Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

OBTENCIÓN DE NANOMATERIALES DE TiO_2 MODIFICADOS CON COBALTO PARA LA REMOCIÓN DEL CONTAMINANTE TÓXICO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D).

Luz Mariel Camarillo Alanis [a], Yennifer Vázquez Zavala [a], M.C. Diego Armando Palafox Hernández [b], Dr. Israel Rangel Vázquez[c], Dra. Esthela Ramos Ramírez [d*]

[a] Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato
[b] Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato
[c] Doctorado en Ciencias Químicas, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato
[d] Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. ramosre@ugto.mx

Resumen

La contaminación de cuerpos hídricos por compuestos orgánicos recalcitrantes representa un problema ambiental debido a su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad. En este trabajo se sintetizaron materiales de dióxido de titanio (TiO_2) modificados con diferentes concentraciones de cobalto (1, 3 y 5 % mol) mediante el método sol-gel, con el objetivo de evaluar su desempeño fotocatalítico en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D, 40 ppm). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante; TGA-DSC, DRX, Raman, XPS, reflectancia difusa y área superficial BET y son evaluados en la fotodegradación de 40 ppm de 2,4-D. Los resultados evidenciaron la formación anatasa y brookita, así como una disminución del tamaño de cristalito conforme aumentó la concentración de cobalto. La incorporación del dopante favoreció la generación de defectos estructurales, modificación de las propiedades ópticas y reducción de la energía de banda prohibida de TiO_2. El material TiO_2-1Co presentó el mejor desempeño fotocatalítico, alcanzando una degradación del 98% de 2,4-D después de 180 minutos de irradiación UV, superior al TiO_2 sin modificar (84 %). La mejora en la actividad fotocatalítica fue atribuida a la presencia de especies Co^{2+}/Co^{3+}, vacancias de oxígeno y una mayor separación de los pares electrón-hueco. Estos resultados demuestran que los nanomateriales TiO_2 modificados con cobalto son materiales prometedores para la remoción de contaminantes orgánicos persistentes mediante procesos de oxidación avanzada.

Palabras clave: Sol-gel, Cobalto, XPS, Fotocatálisis heterogénea, 2,4-D.

Naturaleza y TECNOLOGÍA

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

OBTAINING COBALT-MODIFIED TiO_2 NANOMATERIALS FOR THE REMOVAL OF TOXIC POLLUTANT 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID (2,4-D).

Abstract

The contamination of water bodies by recalcitrant organic compounds represents an environmental problem due to their high toxicity and low biodegradability. In this work, titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials modified with different cobalt concentrations (1, 3, and 5 mol%) were synthesized by the sol-gel method to evaluate their photocatalytic performance in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D, 40 ppm). The obtained materials were characterized by TGA-DSC, (XRD), Raman, XPS, diffuse reflectance spectroscopy, and BET area. The results revealed the formation of materials with anatase and brookite crystalline phases, as well as a decrease in crystallite size with increasing cobalt concentration. The incorporation of cobalt promoted the generation of structural defects, modification of optical properties, and reduction of the TiO_2 band gap energy. The TiO_2-1Co material exhibited the highest photocatalytic performance, achieving 98% degradation of 2,4-D after 180 minutes of UV irradiation, which was higher than that of unmodified TiO_2 (84%). The enhanced photocatalytic activity was attributed to the presence of Co^{2+}/Co^{3+} species, oxygen vacancies, and improved separation of electron-hole pairs. These results demonstrate that cobalt-modified TiO_2 nanomaterials are promising photocatalysts for the removal of persistent organic pollutants through advanced oxidation processes.

Keywords: Sol-gel; Cobalt; XPS, Heterogeneous photocatalysis; 2,4-D.

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

1. Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por compuestos orgánicos persistentes representa uno de los principales desafíos ambientales de las últimas décadas. Entre estos contaminantes destacan los clorofenoles. Estos derivados halogenados de los fenoles son ampliamente utilizados como intermediarios para la síntesis de pesticidas, herbicidas, colorantes, productos farmacéuticos y preservantes para la industria de la madera. Su extensa aplicación industrial ha favorecido su liberación al ambiente, provocando su presencia en aguas superficiales, subterráneas y suelos. Los derivados de los clorofenoles como; el 2,4-D, constituye una fuente importante de contaminación debido a su elevada estabilidad química, baja biodegradabilidad y capacidad de bioacumulación en organismos acuáticos y terrestres. Por lo cual, representan un riesgo considerable una vez que alcanzan el ambiente, ya que pueden permanecer durante largos periodos y comprometer la calidad de los ecosistemas acuáticos (Igbinosa y col., 2013).

Diversos estudios han demostrado que la exposición prolongada al 2,4-D produce efectos tóxicos tanto en organismos acuáticos como en seres humanos, incluyendo alteraciones histopatológicas, genotoxicidad, mutagenicidad y potencial carcinogénico. Su elevada toxicidad se atribuye principalmente a su carácter hidrofóbico, el cual favorece su acumulación en las membranas celulares, alterando su estructura y función e interfiriendo con procesos metabólicos esenciales (Igbinosa y col., 2013).

