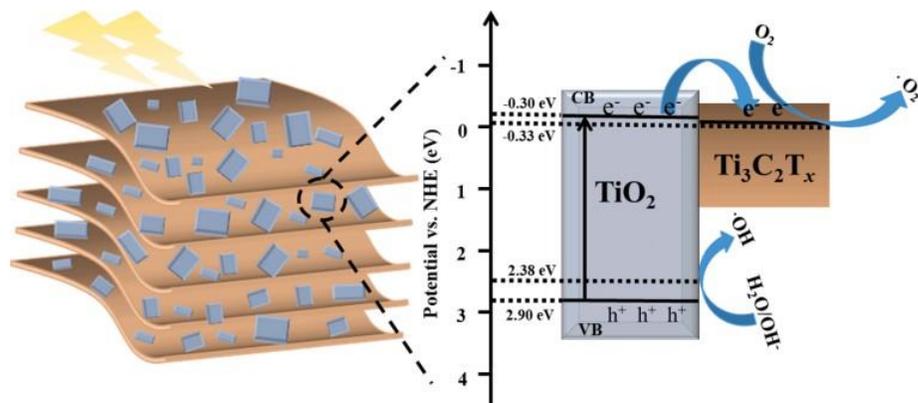


Figura 3.7. Degradación de tintes orgánicos usando $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ [48].

Se realizó un estudio del estado del arte de la síntesis de $Ti_3C_2T_x$ funcionalizado con distintos compuestos para la degradación de tintes contaminantes, con el fin de evaluar los parámetros y condiciones de síntesis y pruebas fotocatalíticas. Este se realizó considerando artículos de los últimos años, donde se sintetizó $Ti_3C_2T_x$ con técnica de grabado químico usando ácido fluorhídrico comercial o *in situ*, para la degradación de los tintes naranja de metilo (MO), rojo de metilo (MR), azul de metileno (MB) y rodamina B (RhB). Cabe indicar que en la mayoría de los casos los tintes utilizados tienen concentración 10 o 20 mg/L, con dosis (definida como la relación entre masa de sólido y volumen del tinte) típicas de 1 g/L.

Los resultados se presentan en la Tabla A.1, disponible en el Anexo A. Los tiempos de exposición fluctúan entre los 40 y 150 minutos (con excepciones), logrando porcentajes de remoción mayores para el azul de metileno, rodamina B y naranja de metilo.

Por otro lado, el $Ti_3C_2T_x$ presenta mayor rendimiento de degradación al ser funcionalizado, en particular para aquellos materiales que tienen mayor valor de brecha de banda prohibida; un ejemplo es el caso de la degradación de naranja de metilo usando $BaTiO_3/Ti_3C_2T_x$, donde el titanato de bario ($BaTiO_3$) presenta un valor de brecha de 2,31 eV, aumentando el rango de longitud de onda que puede absorber el híbrido [49]. En particular, se evidencia que los porcentajes de remoción aumentan para todos los tintes al agregar TiO_2 .

Los porcentajes de degradación resultan variables en función del tipo de material dopante, técnica de síntesis, tinte usado y tipo de luz a la que es expuesta. Además, otro parámetro que según estudios tiene efecto en la degradación es el pH de la solución, donde se ha evidenciado que el porcentaje de remoción resulta mayor en pH ácido, los que permiten promover el movimiento de electrones [50].

Por otro lado, y a pesar de sus resultados positivos presentados para distintos materiales, el azul de metileno se considera en ocasiones inadecuado para ser usado en pruebas de fotocatalisis, debido a que al ser expuesto a la luz ocurre la reacción de fotoabsorción del tinte, lo cual impide que se pueda confirmar que los valores obtenidos sean a causa de la degradación del tinte por acción del fotocatalizador [51].

4. Metodología

4.1. Preparación de $Ti_3C_2T_x$ multicapas (ML- $Ti_3C_2T_x$)

El procedimiento de síntesis de $Ti_3C_2T_x$ MXene multicapas se basa en el trabajo realizado por S.J. Kim [52] modificado. La proporción molar utilizada entre fluoruro de litio y fase MAX es 1:7,5. Para la síntesis de $Ti_3C_2T_x$ es necesario tener en consideración:

- Para la preparación *in situ* del ácido fluorhídrico, se recomienda el uso de medidas adicionales a las utilizadas regularmente en un laboratorio. Para el proceso de grabado, se recomienda el uso de una pechera de cuero, guantes adicionales de goma y escudo facial para evitar posibles salpicaduras a la piel. Además, se debe tener en consideración que todo procedimiento en el que se manipule este reactivo (incluso durante el trasvasije posterior al grabado), se debe realizar bajo una campana de extracción [53].
- Dado el carácter corrosivo del ácido fluorhídrico en presencia de vidrio, durante el proceso de grabado químico se debe utilizar un vaso de teflón con tapa. Se recomienda agregar una abertura a la tapa para la extracción de los vapores emitidos [53].
- Para facilitar la recuperación de muestra después de un filtrado al vacío, se puede secar la membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) en una estufa a 60°C durante 1 hora.
- Las muestras de $Ti_3C_2T_x$ se oxidan fácilmente en ambientes con altas concentraciones de O_2 . Ante esto, se recomiendan dos métodos para asegurar la estabilidad del MXene durante su almacenamiento [34]:
 - Guardar el material en polvo en un ambiente de argón y envuelto en papel aluminio para evitar su exposición a la luz;
 - Almacenar el MXene en solución acuosa minimizando la exposición al aire, a una temperatura menor a 5°C.

La síntesis de $Ti_3C_2T_x$ consiste en los pasos que se describen a continuación:

1. Mesar 0,5 g de fluoruro de litio, y mezclar con 5 mL de ácido clorhídrico 9 M, agitando en un vaso de teflón a temperatura ambiente sobre un agitador magnético, a 300 rpm durante 10 minutos.
2. Mesar 0,5 g de fase MAX y agregar a la solución preparada en el paso 1, a una tasa de 100 mg/5 min.
3. Agitar la solución obtenida a una velocidad de 300 rpm en un baño de glicerina a 50°C, sobre una placa calefactora durante 24 horas.
4. Una vez finalizadas las 24 horas, trasvasiar la solución en tres tubos Falcon de 50 mL con fondo redondo.
5. Llenar los tubos con agua destilada hasta alcanzar 45 mL de volumen, agitando manualmente. Centrifugar las soluciones resultantes a una velocidad de 12.000 rpm, por 10 minutos.
6. Descartar el sobrenadante de cada tubo, teniendo precaución de que el líquido descartado sea transparente; donde se mide su pH usando un papel indicador de pH.

7. Repetir los últimos dos pasos hasta obtener un pH aproximado a 6, para lo cual se necesitan en promedio 10 repeticiones.
8. Despegar la muestra sólida agitando manualmente cada tubo. Filtrar el líquido obtenido al vacío, usando una membrana de PTFE de 47 mm de diámetro, con un tamaño de poro de 0,22 μm , la cual es previamente humedecida con etanol de grado técnico para permitir el paso de agua.
9. Recuperar la muestra usando una espátula. Luego, secar la muestra en una estufa de vacío a 70°C, a -0,09 MPa, durante 24 horas.
10. Moler la muestra usando un mortero ágata, hasta obtener un polvo de tamaño pequeño.
11. Almacenar la muestra para su posterior caracterización.

El procedimiento descrito anteriormente se resume de manera esquematizada en la Figura 4.1.

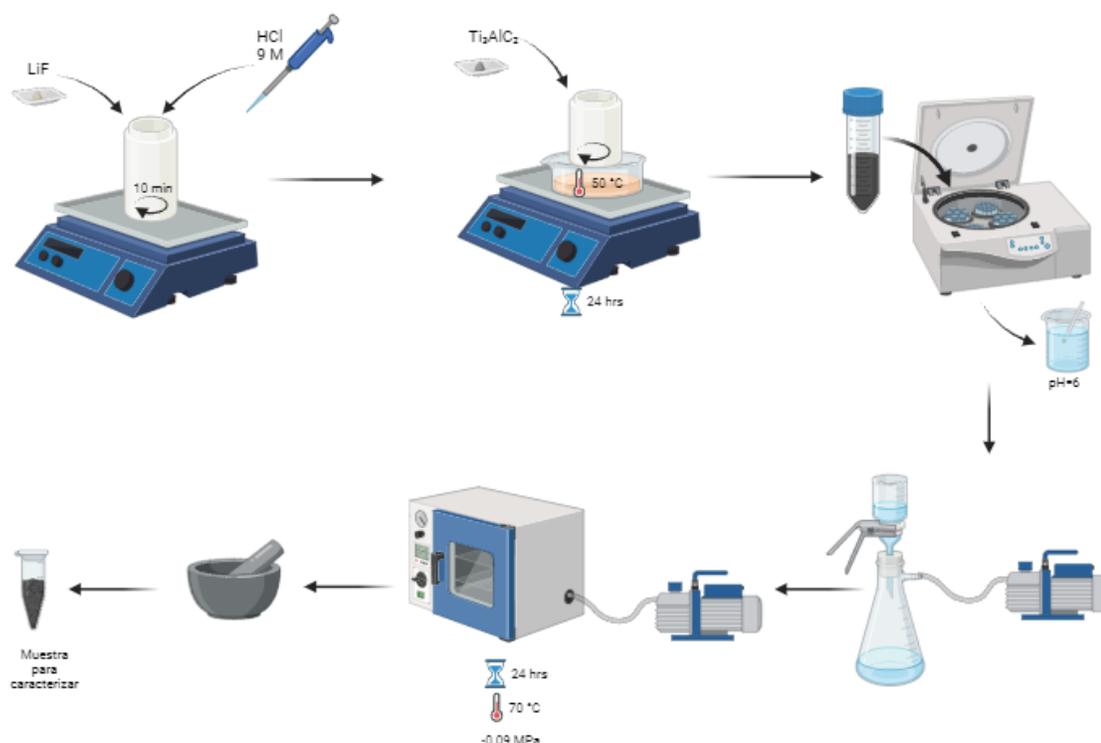


Figura 4.1. Pasos principales en la preparación de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Elaboración propia.

4.2. Preparación de *few-layer* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)

La obtención de *few-layer* $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene se realizó en base al procedimiento de delaminado realizado por S.J. Kim modificado [52], consistente en los pasos descritos a continuación:

1. Masar 0,2 g de ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, y mezclar con 30 mL aproximadamente de agua destilada en un vaso de precipitados de 100 mL.
2. Sonicar usando un baño ultrasónico marca Biobase, modelo UC-30SD; a una frecuencia de 80 kHz en agua helada durante 1 hora.

3. Recuperar la muestra. Luego, secar la muestra en una estufa de vacío a 70°C, a -0,09 MPa, durante 24 horas.
4. Moler la muestra usando un mortero ágata, hasta obtener un polvo de tamaño pequeño.
5. Almacenar la muestra para su posterior caracterización.

La Figura 4.2 resume gráficamente el procedimiento descrito anteriormente.

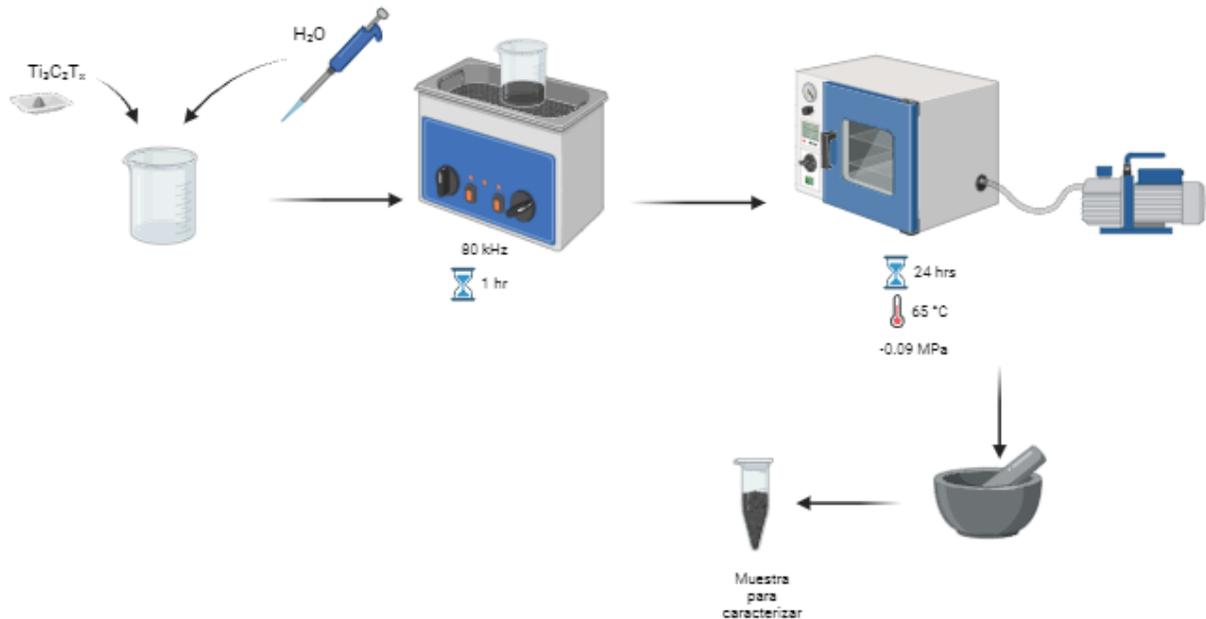


Figura 4.2. Pasos principales en la preparación de FL- $Ti_3C_2T_x$. Elaboración propia.

Cabe indicar que el delaminado se puede realizar durante la síntesis (antes de secar la muestra), o con una muestra almacenada anteriormente.

4.3. Preparación de $Ti_3C_2T_x$ con TiO_2 ($TiO_2/Ti_3C_2T_x$)

La funcionalización del MXene con TiO_2 fue realizada a partir de una oxidación solvotermal utilizando isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$) como solvente, basándose en el procedimiento realizado por H. Zheng, el cual optimiza las propiedades de la interfase entre el TiO_2 y el MXene [42]. El procedimiento para funcionalizar $Ti_3C_2T_x$ consiste en los pasos especificados a continuación:

1. Masar 0,2 g de $Ti_3C_2T_x$ MXene, ya sea multicapa o *few-layer*, y agregar 16 mL de isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$).
2. Dispersar en baño ultrasónico a 80 kHz, durante 30 minutos.
3. Trasvasijar la solución obtenida en un reactor de teflón y calentar a 190°C durante 24 horas.
4. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, pasar la solución a tubos Falcon de 50 mL, y centrifugar a 8.000 rpm durante 30 minutos.
5. Secar la muestra en una estufa de vacío a 70°C, a -0,09 MPa, durante 24 horas.
6. Moler la muestra usando un mortero ágata, hasta obtener un polvo de tamaño pequeño.

7. Almacenar la muestra para su posterior caracterización.

El procedimiento de funcionalización es presentado gráficamente en la Figura 4.3.

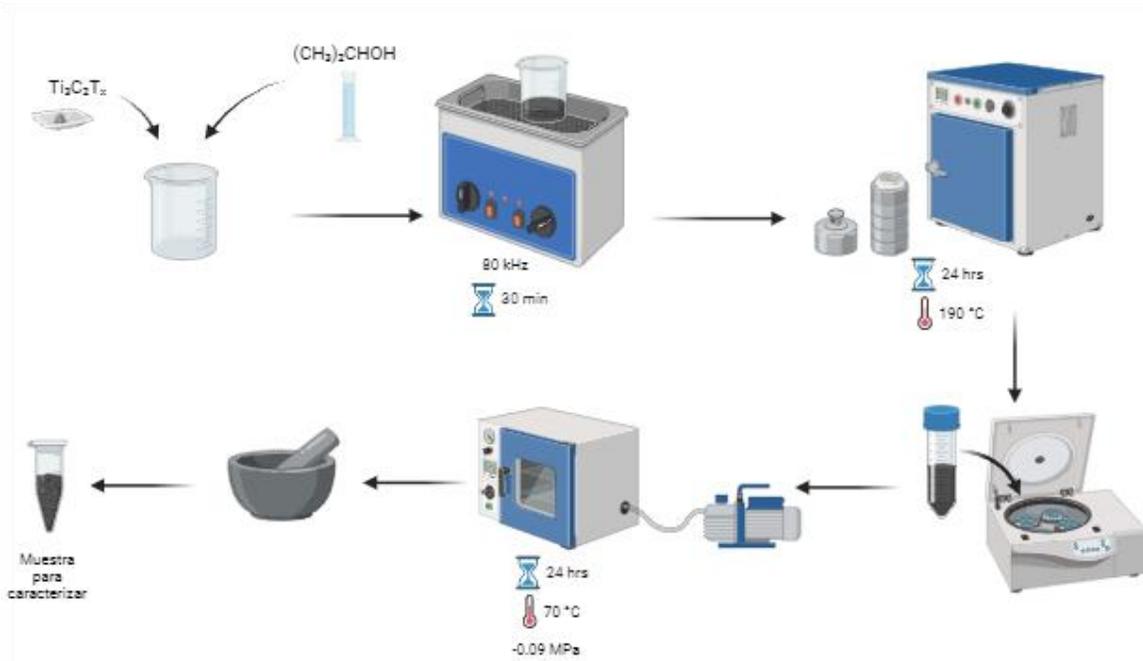


Figura 4.3. Pasos principales en la preparación de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. Elaboración propia.

4.4. Técnicas de Caracterización

Las muestras obtenidas de las síntesis se caracterizaron usando distintas técnicas, para poder estudiar su morfología y composición; de esta forma es posible evaluar los procedimientos realizados y sus parámetros y comparar los resultados obtenidos con los esperados.

Además, se utilizó la técnica de Espectrofotometría UV-Visible para la medición de absorbancias de los tintes en el proceso de degradación fotocatalítica.

4.4.1. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman basa su funcionamiento en la modificación de la frecuencia de un haz de luz al interactuar con la muestra. Una fuente de luz de alta intensidad emite un haz que interactúa con la muestra. Debido a las vibraciones moleculares de esta, se emiten tipos de dispersiones: Rayleigh (donde $\lambda_{dif} = \lambda_{haz}$), Stokes Raman ($\lambda_{dif} > \lambda_{haz}$) y Anti-Stokes Raman ($\lambda_{dif} < \lambda_{haz}$) (Figura 4.4). Las dispersiones de Stokes Raman y Anti-Stokes Raman son detectadas por el equipo formando un espectro que entrega información sobre la estructura, simetría y enlaces de la molécula [54].

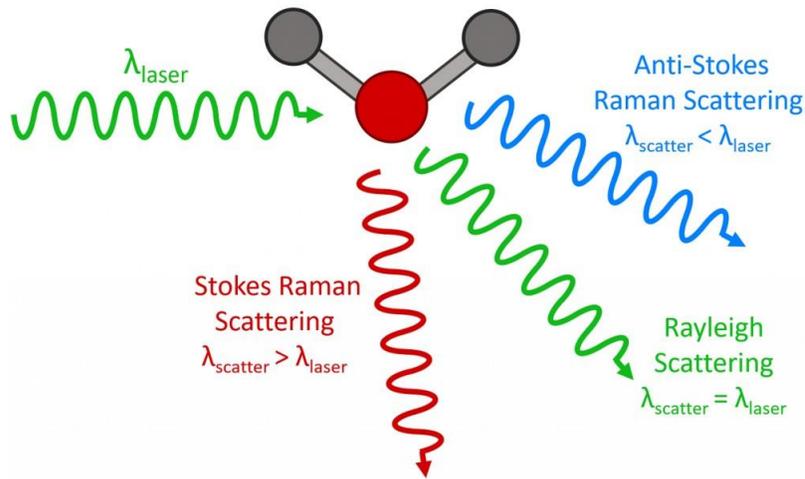


Figura 4.4. Tipos de difracción cuando el haz de luz interactúa con una muestra [55].

El funcionamiento descrito anteriormente se resume gráficamente en la Figura 4.5.

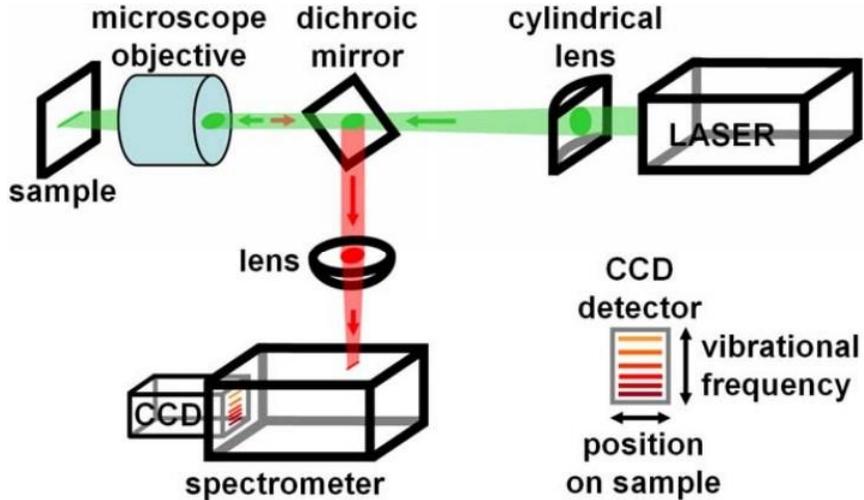


Figura 4.5. Esquema de funcionamiento de Espectrómetro Raman [56].

La Figura 4.6 presenta los espectros esperados para una muestra de Ti_3AlC_2 (verde), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (rojo), $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (azul), y para el TiO_2 (negro). En la formación del MXene se observa que los picos ubicados en aproximadamente 180 y 270 cm^{-1} , característicos de las vibraciones de los enlaces Ti-Al desaparecen a causa de la remoción del aluminio durante el grabado, mientras que los picos característicos de las vibraciones de los enlaces Ti-C (ubicados aproximadamente en 400 y 600 cm^{-1}) se debilitan, lo cual está provocado por la separación de las láminas debido a la presencia de intercalantes. Por otro lado, en $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ se evidencia la aparición de picos en 146 , 396 , 516 y 638 cm^{-1} , los cuales se correlacionan con la formación de TiO_2 en la estructura [57].

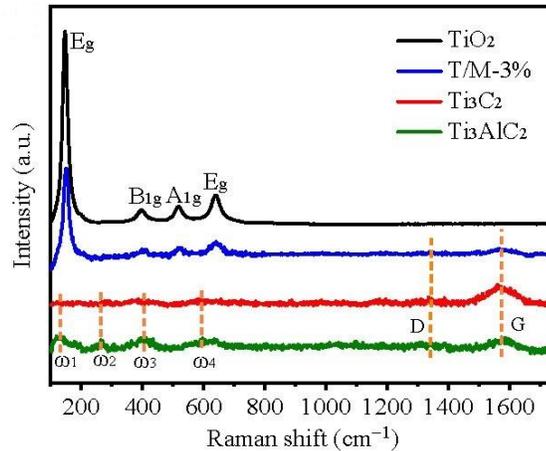


Figura 4.6. Espectro de Raman esperado para Ti_3AlC_2 , $Ti_3C_2T_x$, $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ y TiO_2 [57].

El equipo utilizado para realizar la Espectroscopía Raman en las muestras fue un espectrómetro Raman Witec Alpha 300, con un láser de 532 nm como excitación.

4.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es una técnica de caracterización con la cual es posible determinar parámetros relacionados a la estructura de una muestra tales como sus fases, cristalinidad, tamaño de grano, entre otros [58]. Esta consiste en la emisión de rayos X, los cuales interactúan y son dispersados por la muestra en distintos ángulos, tal como se presenta en la Figura 4.7.

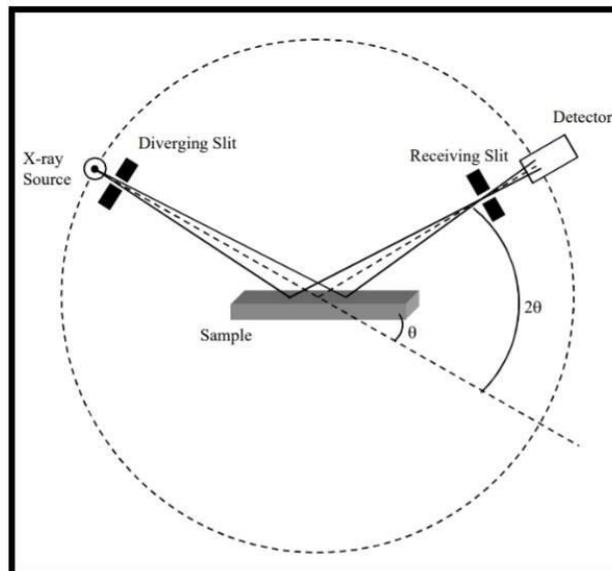


Figura 4.7. Esquema de funcionamiento de Difractómetro de Rayos X [59].

Los rayos difractados son medidos por un detector según su ángulo. La lectura de la muestra ocurre cuando la interacción entre los rayos y la muestra producen interferencias producidas.

En este caso, se cumple la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X (λ) con el ángulo de difracción (θ):

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

(4.1)

Donde n es un integrador entero y d corresponde a la distancia entre los planos de la red. En la Figura 4.8 se presenta de forma gráfica la ley de Bragg.

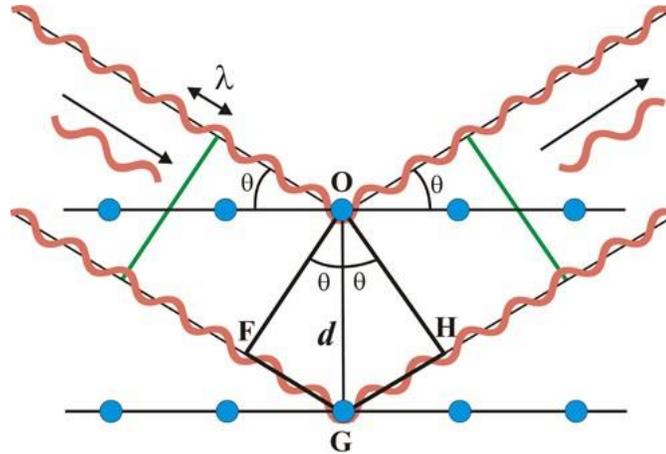


Figura 4.8. Representación gráfica de la Ley de Bragg [60].

Debido a que las estructuras cristalinas se caracterizan por tener un orden periódico de átomos o iones, cada sólido cristalino tiene un patrón de difracción de Rayos X único, lo que permite la existencia de bases de datos con los patrones de distintos materiales para su comparación [61][62].

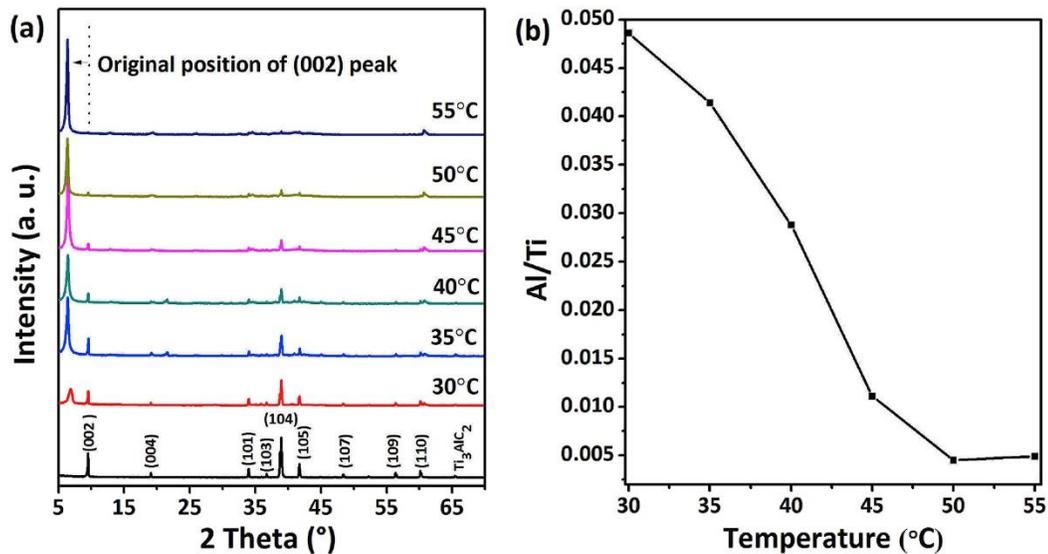


Figura 4.9. a) Patrones de difracción de rayos X para Ti_3AlC_2 y $Ti_3C_2T_x$ sintetizado con HCl y LiF a distintas temperaturas de grabado. b) Relación Aluminio/Titanio en la síntesis de MXene a distintas temperaturas [63].

La Figura 4.9a muestra los patrones obtenidos para la síntesis de $Ti_3C_2T_x$ utilizando ácido clorhídrico y fluoruro de litio, contrastando con su precursor Ti_3AlC_2 . Se evidencia que, a medida que se aumenta la temperatura, disminuye el pico que presenta Ti_3AlC_2 a los 38,8°, lo que se acompaña con el corrimiento a la izquierda del pico a 9,8°. Esto se explica por el consumo de

Ti_3AlC_2 para formar $Ti_3C_2T_x$, lo que se cuantifica en la Figura 4.9b, donde es posible ver que la menor relación entre aluminio y titanio se da a una temperatura de 50°C [63].

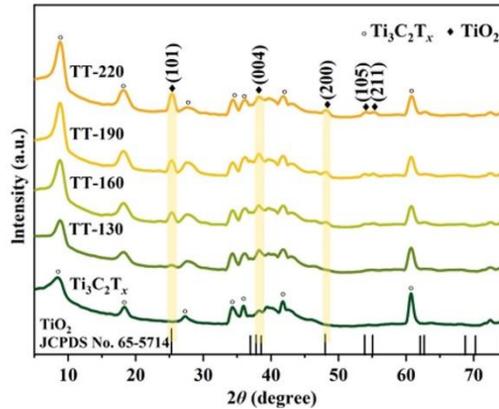


Figura 4.10. Patrón de difracción esperado para $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ [42].

En la Figura 4.10 se presentan los patrones esperados para $Ti_3C_2T_x$ y para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ sintetizado a distintas temperaturas, donde TT-190 corresponde al proceso de oxidación a 190 °C [42]. Por otro lado, en las muestras de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ se evidencian picos de difracción a valores de 25,3°, 37,8°, 48,1°, 54,0° y 55,1°, correspondientes a los planos (101), (004), (200), (105) y (211), característicos a la estructura anatasa del TiO_2 [64].

Para la difracción de rayos X, se utilizó el difractómetro *Bruker D8 Advance* de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido permite la observación morfológica y topográfica de una muestra; es decir, su tamaño y forma, junto con las características de su superficie. El funcionamiento de esta técnica se basa en un microscopio electrónico, que usa un haz de electrones que reaccionan con la muestra para producir una imagen magnificada [65]. En la Figura 4.11 se presenta un esquema con los componentes de un microscopio electrónico de barrido.

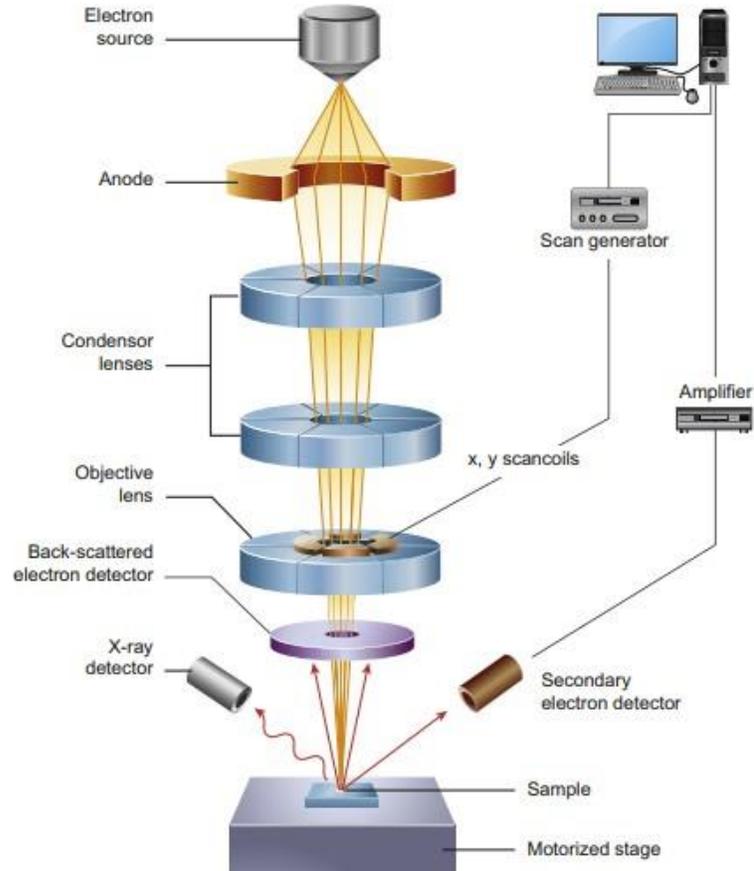
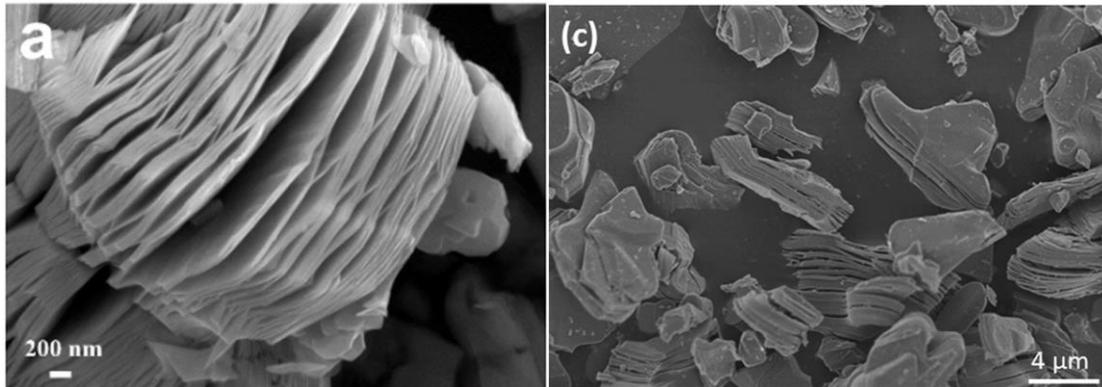


Figura 4.11. Esquema de funcionamiento de Microscopio Electrónico de Barrido [66].

Como es posible apreciar de la Figura 4.11, la fuente de electrones emite el haz formado por electrones primarios, el cual es acelerado por el ánodo y enfocado a través de los distintos lentes. Cuando los electrones primarios interactúan con la muestra emiten una serie de electrones con igual energía denominados electrones secundarios, y rayos X; estos son detectados y amplificados para formar una imagen de la muestra [66]. Un microscopio electrónico de barrido posee una resolución que le permite analizar un tamaño de partícula de hasta 100 nm, lo cual resulta una ventaja sustancial en contraste a otros tipos de microscopios [65].



(a) $Ti_3C_2T_x$ sintetizado a partir de HF [67].

(b) $Ti_3C_2T_x$ sintetizado con LiF y HCl [63].

Figura 4.12. Imágenes SEM referenciales para $Ti_3C_2T_x$ en función de la técnica de síntesis utilizada

La Figura 4.12 muestra los resultados esperados al caracterizar $Ti_3C_2T_x$ usando la técnica de microscopía electrónica de barrido. La síntesis a partir de grabado con ácido fluorhídrico comercial (Figura 4.12a) genera estructuras con una mayor definición de su forma de acordeón, obteniéndose también partículas de menor tamaño. Por otro lado, al hacer el grabado con fluoruro de litio y ácido clorhídrico (Figura 4.12b) se obtienen estructuras con menor cantidad de capas, aumentando de esta manera su área superficial.

Además, los resultados de la técnica de microscopía electrónica de barrido permiten analizar el efecto del delaminado de una muestra de MXene. En la Figura 4.13 se puede observar que, tras delaminar en agua, se obtiene partículas compuestas por una cantidad pequeña de láminas, lo cual se ve facilitado por el intercalado de iones provenientes del grabado químico con ácido clorhídrico y fluoruro de litio.