La elevada persistencia del 2,4-D dificulta su eliminación mediante los métodos convencionales de tratamiento de aguas, como la adsorción en carbón activado, la coagulación-floculación o los procesos biológicos (Rubiano y col., 2005). Aunque estas tecnologías permiten reducir parcialmente la concentración de los contaminantes, suelen presentar limitaciones relacionadas con la baja eficiencia frente a compuestos altamente estables, elevados costos operativos o la generación de residuos secundarios que requieren tratamientos adicionales. Estas desventajas han impulsado el desarrollo de tecnologías más eficientes para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes. Entre las alternativas más prometedoras se encuentran los procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOP´s), los cuales se basan en la generación de especies altamente reactivas,

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

principalmente radicales hidroxilos (•OH), capaces de oxidar y mineralizar una amplia variedad de contaminantes orgánicos. Sistemas como UV/H_2O_2 han demostrado altas eficiencias en la degradación de derivados de los clorofenoles alcanzan velocidades de reacción significativamente superiores a las obtenidas mediante fotólisis directa. Sin embargo, estos procesos requieren un consumo continuo de reactivos químicos y un control estricto de las condiciones de operación, lo que puede incrementar los costos de tratamiento y limitar su aplicación a gran escala (Rubiano y col., 2005; Barakat y col., 2005).

Dentro de los AOP´s, la fotocatálisis heterogénea mediante óxidos semiconductores ha emergido como una de las tecnologías más prometedoras debido a su elevada eficiencia, menor consumo de reactivos y posibilidad de aprovechar la energía solar. Entre los materiales fotocatalíticos que tiene una respuesta favorable es el dióxido de titanio (TiO_2), por lo que ha recibido especial atención por su alta estabilidad química, baja toxicidad, resistencia a la corrosión, abundancia y bajo costo. Cuando es irradiado con luz de energía igual o superior a su banda prohibida, un electrón es promovido desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando pares electrón-hueco. Estas especies participan en reacciones de oxidación y reducción sobre la superficie del semiconductor, produciendo radicales hidroxilo y aniones superóxido ($O_2^{\bullet -}$), los cuales son responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos (Nakata y Fujishima, 2012).

A pesar de sus numerosas ventajas, el TiO_2 presenta algunas limitaciones importantes, entre ellas su amplia energía de banda prohibida (≈3.2 eV para la fase anatasa), que restringe su activación principalmente a la radiación ultravioleta, así como la rápida recombinación de los pares electrón-hueco, lo que disminuye su eficiencia fotocatalítica (Nakata y Fujishima, 2012) .Por ello, en los últimos años se han desarrollado diversas estrategias para mejorar su desempeño, incluyendo el dopaje con metales (Fe, y no metales, así como la obtención de nanoestructuras mediante métodos de síntesis como sol-gel, Pechini y precipitación controlada. Estas modificaciones permiten incrementar el área superficial, mejorar la separación de cargas y ampliar la absorción hacia la región visible del espectro electromagnético (Hernández-Enríquez y col., 2008).

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

En este contexto, la presente investigación aborda la problemática ambiental con un derivado de clorofenoles, como el 2,4-D y fueron sintetizados nanomateriales con base en TiO_2 modificado con distinto %mol de cobalto (1, 3 y 5%) utilizando el método de síntesis mediante sol-gel, para su posterior aplicación en la fotodegradación del 2,4-D

2. Metodología

2.1. Método de síntesis.

La síntesis de los fotocatalizadores de TiO_2 modificados con 1, 3 y 5% mol de cobalto fueron sintetizados por el método sol-gel. Los precursores que fueron utilizados para la obtención de los fotocatalizadores son los siguientes: isopropóxido de titanio (IV), nitrato de cobalto (II) hexahidratado, isopropanol, ácido clorhídrico y agua desionizada. En un matraz se colocan 100 ml de isopropanol y son adicionados 40 ml de isopropóxido de titanio y deja en agitación durante 2 horas, para posteriormente ponerlo a reflujo durante 12 horas en agitación constante. Transcurrido el tiempo se adicionan 100 ml de isopropanol y 50 ml de agua para posteriormente dejarlo otras 10 horas en reflujo. Al termino se deja enfriar y se extrae el solvente por filtración y se deja secar en una estufa durante 12 horas para su posterior molienda. Para los materiales modificados con 1, 3 y 5 %mol de cobalto se incorpora la sal precursora de cobalto en los 100 ml de isopropanol y se incorpora el isopropóxido de titanio (IV) y fue utilizada la misma metodología descrita anteriormente. La nomenclatura utilizada es TiO_2-XCo, donde X representa el %mol (1, 3 y 5%mol) de cobalto incorporado a TiO_2. La calcinación de los nanomateriales fue a 400 °C durante 4 horas en flujo de aire.