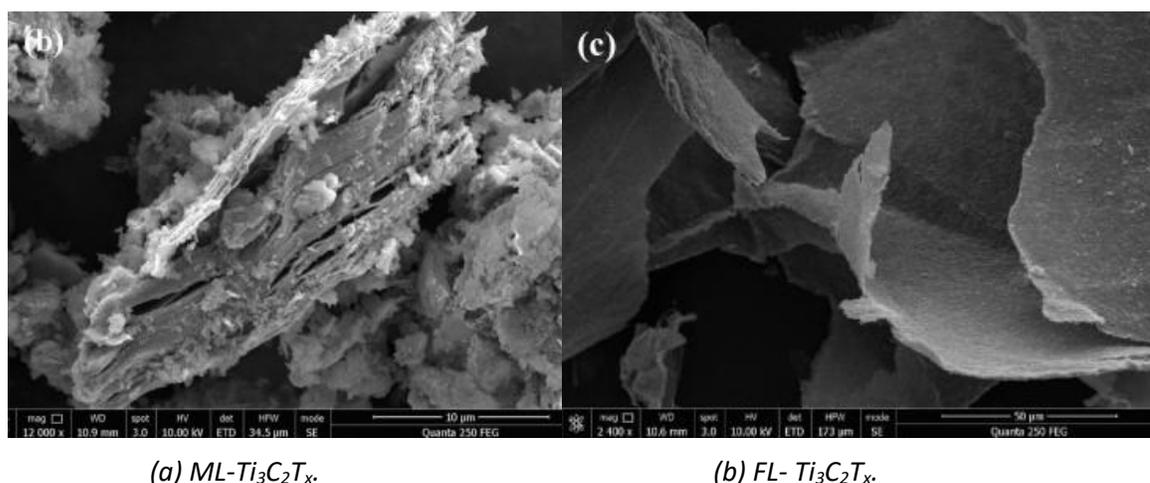


Figura 4.13. Imágenes SEM esperadas para $Ti_3C_2T_x$ en función del número de láminas[68].

La Figura 4.14 presenta la estructura esperada para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, donde es posible evidenciar un cambio topográfico asociado a la formación de TiO_2 sobre la superficie del MXene.

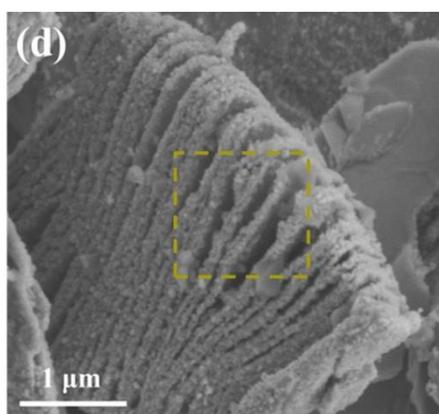


Figura 4.14. Imagen SEM esperada para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ [42].

La Microscopía Electrónica de Barrido de las muestras se realizó en el equipo *Thermo Fisher INSPECT-F50* de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

4.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una técnica en la cual es posible observar la superficie de una muestra. Su funcionamiento se basa en la emisión de un haz de electrones primarios, acelerado por el ánodo y enfocado por lentes, hasta traspasar la muestra. Los electrones difractados impactan contra una pantalla en la que se obtiene una imagen contraste [69]. Lo anterior se puede observar de manera gráfica en la Figura 4.15. La resolución de un microscopio electrónico de transmisión permite analizar partículas menores a 100 nm [70] ; no obstante, su limitación para ver la muestra en tres dimensiones junto con su alta preparación (dado que requiere una muestra de delgado grosor para la transmisión a través de esta) presentan inconvenientes en esta técnica [66].

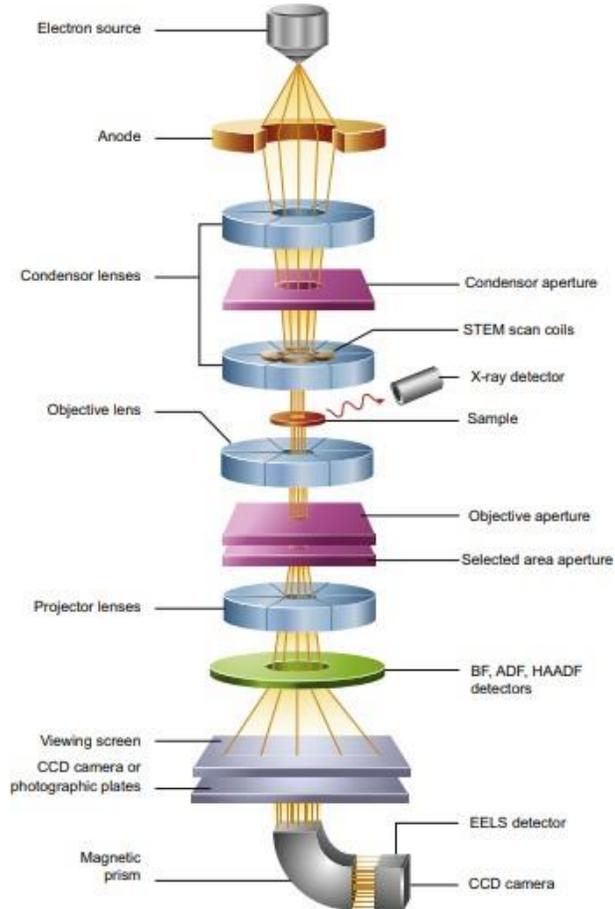


Figura 4.15. Esquema de funcionamiento de Microscopio Electrónico de Transmisión [66].

La Figura 4.16 presenta los resultados esperados de caracterización TEM para $Ti_3C_2T_x$ con diferente cantidad de láminas, donde se puede observar que ML- $Ti_3C_2T_x$ muestra una imagen con mayor contraste a causa del aumento en el número de láminas de la partícula.

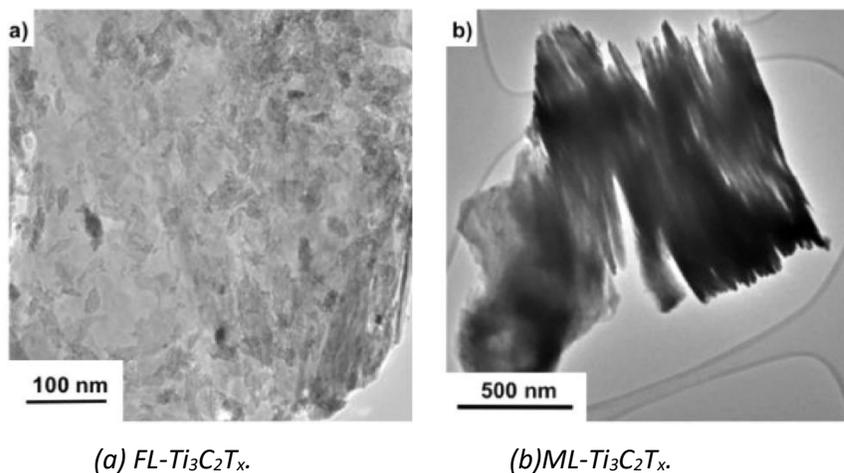


Figura 4.16. Imágenes TEM esperadas para $Ti_3C_2T_x$ en función del número de láminas [71].

Además, en la Figura 4.17 se muestran los resultados esperados para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, donde queda en evidencia la diferencia morfológica que existe entre las zonas donde se tiene $Ti_3C_2T_x$ y las que presentan TiO_2 .

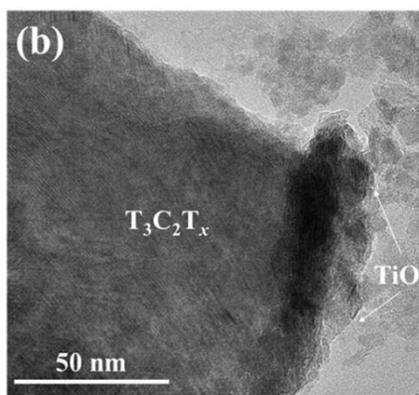


Figura 4.17. Imágenes TEM esperadas para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ [42].

Las imágenes TEM para el presente estudio fueron obtenidas en el equipo *Thermo-Fisher Tecnai F20 G2 STWIN* de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.4.5. Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva es un método para identificar y cuantificar composiciones atómicas de una muestra. El detector de EDS puede venir incorporado en un Microscopio Electrónico de Barrido o Transmisión, donde capta y analiza las longitudes de onda emitidas por la muestra al interactuar con los electrones primarios, asignándolas a los elementos químicos presentes [72].

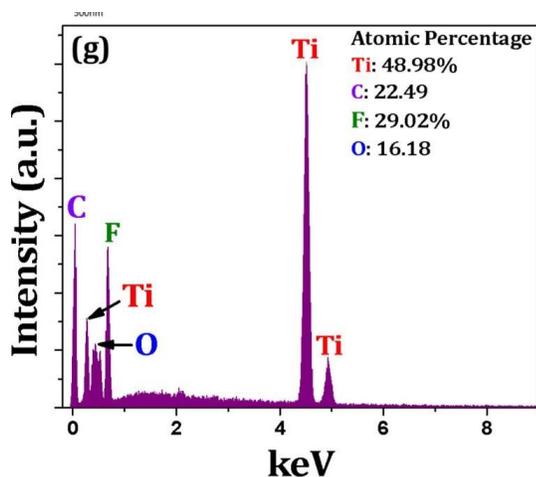


Figura 4.18. Espectro esperado para $Ti_3C_2T_x$ [73].

En la Figura 4.18 se puede observar el espectro de EDS esperado para $Ti_3C_2T_x$, donde es posible notar la remoción del aluminio y la presencia de grupos funcionales flúor e hidroxilo. Cabe indicar que el espectro y porcentajes atómicos obtenidos pueden variar en función de la lámina de MXene analizada, no obstante, los elementos que componen el material se mantienen.

La Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva se realizó en los Microscopios Electrónicos de Barrido y Transmisión de la Universidad de Chile Indicados anteriormente.

4.4.6. Espectrofotometría UV-Visible

La Espectrofotometría UV-Visible es una técnica de caracterización que permite determinar la absorbancia de una muestra. En esta, la especie se expone a luz en un rango dentro del espectro UV-Vis, de las que absorbe las longitudes asociadas a la energía necesaria para excitar un electrón a un nivel energético superior [74], tal como se presenta en la Figura 4.19.

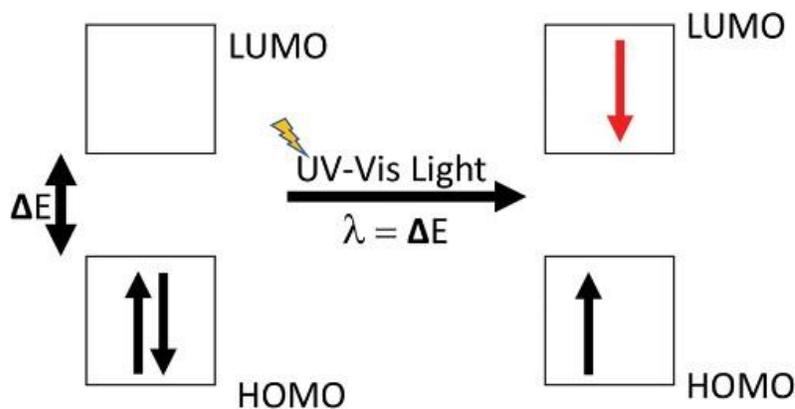


Figura 4.19. Transición electrónica a un nivel de energía superior por exposición a luz UV-Vis [74].

Lo descrito anteriormente se grafica en la Figura 4.20.

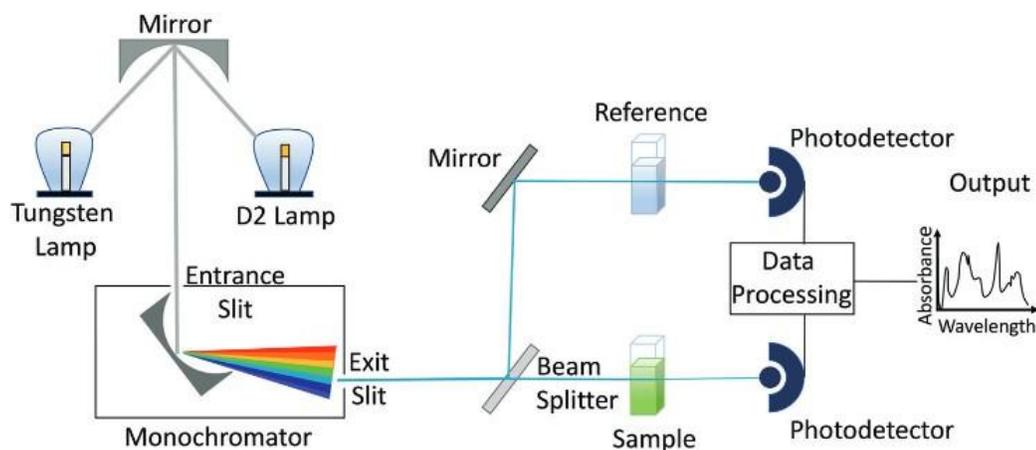


Figura 4.20. Esquema de funcionamiento de Espectrofotómetro UV-Visible [74].

Para una especie en solución y si esta se encuentra a bajas concentraciones, se puede relacionar la absorbancia medida (A) con la concentración (C) a partir de la ley de Lambert Beer, presentada en la Ecuación (4.2) [75].

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (4.2)$$

Donde I es la intensidad de la luz transmitida, I_0 corresponde a la intensidad de referencia, ϵ es el coeficiente de extinción molar en unidades de $M^{-1}cm^{-1}$ y l indica el largo de la cubeta en cm. De esta forma, desarrollando la curva de calibración para la especie utilizando concentraciones conocidas es posible obtener una ecuación para determinar la concentración.

Por otro lado, es posible medir el espectro UV-Visible de una muestra en fase sólida al encontrarse como polvo, lo que permite determinar propiedades ópticas del material según el método de Tauc y teoría de Kubelka-Munk descritos en la Sección 3.1.2. Para lo anterior, se utilizó el equipo *Evolution 220 UV-Visible Spectrophotometer* de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

4.4.7. Fluorimetría

La técnica de espectroscopía de fluorescencia o fluorimetría se basa en la emisión de luz que, al incidir en una muestra, se excita presentando un salto de un electrón a un nivel superior de energía. Cuando el electrón vuelve a su estado fundamental emite luz fluorescente, la cual es detectada y presentada como un espectro de emisión [76]. El funcionamiento anteriormente descrito se presenta en la Figura 4.21.

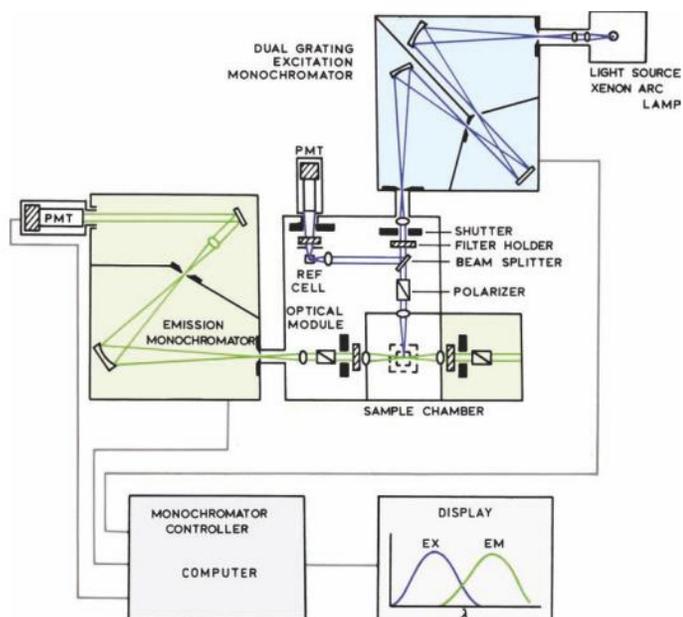


Figura 4.21. Funcionamiento de un espectrofluorímetro [76].

En particular, es posible usar la técnica de espectroscopía de fluorescencia para cuantificar la formación de radicales hidroxilo ante la exposición de una muestra a la luz UV. Para esto, se utiliza como solvente una solución de ácido tereftálico ($C_6H_4(COOH)_2$). La formación de radicales hidroxilo en una solución de ácido tereftálico forma ácido 2-hidroxitereftálico ($C_8H_6O_5$), pasando de no ser fluorescente a presentar alta fluorescencia a 425 nm [77].

Para medir la formación de radicales hidroxilo, se siguió el procedimiento desarrollado por M. Rosales [77], descrito a continuación:

1. Preparar 1 litro de solución de hidróxido de sodio (NaOH) $2 \cdot 10^{-3}$ M.
2. Usando la solución de NaOH, preparar 0,5 L de solución de ácido tereftálico $5 \cdot 10^{-4}$ M.
3. Realizar una prueba fotocatalítica usando 200 mg de material en 200 mL de solución de ácido tereftálico, según lo reportado en la Sección 4.5.
4. Una vez obtenidas las muestras, estas son medidas en el equipo *PerkinElmer LS 55 Fluorescence Spectrometer* de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El funcionamiento de este equipo se describe en el Anexo B.
5. A partir de los resultados y usando la curva de calibración para el ácido tereftálico para el filtro usado en el espectrofluorímetro, se calcula la concentración de OH^{\bullet} en $\frac{\mu M}{g}$.

4.5. Ensayos Fotocatalíticos

Previo a la realización de los ensayos fotocatalíticos, se realizaron pruebas de oscuridad con las muestras para las muestras usando una solución 20 mg/L del tinte, con el fin de determinar el tiempo requerido para la adsorción del tinte en oscuridad. Mientras que las muestras de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ completaron el proceso de adsorción tras 2 horas, las de $Ti_3C_2T_x$ tardaron más de 5 horas en completar el proceso. Además, estas muestras adsorben sobre el 60% del tinte, lo cual dificulta la observación de la degradación fotocatalítica. Debido a estos factores, se optó por

incluir un periodo de 2 horas para la adsorción en cada prueba; asimismo, para comparar el rendimiento de los materiales se incluyó una prueba de oscuridad en paralelo a cada prueba fotocatalítica, que permita analizar e identificar los fenómenos de degradación y adsorción presentes en cada material.

La preparación de las pruebas de degradación de tintes se realizó a partir de los siguientes pasos:

1. Preparar una solución de naranja de metilo. Para el presente estudio se utilizaron dos concentraciones: 10 mg/L y 20 mg/L.
2. Masar la muestra y agregar solución de naranja de metilo hasta alcanzar 200 mL.
3. Sonicar durante 10 minutos en condiciones de oscuridad en un baño ultrasónico.
4. La solución se dispone en un reactor con chaqueta y barra agitadora, conectado al flujo de agua para evitar su evaporación, en un montaje compuesto por una caja acrílica de 25x25x40 cm, forrada con Lámina Sun-Gard de Interfilm ©, con un sacado superior de 10x10 cm, donde se ubica una ampolleta UV 365 nm de 115 V y 100 W sin filtro de luz visible.
5. Dejar la solución por 2 horas en oscuridad a agitación alta, tomando muestras cada 1 hora.
6. Encender la ampolleta UV.
7. La solución se mantiene a una agitación alta bajo la exposición a la ampolleta UV durante 5 a 6 horas, tomando muestras cada 1 hora.

En el Anexo C se presenta la curva de calibración para el naranja de metilo, lo que permite obtener una ecuación para determinar la concentración según las mediciones de absorbancia.

Para las mediciones de absorbancia se tomaron muestras de la solución en intervalos de cada 1 hora. La muestra es filtrada al vacío usando una membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF) hidrofílica de 0,22 μm , para posteriormente recuperar el líquido filtrado en una cubeta para espectrometría. Esta se ingresa a un equipo *Jasco V-530 UV/Vis Spectrophotometer* disponible en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile para medir la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 465 nm [78].

A partir de lo anteriormente descrito, es posible obtener el porcentaje de degradación, según lo presentado en la Ecuación (4.3).

$$\%_{deg} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Donde C_0 es la concentración del tinte al encender la luz UV, mientras C_f corresponde a la concentración una vez finalizada la exposición a la luz [79].

Por otro lado, se puede determinar la constante cinética a partir del ajuste de la expresión $\ln(C_0/C)$, considerando la aproximación a una cinética de primer orden [80]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (4.4)$$

5. Resultados y Discusión

5.1. Caracterización de Materiales

5.1.1. Espectroscopía Raman

En la Figura 5.1 se presentan los espectros Raman obtenidos para las muestras de $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. La muestra de $Ti_3C_2T_x$ evidencia la desaparición de los picos correspondientes a la fase MAX, obteniéndose también un pico correspondiente al TiO_2 , lo cual puede indicar la formación de pequeñas cantidades de TiO_2 asociados a la oxidación en el almacenamiento de la muestra. Por otro lado, al observar los datos correspondientes a $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, se logró obtener TiO_2 en la superficie de $Ti_3C_2T_x$ a partir de su oxidación, reflejados en la aparición de los picos característicos de TiO_2 . Además, el aumento de la intensidad en 1600 cm^{-1} indica la formación de carbono en estructura amorfa, obtenido como consecuencia de la formación de TiO_2 a partir de $Ti_3C_2T_x$.

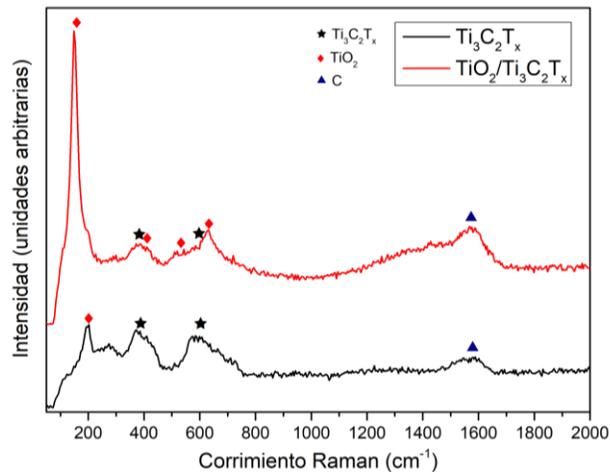


Figura 5.1. Resultados de Espectroscopía Raman para $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$

5.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 5.2 muestra los patrones de difracción para muestras de $Ti_3C_2T_x$ MXene y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. Cabe indicar que los difractogramas son equivalentes para estructuras con distintos números de láminas, es decir, son similares para las muestras *multi-layer* y *few-layer*.

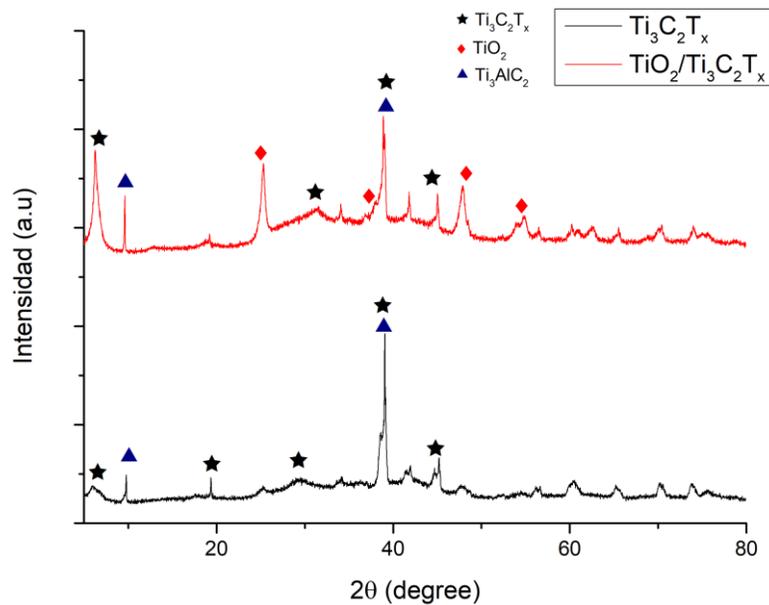


Figura 5.2. Patrón de difracción de $Ti_3C_2T_x$ y $TiO_2/Ti_3C_2T_x$

Es posible evidenciar a partir de los patrones que se produce un pico en $38,9^\circ$, lo cual indica la presencia de una pequeña cantidad de Ti_3AlC_2 en la muestra, la cual se ve disminuida en función de lo esperado a partir de la síntesis de MXene utilizando ácido fluorhídrico preparado *in situ*. Otro elemento que permite comprobar lo anterior es el desplazamiento del pico en $9,8^\circ$, acercándose a 6° . De esta forma, se puede comprobar que a partir de la metodología utilizada se obtiene exitosamente $Ti_3C_2T_x$ MXene, con una baja cantidad de fase MAX residual. Además, la presencia de pequeños picos a los 25° y 45° indica la posibilidad de un proceso de formación secundaria de TiO_2 en el MXene, a causa de la oxidación del material por la exposición al aire.

Por otro lado, el patrón de difracción obtenido para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ exhibe los picos esperados, con lo cual es posible comprobar la formación de TiO_2 en la muestra, siendo además en forma anatasa.

5.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La Figura 5.3 y Figura 5.4 presentan las imágenes SEM obtenidas para las muestras en polvo de ML- $Ti_3C_2T_x$ y FL- $Ti_3C_2T_x$ respectivamente, junto con sus correspondientes espectroscopías EDS. Es posible observar a partir de estas la formación de partículas compuestas por un gran número de láminas dispuestas de forma irregular. Lo anterior se debe principalmente a la técnica de síntesis utilizada; como se explicó anteriormente, la definición de la estructura de un MXene se evidencia mejor usando ácido fluorhídrico comercial que al prepararlo *in situ*.

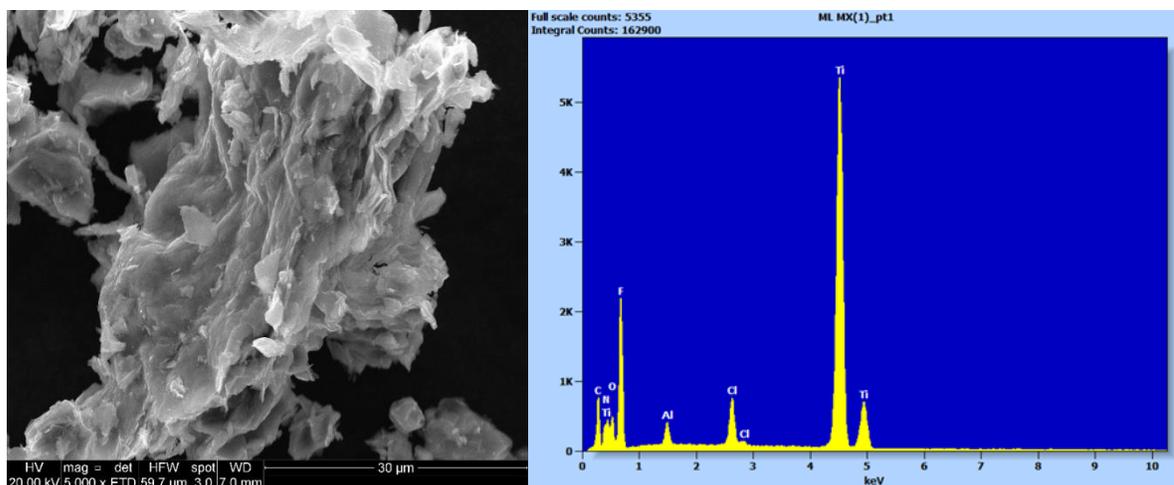


Figura 5.3. Resultado SEM y EDS de ML- $Ti_3C_2T_x$

Por otro lado, la Figura 5.4 presenta un delaminado exitoso de la muestra en base al uso de los iones Li^+ y H^+ como intercalantes, obteniéndose estructuras formadas por un pequeño número de capas.

Los resultados de EDS muestran en ambos casos la disminución de $Ti_3C_2T_x$ dado por el pequeño pico asociado al aluminio. Además, se evidencia la aparición de picos de los grupos superficiales cloro y flúor. El pico aún existente de aluminio indica la presencia de residuos de fase MAX en la muestra, con valores dentro de lo esperado por literatura. No obstante, el hecho de contar con residuos del precursor puede afectar negativamente el rendimiento del material en las pruebas fotocatalíticas, debido a que, al no presentarse la estructura laminar del MXene, la superficie disponible para el contacto con el tinte disminuye considerablemente. En el Anexo D se presenta el espectro de EDS de un duplicado de la muestra de $Ti_3C_2T_x$, que permite verificar la reproducibilidad de la síntesis para la obtención de MXene.

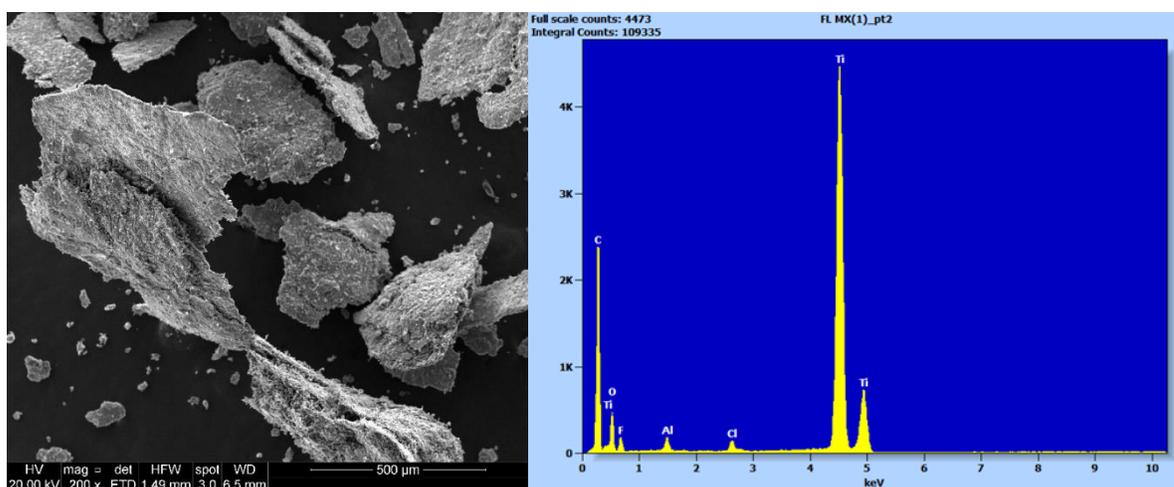


Figura 5.4. Resultado SEM y EDS de FL- $Ti_3C_2T_x$

La Figura 5.5 y Figura 5.6 corresponden a los resultados de SEM y EDS obtenidos para las muestras de ML- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ y FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ respectivamente. Es posible ver que en ambos casos se mantiene la estructura laminar de las partículas, aumentando las irregularidades en la superficie de estas. Además, los resultados obtenidos en EDS demuestran una considerable disminución en

carbono, aluminio, flúor y cloro, asociado a una disminución de los grupos superficiales provocado por la formación del TiO_2 en la estructura.

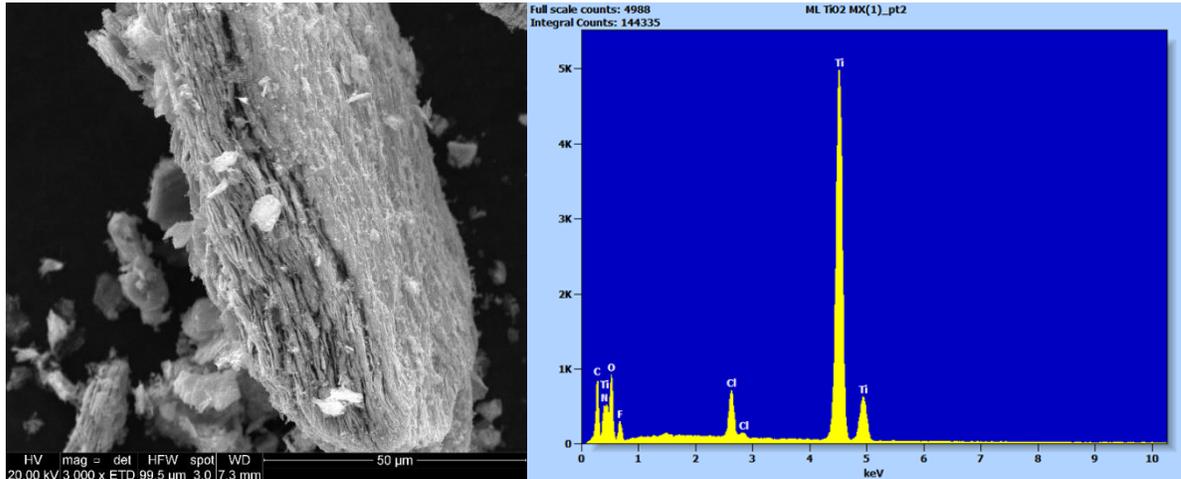


Figura 5.5. Resultado SEM de ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

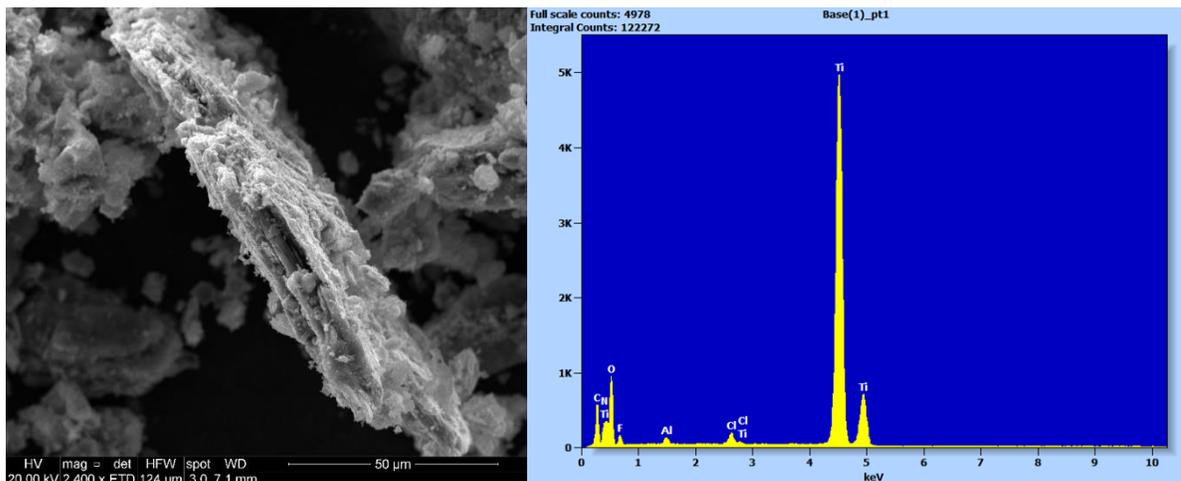


Figura 5.6. Resultado SEM de FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

5.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 5.7 y Figura 5.8 se presentan los resultados obtenidos de microscopía electrónica de Transmisión para muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ con distinto número de capa, junto a sus correspondientes EDS. Se aprecia que se logró conformar láminas de MXene, donde además es posible contrastar como el número de láminas es considerablemente mayor en ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, reflejado en la notoria opacidad que presenta esta muestra al comparar con FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Los espectros de EDS verifican la desaparición de aluminio en la muestra, tal como se evidenció para la Microscopía Electrónica de Barrido.

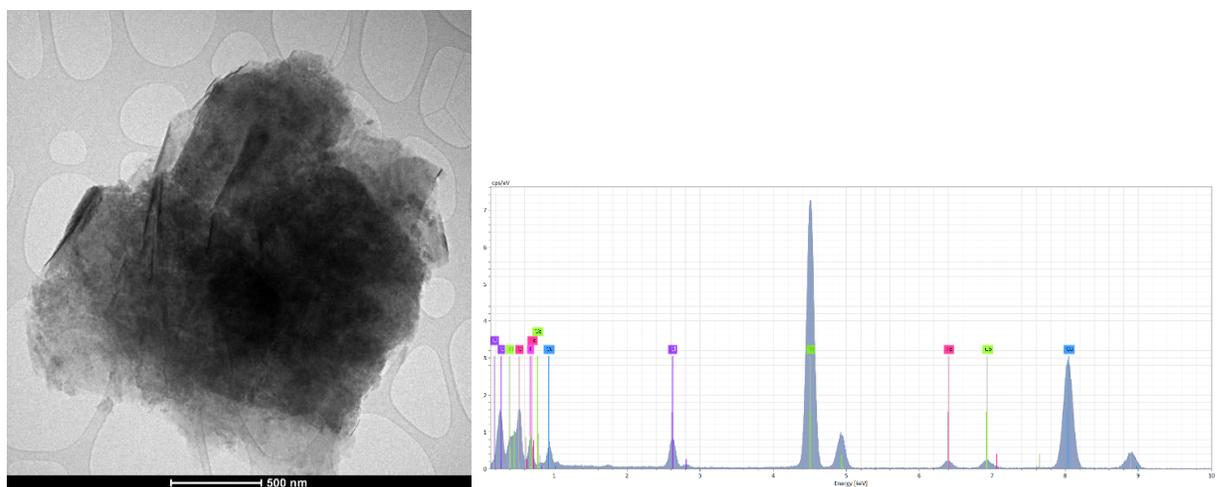


Figura 5.7. Resultados TEM y EDS de ML- $Ti_3C_2T_x$.

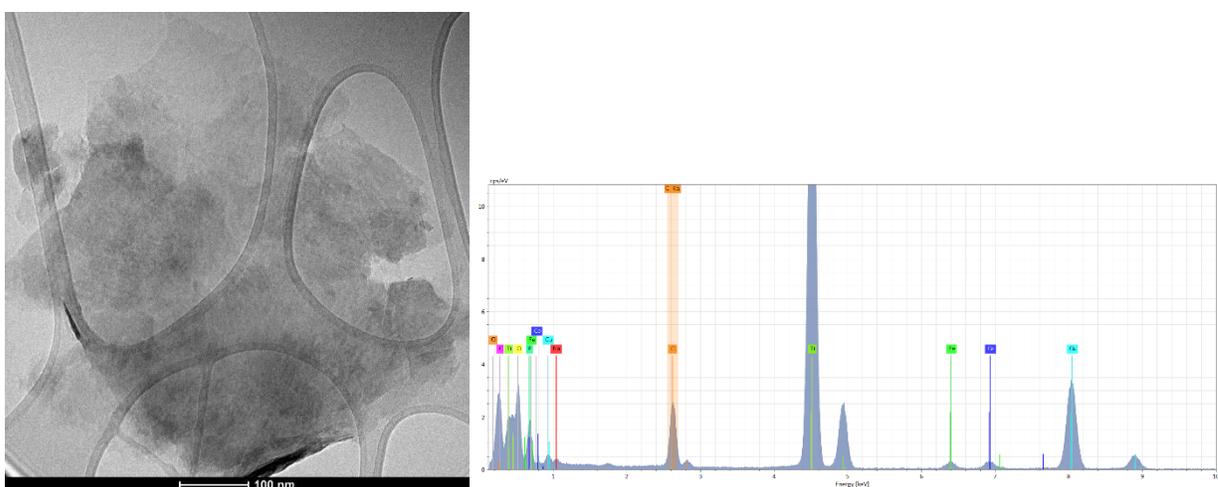


Figura 5.8. Resultados TEM y EDS de FL- $Ti_3C_2T_x$.

Además, es posible observar en la Figura 5.9 y Figura 5.10 los resultados obtenidos para las muestras de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. En estas se puede apreciar las zonas donde se tiene formación de TiO_2 , lo cual se nota de mayor manera para ML- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ que para FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$.

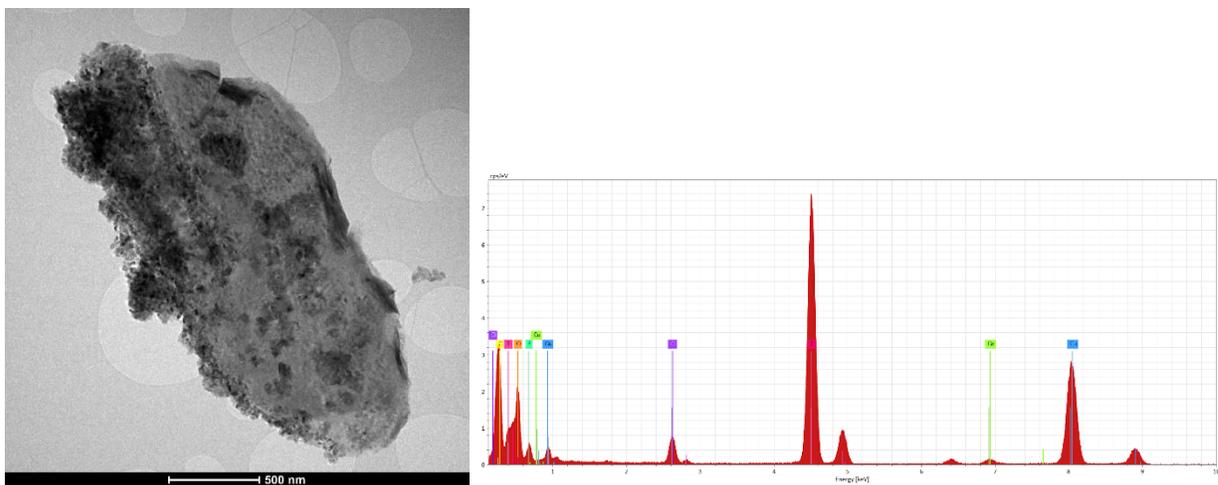


Figura 5.9. Resultados TEM y EDS de ML- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$.

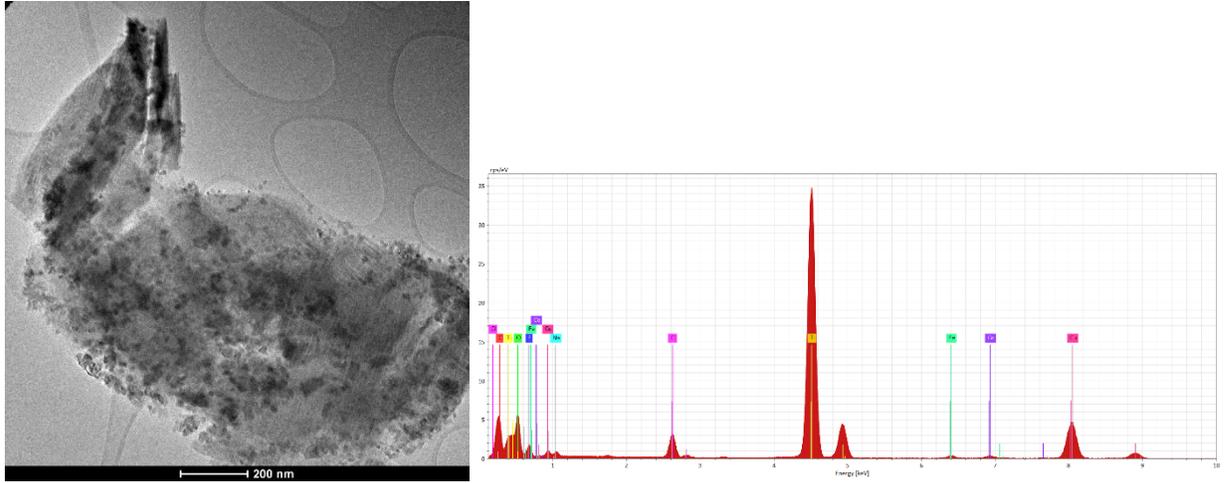


Figura 5.10. Resultados TEM y EDS de FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x.

5.1.5. Espectrofotometría UV-Visible: Cálculo de brecha de banda prohibida

A continuación, se presentan los resultados de Espectroscopía UV-Visible tras aplicar el método de Tauc según lo indicado en las secciones 3.1.2 y 4.4.6. En cada gráfico se especifica la zona donde cambia la pendiente en cada curva junto con la intersección con el eje x.

La Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13 y Figura 5.14 presentan los espectros para las muestras de Ti₃C₂T_x y TiO₂/Ti₃C₂T_x con distinto número de capas. Para el caso de las muestras de Ti₃C₂T_x se consideraron transiciones directas permitidas ($\gamma = 1/2$) [81], mientras que para TiO₂/Ti₃C₂T_x fueron consideradas indirectas permitidas ($\gamma = 2$) [57].

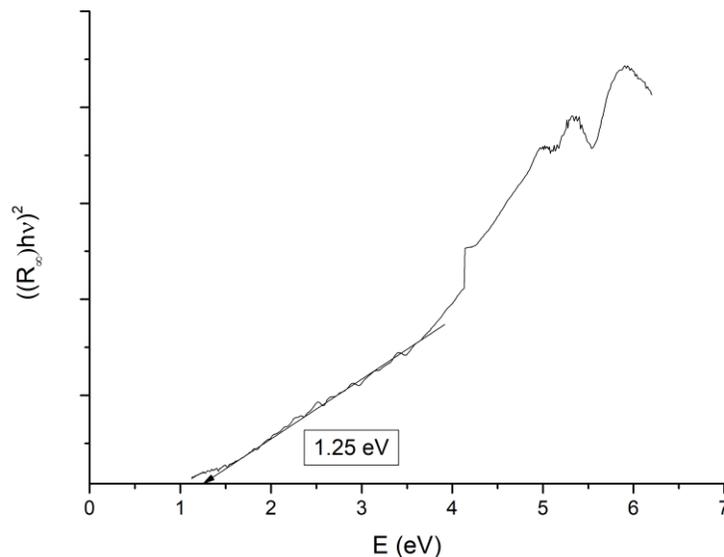


Figura 5.11. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para ML-Ti₃C₂T_x

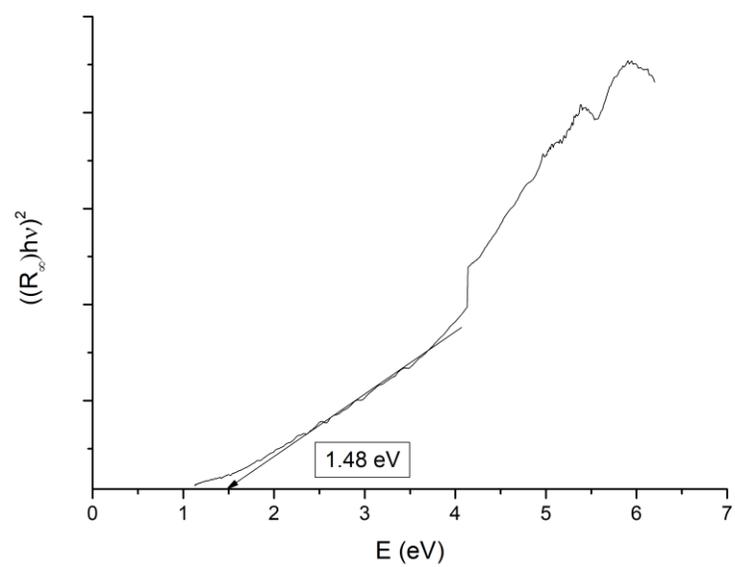


Figura 5.12. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para $FL-Ti_3C_2T_x$

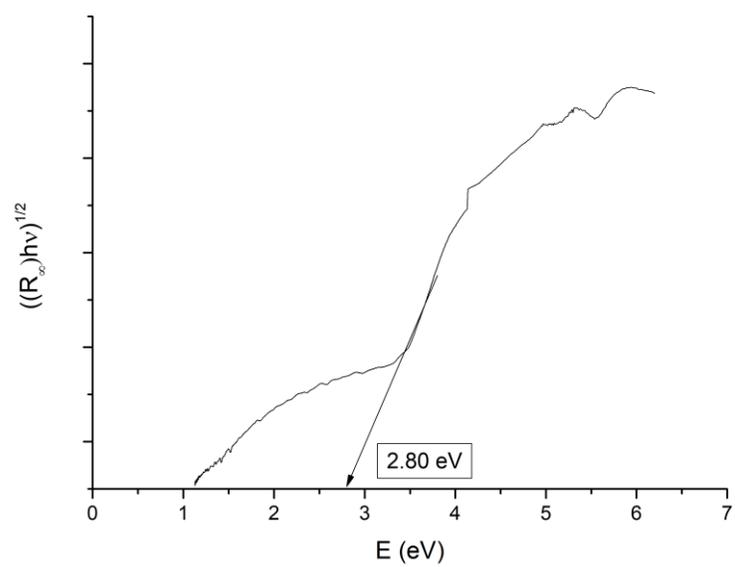


Figura 5.13. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para $ML-TiO_2/Ti_3C_2T_x$

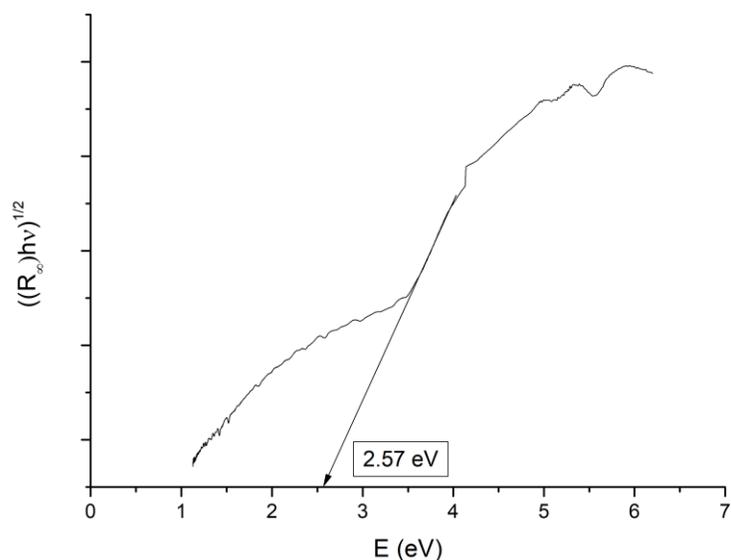


Figura 5.14. Espectroscopía UV-Visible con método de Tauc para FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x

A partir de los anteriores gráficos, se obtienen los valores de brecha de banda prohibida para cada muestra, los que se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de brecha de banda prohibida obtenidos para las muestras de Ti₃C₂T_x y TiO₂/Ti₃C₂T_x.

Especie	Banda prohibida [eV]
ML-Ti ₃ C ₂ T _x	1,25
FL-Ti ₃ C ₂ T _x	1,48
ML-TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	2,80
FL-TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x	2,57

A partir de la Tabla anterior, es posible evidenciar que los valores obtenidos para Ti₃C₂T_x se mantienen ligeramente menores a lo reportado en la literatura, lo cual se puede asociar a una mayor presencia de grupos superficiales flúor y cloro, los cuales no resultan catalíticamente activos [41][42]. Por otro lado, se tiene un aumento de los valores de brecha de banda en TiO₂/Ti₃C₂T_x con respecto a lo reportado, lo cual significa un aumento de la anatasa formada durante la oxidación de las estructuras, aumentando las brechas hacia valores cercanos al de la anatasa (3,2 eV [82]).

Por otro lado, cabe destacar que se reporta una diferencia entre los valores de brecha de banda prohibida según la estructura de cada material. Para el caso de Ti₃C₂T_x esto es posible relacionarse con el hecho de que, dada la menor estabilidad que presenta una estructura con menor número de láminas, estas se pueden oxidar en un menor tiempo, obteniéndose así TiO₂ de forma no controlada. En contraste, el aumento del valor de brecha de banda para ML-TiO₂/Ti₃C₂T_x se vincula a una mayor formación de TiO₂ durante la oxidación, lo cual también queda en evidencia en las estructuras obtenidas en la Microscopía Electrónica de Transmisión (Figura 5.9 y Figura 5.10).

5.1.6. Fluorimetría: cuantificación de radicales OH•

En la Figura 5.15 se observan las concentraciones de radicales hidroxilo obtenidas a través de la fluorimetría para las muestras FL- $Ti_3C_2T_x$ y FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$. A partir de esta, queda en evidencia el considerable aumento en la concentración de OH^\bullet en FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ a partir de los 50 minutos, obteniéndose un máximo de concentración a los 110 minutos. En contraste, la muestra FL- $Ti_3C_2T_x$ no presenta formación de radicales durante todo el periodo de medición, donde el máximo de concentración se obtiene al inicio de la prueba (presumiblemente debido a una leve formación de radicales en la exposición a luz visible). De esta forma, se deduce una mayor actividad fotocatalítica en la muestra de $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ tras la exposición a luz ultravioleta.

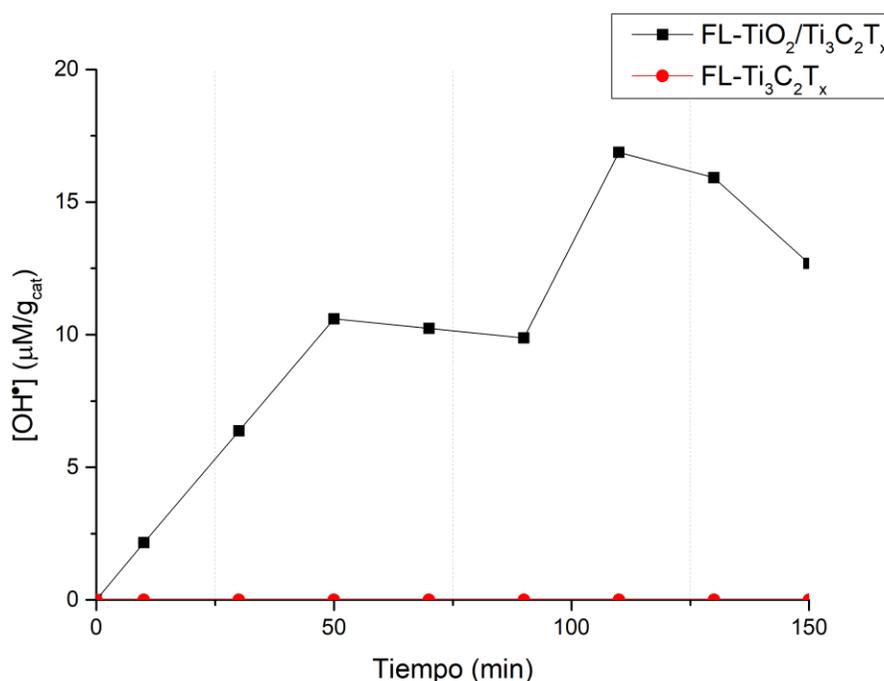


Figura 5.15. Concentración de radicales hidroxilo producidos por muestras de FL- $Ti_3C_2T_x$ y FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ mediante la irradiación con luz UV.

5.1.7. Análisis de Resultados: Caracterización de Materiales

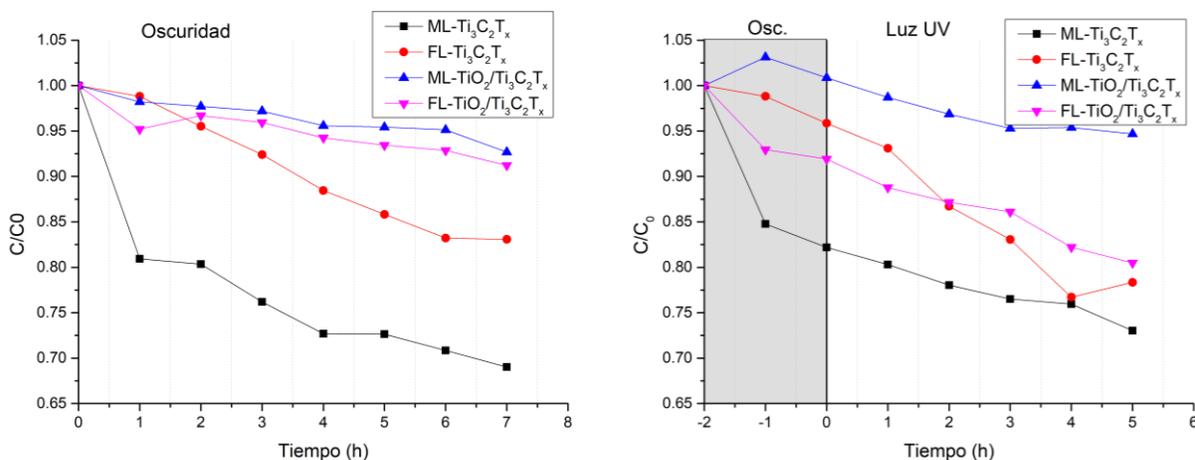
A partir de los resultados obtenidos en las distintas técnicas de caracterización, se evidencia la formación eficiente de $Ti_3C_2T_x$ MXene a partir de Ti_3AlC_2 . La técnica de síntesis de grabado utilizando fluoruro de litio y ácido clorhídrico provoca la formación de partículas con una menor definición estructural que las formadas a partir de la síntesis usando ácido fluorhídrico comercial, donde se obtiene una estructura en forma de acordeón bien determinada; además, el utilizar ácido fluorhídrico preparado *in situ* conlleva a la obtención de muestras con un bajo porcentaje de fase MAX.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión dan cuenta de un exitoso proceso de separación de las láminas, notándose de forma definida una diferencia estructural entre las muestras *multi-layer* y *few-layer*.

Por otro lado, los resultados obtenidos en Difracción de Rayos X y Espectroscopía Raman indican que se formó de manera exitosa TiO_2 en la superficie de los MXenes, a partir de la técnica de oxidación solvotermal. Al formarse anatasa, se ven aumentados los valores de brecha de banda prohibida, lo cual permite proyectar un aumento de la actividad fotocatalítica de las estructuras en desmedro de la muestra de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

5.2. Respuesta de los Materiales en la Degradación de naranja de metilo

Luego de la síntesis y caracterización de los materiales, se comparó el desempeño de las muestras en la degradación de naranja de metilo. Para ello, se realizaron pruebas en oscuridad y bajo la exposición a luz ultravioleta. Considerando el alto rendimiento de los MXenes para la adsorción de tintes, se realizaron las pruebas con naranja de metilo en una concentración de 20 mg/L, a una dosis de 50 mg de catalizador por 200 mL de tinte (0,25 g/L); de esta forma es posible apreciar la degradación en cada prueba [83]. La Figura 5.16 presenta los resultados obtenidos para dichas pruebas con los materiales en estudio, los cuales se resumen en la Tabla 5.2.



(a) Oscuridad por 7 horas

(b) Oscuridad por 2 horas, luz UV por 5 horas

Figura 5.16. Resultado comparativo de pruebas fotocatalíticas para distintas estructuras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Tabla 5.2. Resultados de pruebas fotocatalíticas para distintas estructuras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ y $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Muestra	Porcentaje remoción en Oscuridad [%]	Porcentaje degradación [%]	Relación Degradación/Remoción en Oscuridad
ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	30,98	26,97	0,87
FL- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	16,93	21,65	1,28
ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	7,32	5,31	0,73
FL- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	8,78	19,53	2,22

Del gráfico se observa que, tras 5 horas de exposición a luz, ninguna de las muestras obtuvo una alta remoción de tinte; no obstante, esto está provocado por la alta concentración de tinte y baja masa de sólido, lo cual presenta notorias diferencias con las pruebas expuestas en la literatura. Tanto las muestras ML- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como ML- $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ presentan mayor remoción en la prueba de

oscuridad que al exponerse a luz UV, lo cual indicaría que el fenómeno que ocurre en ambos casos corresponde a la adsorción del tinte, más no presenciándose degradación. A pesar de que se evidencia un menor valor de $\frac{C}{C_0}$ en el caso de FL-Ti₃C₂T_x que para FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x, las relaciones de remoción entre la muestra en luz UV y en oscuridad presentadas en la Tabla 5.2 permiten notar que la diferencia de resultados en cada experimento resulta considerablemente mayor para FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x, obteniéndose más del doble de remoción en luz para esta muestra. De esto se infiere que en las muestras de Ti₃C₂T_x sin oxidar se sigue teniendo adsorción física, y que este es el fenómeno predominante para la remoción del tinte en estos casos. En este sentido, la diferencia entre los resultados en oscuridad y luz UV se debería principalmente a inconsistencias en la preparación del montaje (preparación del tinte, masado de material y filtrado para separación de la muestra).

Luego, se determina que la muestra que presenta un mejor rendimiento en el área de degradación de tintes es FL-Ti₃C₂T_x, determinado no solo por su resultado final de $\frac{C}{C_0}$ tras 5 horas de exposición, sino que también por las diferencias de resultados que presenta con la prueba en oscuridad. En función a esto, se realizan pruebas a dos configuraciones de concentración de tinte (10 mg/L y 20 mg/L) y tres configuraciones de dosis en la prueba, durante 6 horas. Los resultados de dichas pruebas se presentan en la Figura 5.17 y Figura 5.18 y la Tabla 5.3.

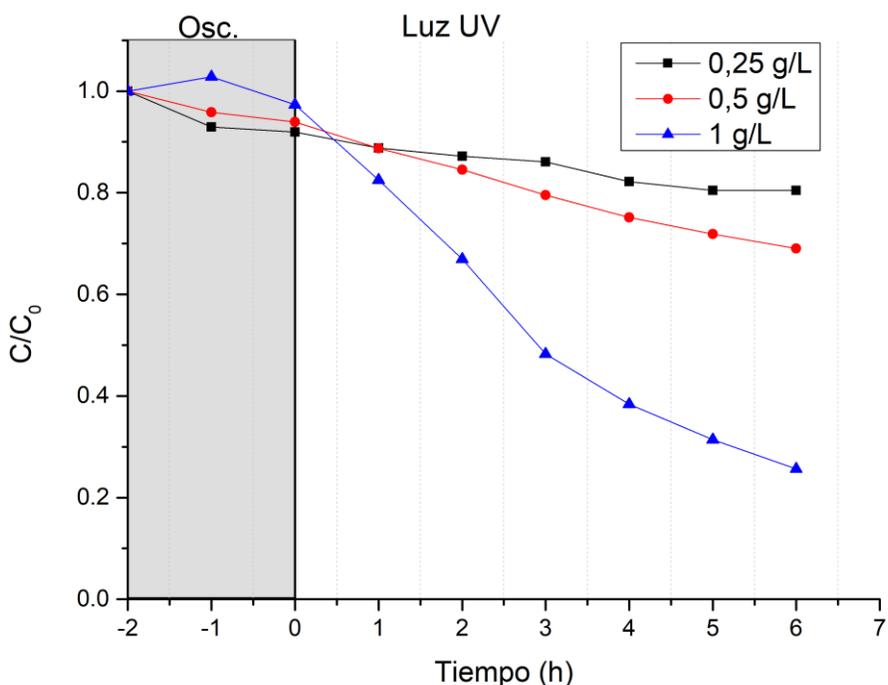


Figura 5.17. Prueba de degradación de naranja de metilo 20 mg/L, usando distintas dosis de FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x.

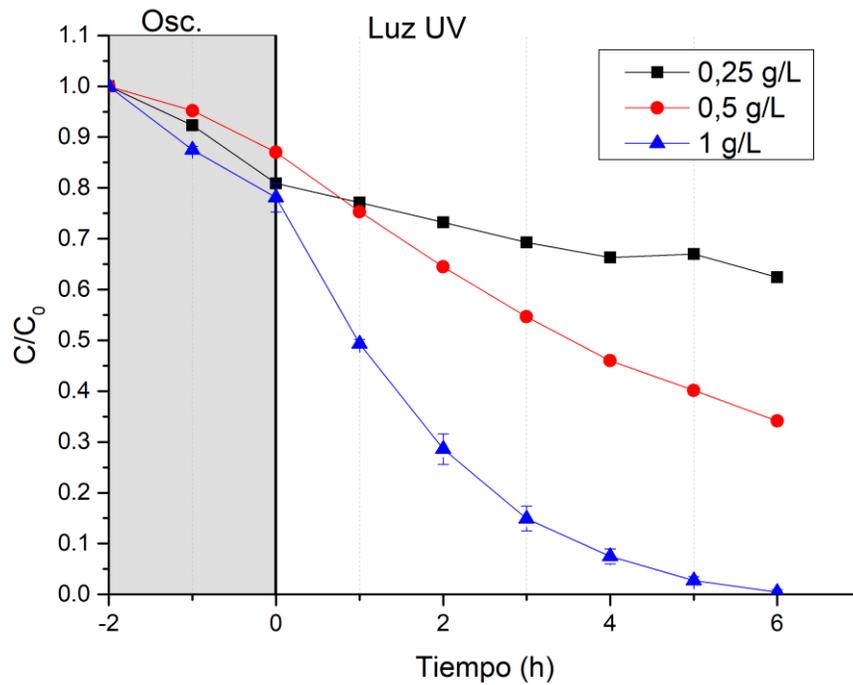


Figura 5.18. Prueba de degradación de naranja de metilo 10 mg/L, usando distintas dosis de FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x.

Tabla 5.3. Resultados de pruebas fotocatalíticas para la muestra FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x

Concentración tinte [mg/L]	Dosis [g catalizador /L tinte]	Porcentaje Degradación en luz [%]
20	0,25	12,45
	0,5	26,50
	1	73,67
10	0,25	22,85
	0,5	60,77
	1	98,55

A partir de las Figuras, queda en evidencia la degradación del tinte usando FL-TiO₂/Ti₃C₂T_x como catalizador, al utilizar concentraciones de tinte y carga de la muestra similares a las establecidas en la literatura. Para la carga de 1 g/L y concentración de tinte 10 mg/L, se obtiene un porcentaje de remoción en oscuridad de 17,94% tras 2 horas, y un porcentaje de degradación en luz UV de 98,55% del tinte restante tras 6 horas de exposición. La Figura 5.19 y Figura 5.20 presentan los espectros de las muestras tomadas a 20 y 10 mg/L respectivamente, donde el pico característico del naranja de metilo disminuye a medida que pasa el tiempo hasta su desaparición casi completa. Esto indica que las moléculas del tinte se degradan por la acción del material bajo la exposición a luz UV; lo cual es consistente con la opacidad de las soluciones presentadas en las mismas Figuras, las cuales se hace más transparentes con el tiempo.

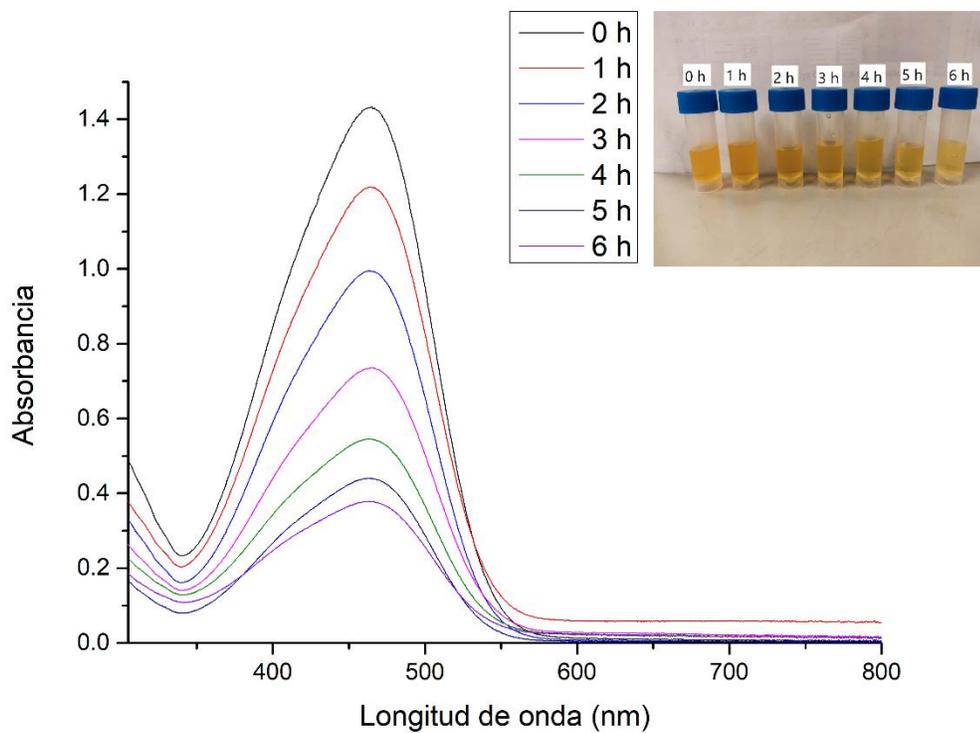


Figura 5.19. Espectro UV-Visible y soluciones obtenidas a distintos tiempos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo 20 mg/L, con dosis 1 g/L.

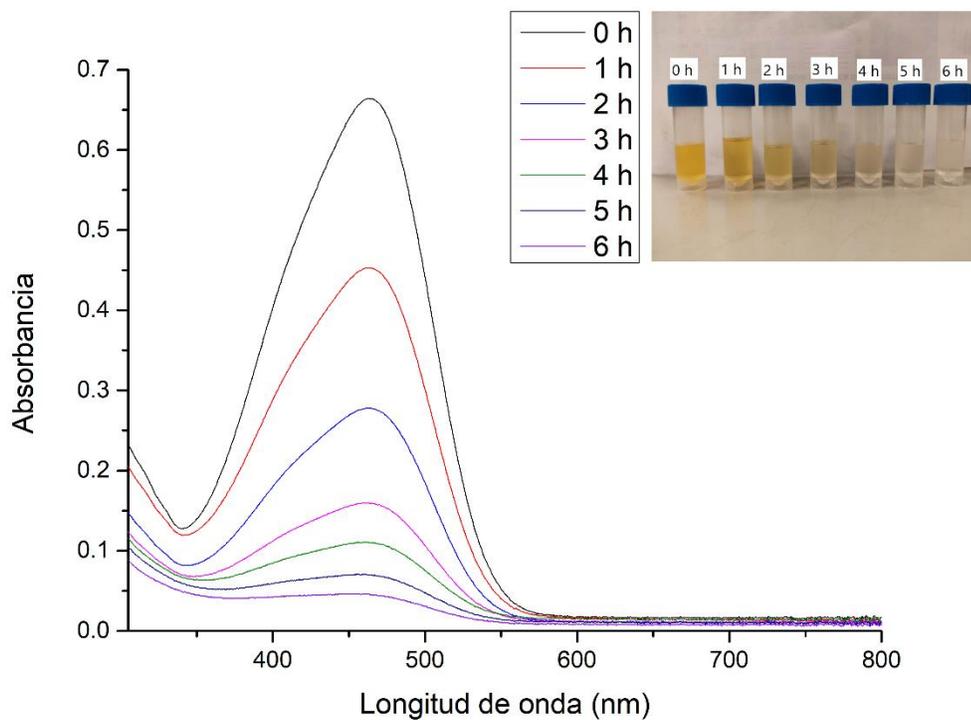


Figura 5.20. Espectro UV-Visible y soluciones obtenidas a distintos tiempos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo 10 mg/L, con dosis 1 g/L.

Con el fin de validar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, se repitió la prueba fotocatalítica usando naranja de metilo 10 mg/L, con una dosis de 1 g/L. El error comprendido entre ambas pruebas se puede observar en las barras presentes en la Figura 5.18. En la prueba de reproducibilidad, se obtuvo un 99,42% de degradación. La pequeña diferencia entre los datos de ambas pruebas es atribuible a imprecisiones en el montaje, demostrando la consistencia y reproducibilidad en el procedimiento de degradación.

En la Figura 5.21 se presentan los resultados del ajuste cinético lineal de $\ln(C_0/C)$ para cada carga utilizada, a partir de la cual se obtienen resultados para k_{app} . Por otro lado, los valores obtenidos para la constante cinética se resumen en la Tabla 5.4. Es posible observar que el valor óptimo de k_{app} se presenta para la dosis de 1 g/L, no obstante, esta resulta 3,8 veces menor a la reportada para el TiO_2 , lo cual indica que tomará más tiempo para degradar el tinte [57].

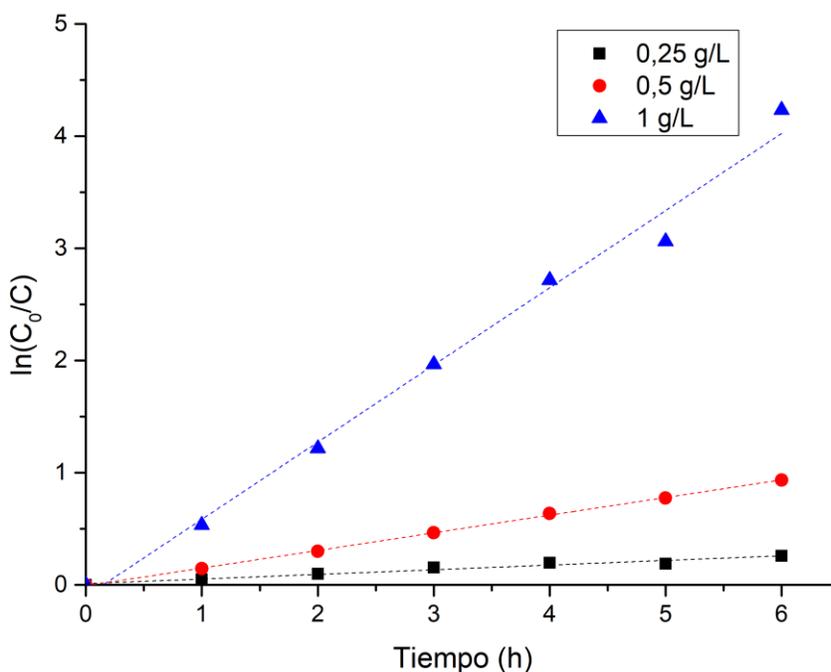


Figura 5.21. Ajuste cinético lineal de la degradación de naranja de metilo 10 mg/L utilizando FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$

Tabla 5.4. Constantes cinéticas k_{app} para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo usando FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$

Carga [g/L]	Porcentaje Degradación [%]	k_{app} [1/h]	R ²
0,25	22,85	0,041	0,955
0,5	60,77	0,157	0,999
1	98,55	0,688	0,987

5.2.1. Análisis de Resultados: Pruebas Fotocatalíticas

La formación de anatasa en $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ permite un considerable aumento en los portadores de carga generados, los cuales son capturados en la superficie de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, promoviendo las reacciones REDOX y, en consecuencia, que se formen los radicales; esto causa altos rendimientos de degradación para el tinte, inhibiendo en simultáneo la adsorción por parte del material. Lo anterior concuerda con el aumento de la brecha de banda prohibida hacia valores más cercanos al del TiO_2 , y es validado por las pruebas de fluorimetría, donde solo se obtiene aparición de radicales hidróxilo para esta muestra. En contraste, las muestras de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ presentan una actividad fotocatalítica prácticamente nula en su superficie, a pesar de sus altos porcentajes de remoción.

En el caso de $\text{ML-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, sus valores de brecha de banda no se condicen con los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas, obteniendo valores similares en oscuridad que en luz. En este sentido, se debe considerar que, al disminuir el número de láminas, la muestra presenta un mayor área superficial, donde la exposición de los grupos superficiales provoca un mayor contacto con el tinte [84]. Por otro lado, es de esperar que el área de $\text{ML-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ disminuya a causa de la formación de partículas de anatasa entre las láminas. Por otro lado, el área superficial de los MXene justifica un alto rendimiento de este material en la adsorción de tintes [83].

Tabla 5.5. Comparación de resultados obtenidos en degradación fotocatalítica de naranja de metilo con $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, con pruebas en literatura.

Muestra	Técnica de preparación	Luz	Tiempo [min]	Porcentaje degradación [%]	k_{app} [1/h]	Referencia
Sintetizada en el presente estudio	Grabado químico con HCl y LiF, oxidación con isopropanol	UV	360	99,42	0,688	-
Sintetizada por H. Li	Grabado químico con HCl y LiF, decorado en ambiente de argón	UV	40	99,6	6,12	[57]
Sintetizada por J. Chen	Grabado químico con HF, oxidación con isopropanol	Visible	75	90,5	1,83	[86]
Sintetizada por V.Q. Hieu	Grabado químico con HF, oxidación con borohidruro de sodio y HCl	Visible	40	99	Sin reportar	[87]

La Tabla 5.5 compara los resultados obtenidos en las pruebas fotocatalíticas de este estudio con muestras de $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ reportadas en la literatura. El tiempo utilizado en la degradación de naranja de metilo resulta considerablemente mayor al utilizado en los estudios de literatura,

reflejándose en valores cerca de 10 veces mayores de k_{app} al reportado en el presente estudio [57]; ante esto, es necesario tomar en cuenta que el material obtenido a partir de la síntesis con ácido clorhídrico y fluoruro de litio presenta irregularidades en la estructura laminar formada; esto causa que la superficie de contacto sea irregular, lo cual provoca diferencias considerables en degradación al comparar con muestras a partir de MXene sintetizado con ácido fluorhídrico comercial. En el caso de la muestra sintetizada por H. Li, se evidencia una diferencia que podría ser provocada por la cantidad de TiO_2 en la muestra, debido a que, al contrario de la muestra oxidada, en una muestra con decorado de TiO_2 se cuantifica la proporción de cada especie presente en el material, lo cual permite optimizar la cantidad de TiO_2 presente en el MXene para obtener mayores porcentajes de degradación en menor tiempo. Para comparar adecuadamente el estudio con los resultados obtenidos, se requeriría cuantificar la cantidad de anatasa presente en las muestras de MXene a partir de análisis termogravimétrico (TGA), o del método de Rietveld, utilizando los patrones obtenidos de DRX [88][89].

En la prueba de degradación, el naranja de metilo se ven atraídas a la carga superficial del TiO_2 , lo cual permite la reacción con los radicales hidroxilo en la superficie del material y la descomposición del tinte. Esta atracción es provocada por la carga negativa que tiene el tinte, lo que se evidencia en la Figura 3.4 presentada anteriormente. En este sentido, es de esperar que los altos porcentajes de degradación con $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ se puedan replicar al estudiar la remoción fotocatalítica de otros tintes de carácter aniónico tales como el rojo de metilo, rojo congo o eosina B. Por otro lado, en el caso de tintes de carácter catiónico como la rodamina B, verde de metilo o verde malaquita, se requerirá de un ajuste de pH para poder obtener resultados positivos en degradación fotocatalítica, para contrarrestar el efecto de la repulsión entre las partículas de tinte y catalizador [90].

Los valores obtenidos para k_{app} indican la alta actividad fotocatalítica de las muestras de FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, dándose una diferenciación de las constantes en función de la carga debido a la distinta superficie activa para el desarrollo de las reacciones REDOX. No obstante, el desarrollo de distintas técnicas de síntesis de MXene y posterior formación de TiO_2 , junto con un ajuste de los parámetros de tiempo de reacción y temperatura durante la oxidación permitirán un aumento de la actividad fotocatalítica por parte de los materiales, mayores valores de k_{app} y por lo tanto menores tiempos de remoción de tinte.

6. Conclusiones

En el presente trabajo, se prepararon nanopartículas de $Ti_3C_2T_x$ MXene, analizando el rendimiento de estas y de materiales en base a este en el ámbito de degradación fotocatalítica de tintes orgánicos.

A partir de la técnica de grabado químico *in situ* utilizando HCl y LiF, se sintetizó $Ti_3C_2T_x$, obteniéndose muestras con estructuras *few-layer* y *multi-layer*. Las imágenes obtenidas a partir de microscopía electrónica de transmisión y barrido demuestran la formación de partículas laminares con distinto número de láminas entre ML- $Ti_3C_2T_x$ y FL- $Ti_3C_2T_x$, demostrando de esta forma un exitoso proceso de grabado y delaminado. No obstante, las partículas conformadas presentan una menor definición de sus láminas, además de contar con una cantidad mínima de fase MAX Ti_3AlC_2 .

Posteriormente, se utilizó la técnica de oxidación solvotermal con isopropanol, a una temperatura de 190°C. Con esto se formó TiO_2 en la superficie de las partículas de MXene, que se evidenciaron mediante espectroscopía Raman. El procedimiento también muestra un cambio en la morfología de las partículas observado a través de microscopía electrónica, mientras que a partir de difracción de rayos X se identificó que la fase de TiO_2 obtenida es principalmente anatasa.

En base a la Espectrofotometría UV-Visible y el método de Tauc (aplicando las particularidades de la teoría de Kubelka-Munk), se determinaron los valores de brecha de banda prohibida de los materiales sintetizados. En las muestras de $Ti_3C_2T_x$, se obtuvieron valores ubicados en el espectro infrarrojo, mientras que para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ se lograron valores dentro del espectro visible, cercano a la zona ultravioleta.

La comparación en las pruebas fotocatalíticas demostró la competencia entre la degradación y la adsorción física del tinte naranja de metilo. En las muestras de $Ti_3C_2T_x$, la similitud de la remoción entre las pruebas de oscuridad y las pruebas en exposición a luz UV indican la alta adsorción resultante, resultando mayor a la degradación.

En contraste, los resultados obtenidos para $TiO_2/Ti_3C_2T_x$ son dispares en función de las estructuras obtenidas, lográndose un rendimiento en fotocatalisis considerablemente mayor para la muestra *few-layer*. Resulta posible ahondar en las diferencias entre estos resultados mediante la técnica de caracterización de isoterma BET.

Realizando pruebas con modificación en la concentración de tinte y la proporción entre volumen de tinte y masa de catalizador, fue posible comprobar la actividad fotocatalítica que presenta el material FL- $TiO_2/Ti_3C_2T_x$, demostrando la degradación de la solución. A partir de lo anterior, es posible concluir que la formación de TiO_2 en la superficie de la muestra de $Ti_3C_2T_x$ mejora el rendimiento fotocatalítico de la muestra, favoreciendo la degradación de tintes contaminantes.

El estudio realizado permite el análisis del $Ti_3C_2T_x$ para la formación de materiales fotocatalíticamente activos. A partir de este, se puede desarrollar de mayor forma el trabajo realizado mediante la funcionalización de MXenes con distintas nanopartículas que permitan un aumento de la actividad fotocatalítica. En particular, es posible profundizar el análisis del rendimiento fotocatalítico de MXenes con TiO_2 , a través del decorado de $Ti_3C_2T_x$ con partículas de TiO_2 P25 comercial y la comparación de los resultados en la degradación de tintes.

Finalmente, hay que tener en cuenta que el positivo rendimiento de las muestras de MXene en la adsorción del naranja de metilo permite plantear un estudio más profundo de este fenómeno, donde la estructura de las partículas de $Ti_3C_2T_x$ provocan un alto interés de este material en la adsorción de contaminantes, ampliando las posibilidades de los MXenes en la limpieza y descontaminación de las aguas a nivel global.

Bibliografía

- [1] S. N. Zulkifli, H. A. Rahim, and W.-J. Lau, "Detection of contaminants in water supply: A review on state-of-the-art monitoring technologies and their applications," *Sens Actuators B Chem*, vol. 255, pp. 2657–2689, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.09.078.
- [2] I. Mohmood, C. B. Lopes, I. Lopes, I. Ahmad, A. C. Duarte, and E. Pereira, "Nanoscale materials and their use in water contaminants removal-a review," Mar. 01, 2013, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s11356-012-1415-x.
- [3] M. Haseena, "Water pollution and human health.", [Online]. Available: <http://www.alliedacademies.org/environmental-risk-assessment-and-remediation/>
- [4] R. Saravanan, F. Gracia, and A. Stephen, "Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis," 2017, pp. 19–40. doi: 10.1007/978-3-319-62446-4_2.
- [5] A. S. M. Nur *et al.*, "A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV–vis irradiation," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 47, p. 102728, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102728.
- [6] K. Maheshwari, M. Agrawal, and A. B. Gupta, "Dye Pollution in Water and Wastewater," 2021, pp. 1–25. doi: 10.1007/978-981-16-2892-4_1.
- [7] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, and M. A. Nadeem, "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview," 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4ra06658h.
- [8] V. Selvaraj, T. Swarna Karthika, C. Mansiya, and M. Alagar, "An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications," *J Mol Struct*, vol. 1224, p. 129195, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129195.
- [9] M. Sultana *et al.*, "Strategic development of metal doped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation activity under UV–Vis irradiation: A review," *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 7, p. 100383, 2023, doi: 10.1016/j.crgsc.2023.100383.
- [10] S. Varjani, P. Rakholiya, H. Y. Ng, S. You, and J. A. Teixeira, "Microbial degradation of dyes: An overview," *Bioresour Technol*, vol. 314, p. 123728, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123728.
- [11] A. M. S. Jorge, K. K. Athira, M. B. Alves, R. L. Gardas, and J. F. B. Pereira, "Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 55, p. 104125, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104125.
- [12] S. Porcu, F. Secci, and P. C. Ricci, "Advances in Hybrid Composites for Photocatalytic Applications: A Review," Oct. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules27206828.

- [13] J. Moan, "7 Visible Light and UV Radiation," in *Radiation at Home, Outdoors and in the Workplace*, Scandinavian Science Publisher, 2001, pp. 69–85.
- [14] G. Ertl, "Wilhelm ostwald: Founder of physical chemistry and nobel laureate 1909," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, no. 36, pp. 6600–6606, Aug. 2009, doi: 10.1002/anie.200901193.
- [15] E. Roduner, "Understanding catalysis," Dec. 21, 2014, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs00210e.
- [16] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [17] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy, and C. Munikrishnappa, "Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism," *J Hazard Mater*, vol. 164, no. 2–3, pp. 459–467, May 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.017.
- [18] R. Qian *et al.*, "Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview," *Catal Today*, vol. 335, pp. 78–90, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.053.
- [19] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem Rev*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995, doi: 10.1021/cr00033a004.
- [20] A. Z. Johannes, R. K. Pingak, and M. Bukit, "Tauc Plot Software: Calculating energy gap values of organic materials based on Ultraviolet-Visible absorbance spectrum," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, May 2020. doi: 10.1088/1757-899X/823/1/012030.
- [21] L. Gu *et al.*, "Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons," *Phys Rev B*, vol. 75, no. 19, p. 195214, May 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.195214.
- [22] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," Dec. 06, 2018, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [23] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, "A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes," *Mater Today Proc*, vol. 31, pp. A141–A150, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.

- [24] J. A. Kumar *et al.*, "Methods of synthesis, characteristics, and environmental applications of MXene: A comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 286, p. 131607, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131607.
- [25] G. Murali *et al.*, "A Review on MXene Synthesis, Stability, and Photocatalytic Applications," Sep. 27, 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsnano.2c04750.
- [26] W. Hao, S. Ren, X. Wu, X. Shen, and S. Cui, "Recent advance in the construction of 3D porous structure Ti₃C₂T_x MXene and their multi-functional applications," Dec. 15, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172219.
- [27] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, Feb. 2014, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [28] V. Natu and M. W. Barsoum, "MXene Surface Terminations: A Perspective," Oct. 19, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.jpcc.3c04324.
- [29] P. Kuang, J. Low, B. Cheng, J. Yu, and J. Fan, "MXene-based photocatalysts," Nov. 01, 2020, *Chinese Society of Metals*. doi: 10.1016/j.jmst.2020.02.037.
- [30] M. Khazaei, A. Mishra, N. S. Venkataramanan, A. K. Singh, and S. Yunoki, "Recent advances in MXenes: From fundamentals to applications," *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 23, no. 3, pp. 164–178, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.cossms.2019.01.002.
- [31] D. Xiong, X. Li, Z. Bai, and S. Lu, "Recent Advances in Layered Ti₃C₂T_x MXene for Electrochemical Energy Storage," Apr. 26, 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/sml.201703419.
- [32] R. Akhter and S. S. Maktedar, "MXenes: A comprehensive review of synthesis, properties, and progress in supercapacitor applications," *Journal of Materiomics*, vol. 9, no. 6, pp. 1196–1241, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.jmat.2023.08.011.
- [33] S. Panda, K. Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, J. Theerthagiri, S. Manickam, and M. Y. Choi, "MXene based emerging materials for supercapacitor applications: Recent advances, challenges, and future perspectives," *Coord Chem Rev*, vol. 462, p. 214518, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214518.
- [34] C. J. Zhang *et al.*, "Oxidation Stability of Colloidal Two-Dimensional Titanium Carbides (MXenes)," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 11, pp. 4848–4856, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00745.
- [35] S. Zhang *et al.*, "Ultrafine Sb Pillared Few-Layered Ti₃C₂T_xMXenes for Advanced Sodium Storage," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 9, pp. 9806–9815, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01863.

- [36] R. Wang, M. Li, K. Sun, Y. Zhang, J. Li, and W. Bao, "Element-Doped Mxenes: Mechanism, Synthesis, and Applications," Jun. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/sml.202201740.
- [37] R. Bian, G. He, W. Zhi, S. Xiang, T. Wang, and D. Cai, "Ultralight MXene-based aerogels with high electromagnetic interference shielding performance," *J Mater Chem C Mater*, vol. 7, no. 3, pp. 474–478, 2019, doi: 10.1039/c8tc04795b.
- [38] C. B. Cockreham *et al.*, "Energetic Stability and Interfacial Complexity of Ti₃C₂T_xMXenes Synthesized with HF/HCl and CoF₂/HCl as Etching Agents," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, no. 36, pp. 41542–41554, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsami.2c09669.
- [39] M. Naguib, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, "Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of MXenes," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 39, Oct. 2021, doi: 10.1002/adma.202103393.
- [40] Y. Pei *et al.*, "Ti₃C₂T_xMXene for Sensing Applications: Recent Progress, Design Principles, and Future Perspectives," Mar. 23, 2021, *American Chemical Society.* doi: 10.1021/acsnano.1c00248.
- [41] V. Soni *et al.*, "Emerging architecture titanium carbide (Ti₃C₂T_x) MXene based photocatalyst toward degradation of hazardous pollutants: Recent progress and perspectives," *Chemosphere*, vol. 293, p. 133541, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133541.
- [42] H. Zheng *et al.*, "Light absorption and photocatalytic activity enhanced by in situ formation of uniform TiO₂ nanoparticles on two-dimensional Ti₃C₂T_x surface," *J Alloys Compd*, vol. 882, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160757.
- [43] A. Mudhoo *et al.*, "Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review," Nov. 01, 2020, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.* doi: 10.1007/s10311-020-01045-2.
- [44] S. Zhang *et al.*, "photocatalytic degradation of TiO₂ via incorporating Ti₃C₂ MXene for methylene blue removal from water," *Catal Commun*, vol. 174, p. 106594, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.catcom.2022.106594.
- [45] F. Cao *et al.*, "Recent Advances in Oxidation Stable Chemistry of 2D MXenes," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 13, Apr. 2022, doi: 10.1002/adma.202107554.
- [46] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp02201g.
- [47] V. T. Quyen *et al.*, "Advanced synthesis of MXene-derived nanoflower-shaped TiO₂@Ti heterojunction to enhance photocatalytic degradation of Rhodamine B," *Environ Technol Innov*, vol. 21, p. 101286, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.eti.2020.101286.

- [48] H. Zheng *et al.*, "In situ phase evolution of TiO₂/Ti₃C₂T heterojunction for enhancing adsorption and photocatalytic degradation," *Appl Surf Sci*, vol. 545, p. 149031, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149031.
- [49] H. Zheng, X. Meng, Y. Yang, J. Chen, and S. Huo, "Bifunctional photocatalytic nanofiltration membranes with immobilized BaTiO₃/Ti₃C₂Tx catalysts for the simultaneous separation and degradation of azo compounds," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 3, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110064.
- [50] Q. Tan, Z. Yu, R. Long, N. He, Y. Huang, and Y. Liu, "Ag₃PO₄/MXene-TiO₂-T: As an all-solid Z-type photocatalytic system with stable and enhanced photocatalytic performance," *Opt Mater (Amst)*, vol. 131, p. 112685, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112685.
- [51] X. Yan, T. Ohno, K. Nishijima, R. Abe, and B. Ohtani, "Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania," *Chem Phys Lett*, vol. 429, no. 4–6, pp. 606–610, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.cplett.2006.08.081.
- [52] S. J. Kim *et al.*, "Metallic Ti₃C₂Tx MXene Gas Sensors with Ultrahigh Signal-to-Noise Ratio," *ACS Nano*, vol. 12, no. 2, pp. 986–993, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b07460.
- [53] C. E. Shuck, K. Ventura-Martinez, A. Goad, S. Uzun, M. Shekhirev, and Y. Gogotsi, "Safe Synthesis of MAX and MXene: Guidelines to Reduce Risk during Synthesis," *ACS Chemical Health and Safety*, vol. 28, no. 5, pp. 326–338, Sep. 2021, doi: 10.1021/acs.chas.1c00051.
- [54] R. S. Das and Y. K. Agrawal, "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications," *Vib Spectrosc*, vol. 57, no. 2, pp. 163–176, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.08.003.
- [55] Edinburgh Instruments, "What is Raman Spectroscopy?" [Online]. Available: <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>
- [56] A. Downes and A. Elfick, "Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine," Mar. 2010. doi: 10.3390/s100301871.
- [57] H. Li, B. Sun, T. Gao, H. Li, Y. Ren, and G. Zhou, "Ti₃C₂ MXene co-catalyst assembled with mesoporous TiO₂ for boosting photocatalytic activity of methyl orange degradation and hydrogen production," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 43, no. 2, pp. 461–471, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1872-2067(21)63915-3.
- [58] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications," Oct. 02, 2015, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [59] A. Koçak, "MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING #Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report," Feb. 2018.

- [60] Instituto de Química Física Blas Cabrera, "Scattering and diffraction. The Bragg's Law." [Online]. Available: https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html
- [61] A. Klute, "Instrumental Techniques for Determining the Potential Reactivity of Siliceous Aggregates," in *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, American Society of Agronomy, Inc., 1986.
- [62] A. K. Chatterjee, "X-Ray Diffraction," in *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 275–332. doi: 10.1016/B978-081551437-4.50011-4.
- [63] T. Zhang *et al.*, "Synthesis of two-dimensional Ti₃C₂T_xMXene using HCl+LiF etchant: Enhanced exfoliation and delamination," *J Alloys Compd*, vol. 695, pp. 818–826, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.127.
- [64] S. A. Hamdan, I. M. Ibrahim, and I. M. Ali, "COMPARISON OF ANATASE AND RUTILE TiO₂ NANOSTRUCTURE FOR GAS SENSING APPLICATION."
- [65] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, "Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization," in *Handbook of Materials Characterization*, Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113–145. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [66] B. J. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [67] D. Cao *et al.*, "Ultraviolet-assisted construction of low-Pt-loaded MXene catalysts for high-performance Li–O₂ batteries," *Energy Storage Mater*, vol. 51, pp. 806–814, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.ensm.2022.07.026.
- [68] Y. Zhang *et al.*, "Delamination of multilayer Ti₃C₂T_x MXene alters its adsorption and reduction of heavy metals in water," *Environmental Pollution*, vol. 330, p. 121777, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.envpol.2023.121777.
- [69] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, "Nanoparticle characterization techniques," in *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2018, pp. 303–319. doi: 10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5.
- [70] C. Y. Tang and Z. Yang, "Transmission Electron Microscopy (TEM)," in *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 145–159. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.
- [71] M. Rosales *et al.*, "Unprecedented arsenic photo-oxidation behavior of few- and multi-layer Ti₃C₂T_x nano-sheets," *Appl Mater Today*, vol. 20, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2020.100769.

- [72] S. Ebnesajjad, "Surface and Material Characterization Techniques," in *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, Elsevier, 2011, pp. 31–48. doi: 10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5.
- [73] A. C. Khot, T. D. Dongale, J. H. Park, A. V. Kesavan, and T. G. Kim, "Ti₃C₂-Based MXene Oxide Nanosheets for Resistive Memory and Synaptic Learning Applications," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 4, pp. 5216–5227, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsami.0c19028.
- [74] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, Dec. 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [75] A. G. Shard, R. C. Schofield, and C. Minelli, "Ultraviolet-visible spectrophotometry," in *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 185–196. doi: 10.1016/B978-0-12-814182-3.00012-2.
- [76] J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy Third Edition."
- [77] M. Rosales *et al.*, "Evaluating the bi-functional capacity for arsenic photo-oxidation and adsorption on anatase TiO₂ nanostructures with tunable morphology," *Chemical Engineering Journal*, vol. 415, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128906.
- [78] T. Tasaki *et al.*, "Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles," *J Hazard Mater*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1103–1110, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.162.
- [79] I. A. Alsafari, "Synthesis of CuO/MXene nanocomposite to study its photocatalytic and antibacterial properties," *Ceram Int*, vol. 48, no. 8, pp. 10960–10968, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.12.315.
- [80] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review," Apr. 20, 2004, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010.
- [81] A. Iqbal and N. M. Hamdan, "Investigation and optimization of mxene functionalized mesoporous titania films as efficient photoelectrodes," *Materials*, vol. 14, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/ma14216292.
- [82] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp02201g.
- [83] M. Bilal, U. Khan, and I. Ihsanullah, "MXenes: The emerging adsorbents for the removal of dyes from water," Sep. 01, 2023, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.molliq.2023.122377.

- [84] S. K. Hwang, S.-M. Kang, M. Rethinasabapathy, C. Roh, and Y. S. Huh, "MXene: An emerging two-dimensional layered material for removal of radioactive pollutants," *Chemical Engineering Journal*, vol. 397, p. 125428, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125428.
- [85] J. Chen, H. Zheng, Y. Zhao, M. Que, W. Wang, and X. Lei, "Morphology and photocatalytic activity of TiO₂/MXene composites by in-situ solvothermal method," *Ceram Int*, vol. 46, no. 12, pp. 20088–20096, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.083.
- [86] V. Q. Hieu *et al.*, "Photocatalytic degradation of methyl orange dye by Ti₃C₂–TiO₂ heterojunction under solar light," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130154, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130154.
- [87] Y. Sun *et al.*, "Eosin Y-sensitized partially oxidized Ti₃C₂ MXene for photocatalytic hydrogen evolution," *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 2, pp. 310–315, 2019, doi: 10.1039/C8CY02240B.
- [88] X. Zhou *et al.*, "XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review," *Solid Earth Sciences*, vol. 3, no. 1, pp. 16–29, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.sesci.2017.12.002.
- [89] H. Tahir and M. Saad, "Using dyes to evaluate the photocatalytic activity," 2021, pp. 125–224. doi: 10.1016/B978-0-12-818806-4.00005-X.
- [90] J. Qu, D. Teng, X. Zhang, Q. Yang, P. Li, and Y. Cao, "Preparation and regulation of two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene for enhanced adsorption–photocatalytic degradation of organic dyes in wastewater," *Ceram Int*, vol. 48, no. 10, pp. 14451–14459, May 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.338.
- [91] Y. Lv, K. Wang, D. Li, P. Li, X. Chen, and W. Han, "Rare Ag nanoparticles loading induced surface-enhanced pollutant adsorption and photocatalytic degradation on Ti₃C₂T_x MXene-based nanosheets," *Chem Phys*, vol. 560, p. 111591, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.chemphys.2022.111591.
- [92] H. Zhang, M. Li, C. Zhu, Q. Tang, P. Kang, and J. Cao, "Preparation of magnetic α -Fe₂O₃/ZnFe₂O₄@Ti₃C₂ MXene with excellent photocatalytic performance," *Ceram Int*, vol. 46, no. 1, pp. 81–88, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.08.236.
- [93] Q. Liu *et al.*, "MXene as a non-metal charge mediator in 2D layered CdS@Ti₃C₂@TiO₂ composites with superior Z-scheme visible light-driven photocatalytic activity," *Environ Sci Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 3158–3169, 2019, doi: 10.1039/c9en00567f.
- [94] X. Ding *et al.*, "2D visible-light-driven TiO₂@Ti₃C₂/g-C₃N₄ ternary heterostructure for high photocatalytic activity," *J Mater Sci*, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-03289-4.
- [95] U. E. Romman *et al.*, "Silver-doped lanthanum nickel oxide decorated Ti₃C₂T_x MXene nano-composite (Ag–LaNiO₃/MXene) for advanced photocatalytic waste-water treatment," *Opt Mater (Amst)*, vol. 147, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.optmat.2023.114678.

- [96] X. Feng, Z. Yu, Y. Sun, M. Shan, R. Long, and X. Li, "3D MXene/Ag₂S material as Schottky junction catalyst with stable and enhanced photocatalytic activity and photocorrosion resistance," *Sep Purif Technol*, vol. 266, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118606.
- [97] Z. Cao *et al.*, "Heterostructure composites of TiO₂ and CdZnS nanoparticles decorated on Ti₃C₂T_x nanosheets and their enhanced photocatalytic performance by microwave hydrothermal method," *J Alloys Compd*, vol. 918, p. 165681, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165681.

Anexos

Anexo A. Estado del Arte de $Ti_3C_2T_x$ para degradación de tintes contaminantes

La Tabla A.1 presenta el estado del arte del uso de $Ti_3C_2T_x$ MXene funcionalizado en la remoción fotocatalítica de tintes.

Tabla A.1. $Ti_3C_2T_x$ para degradación de tintes contaminantes. Elaboración propia.

Especie	Tinte Usado	Luz Irradiada	Concentración Tinte [mg/L]	Dosis [g/L]	Tiempo de Irradiación [min]	Porcentaje de degradación [%]	Referencia
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$	MR	Luz Visible	10	1	120	96,1	[42]
$Ag_3PO_4/MXene - TiO_2 - T$	RhB MB MO	Luz Visible	20	0,5	120	94,068 90,772 97,63	[50]
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$	MO	Ultravioleta	20	1	40	99,6	[57]
CuO/Ti_3C_2	MB	Luz Visible	10	1	80	99,5	[79]
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$	MO	Luz Visible	10	1	75	90,5	[86]
$TiO_2/Ti_3C_2T_x$	MO	Luz Visible	30	0,58	40	99	[87]
$Ti_3C_2(OH)_2$	MB RhB MO	Luz Visible	10	0,6	120	81,2 17,3 2,8	[91]
$Ti_3C_2T_x/Ti_3AlC_2@Ag$	MB MR RhB	Ultravioleta	10	1	20 360 55	99,7 98,9 99,3	[92]
$Fe_2O_3/ZnFe_2O_4@Ti_3C_2$	RhB	Luz Visible	10	0,2	150	>90	[93]
$CdS@Ti_3C_2@TiO_2$	RhB MB	Luz Visible	20	0,25	60 88	100	[94]
$TiO_2@Ti_3C_2/g - C_3N_4$	RhB	Luz Visible	10	1	60	99,9	[95]
$Ag - LaNiO_3/MXene$	MO	Luz Visible	2	0,43	80	64	[96]
Ti_3C_2/Ag_2S	MB RhB MO MR	Luz Visible	20	0,5	75	99,198 99,538 96,985 87,451	[97]
$TiO_2@Ti_3C_2/CdZnS$	RhB	Luz Visible	20	1	90	93,66	[98]

Anexo B. Protocolo de Funcionamiento del Espectrofluorímetro para la cuantificación de radicales OH•

A continuación, se presenta el protocolo de funcionamiento para medir la concentración de radicales hidroxilo a partir de la técnica de fluorimetría:

1. Encender el computador y el Espectrofluorímetro.
2. En el computador, abrir el programa *FL WinLab*.
3. Seleccionar el método de escaneo con NADH.
4. Ajustar parámetros de emisión:
 - a. *Rango $\lambda = 330 - 600 \text{ nm}$.*
 - b. *λ Excitación = 308 nm.*
 - c. *Ancho de hendidura excitación (Ex.Slit) = 10 nm.*
 - d. *Ancho de hendidura emisión (Em.Slit) = 10 nm.*
 - e. *Velocidad de escaneo = 100 nm/min.*
 - f. *Nombre de muestra.*
5. Ajustar parámetros de excitación:
 - a. *λ Emisión = 421 nm.*
6. En la ventana principal, dirigirse a *Application → Status*. Ajustar parámetros de Monocromadores de Emisión y Detector:
 - a. Monocromadores de Emisión (Ex. Mono):
 - i. Verificar que los valores de λ de Emisión y Excitación coincidan con los parámetros inscritos anteriormente.
 - ii. Filtro de Emisión: *1%T attenuator*.
 - b. Detector:
 - i. *Tipo de fotomultiplicador: R928.*
 - ii. *Voltaje de fotomultiplicador: 775.*
 - iii. *Espectro de corrección de emisión: File, EMred.cor*
7. Ingresar la muestra a medir en el portamuestras del equipo.
8. Volver a la ventana de escaneo. Apretar semáforo para comenzar medida (semáforo está midiendo cuando está en rojo).
9. Al terminar, dirigirse a la ventana principal y apretar *View → New Graph Window*. Abrir archivo de la medición realizada.
10. Guardar datos en el formato del espectro y formato texto (.sp y .txt).
11. Dirigirse a la ventana principal, en la sección *Data Handling → Arithmetic*. Abrir archivo guardado en .sp.
12. Dirigirse a *Arithmetic → Area*.
13. Ajustar parámetros de medición de Área:
 - a. *Area: 361,09 – 550 nm.*
 - b. *Baseline: 361,09 – 550 nm.*
14. Calcular área. Registrar dato de *Area to base*.

15. Utilizando la curva de calibración para el ácido tereftálico con los parámetros del equipo, se obtiene la concentración de radicales hidroxilo contenidas en la muestra, en unidades de $\frac{\mu M}{g}$.

Anexo C. Curva de Calibración para el Naranja de Metilo

La curva de calibración de una solución relaciona la absorbancia máxima con la concentración de este, lo que permite determinar una concentración desconocida a partir de su espectro UV-Visible.

Para armar la curva de calibración del naranja de metilo, se midieron los espectros UV-Visible de distintas soluciones en concentraciones conocidas entre 0 y $6,79 \cdot 10^{-5}$ M. Posteriormente, se realiza una regresión de mínimos cuadrados, con lo que se obtiene la curva presentada en la Figura C.1.

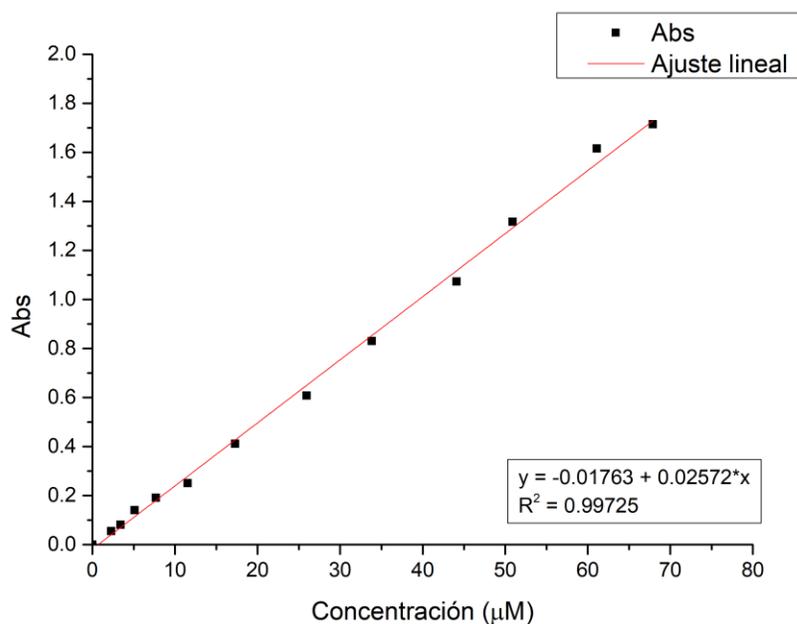


Figura C.1. Curva de Calibración naranja de metilo.

A partir del ajuste lineal, se obtiene la siguiente ecuación:

$$A = -0,0176 + 0,0257 \cdot C$$

Donde A corresponde a la absorbancia obtenida en la longitud de onda asociada a la transición electrónica, y C a la concentración de la solución en $\mu\text{mol/L}$.

Anexo D. Espectro EDS de muestra de $Ti_3C_2T_x$ duplicada

La Figura D.1 presenta es espectro EDS para una muestra duplicada de $Ti_3C_2T_x$.

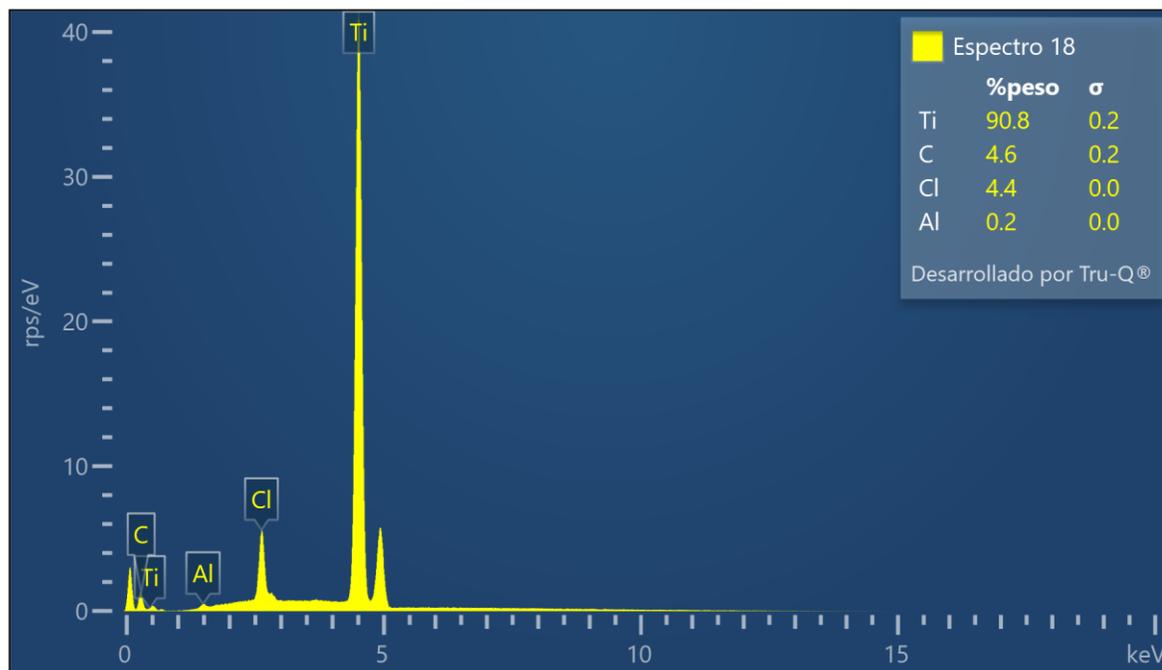


Figura D.1. Resultados EDS para duplicado de $Ti_3C_2T_x$.