2.2 Caracterización de los materiales.

Para obtener información sobre los procesos exotérmicos y endotérmicos de los fotocatalizadores fue utilizado un equipo TGA-DSC con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en flujo de aire de 60 ml/min en un intervalo de 30 – 800 °C. Los fotocatalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos-X utilizando un difractómetro D8 Advance con una fuente de rayos-X de Cu (λ=0.154 nm). Las mediciones fueron realizadas de 5 a 70° en función de 2θ. Los espectros Raman son medidos en un equipo Rammics M532 and Olympus CX-41 microscope con un láser de 532 nm en el intervalo de 100 a 800 cm^{-1}. La caracterización de los fotocatalizadores por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por

rayos-X fue utilizado un equipo VersaProbe II de Physical Electronics y utilizando como referencia fue utilizado el orbital de C 1s (284.5 eV). El área BET, tamaño y distribución de poro fue utilizado un equipo Micromeritics Tristar II que fueron desgasificados a 150 °C con N_2 durante 2 horas. Los espectros de reflectancia difusa fueron medidos en un equipo Cary 100 en el intervalo de 200 a 800 nm utilizando como referencia $BaSO_4$.

2.3 Fotodegradación 2,4-D

Para calcular % de degradación del 2,4-D fue realizada la respectiva curva de calibración de 100 ppm. La degradación de 40 ppm de 2,4-D fue realizada en un reactor tipo Bach con una lampara de mercurio cuya longitud de onda es de 254 nm y con un flujo de aire de 60 ml/min. La reacción fue realizada bajo agitación constante y monitoreada cada 30 min durante 3 horas de reacción. Posteriormente la reacción es seguida mediante la medición de los espectros de UV-vis en un equipo Perkin Elmer Lambda BIO+ UV/VIS W en el intervalo de 200 a 500 nm.

3. Resultados

3.1 Análisis Térmico,TGA-DSC de materiales

En la Figura 1 se muestran los resultados de TGA-DSC para las muestras TiO_2-0Co (Figura 1 a) y TiO_2-1Co (Figura 1 b). En ambas muestras se puede observar tres picos; los dos primeros son endotérmicos y el tercero es exotérmico.

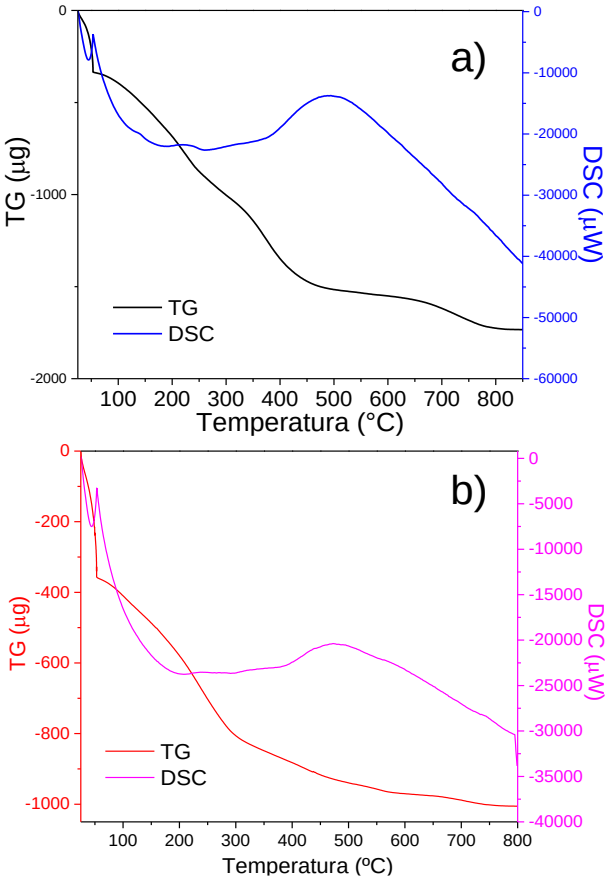


Figura 1. Análisis TGA-DSC de los materiales TiO_2-0Co (a) y TiO_2-1Co (b)

El primero se encuentra en intervalo entre 60-180 °C, que es correlacionado a la perdida de agua y solvente del mismo material y el segundo en el intervalo de 180-290 °C es atribuido a la calcinación de la materia orgánica proveniente de los precursores

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

utilizados en el método de síntesis. El tercer pico exotérmico es localizado en el intervalo entre 320 – 600 °C atribuido a la perdida de hidroxilos pertenecientes a la estructura y transiciones de fase cristalina de TiO_2. Castrejón-Sánchez et al., (2018)

3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las muestras TiO_2-XCo se pueden observar en la Figura 2. Las distintas muestras se observan los planos de difracción característicos de TiO_2 en fase anatasa y brookita. Los planos característicos de la fase anatasa acorde a la tarjeta de difracción JCPDS 21-1272 son localizados aproximadamente en 25.28 (101), 37.80 (004), 48.05 (200), 53.89 (105), 55.06 (211), 62.69 (204) y 7503 (215) y de brookita 25.34 (120), 25.69 (111), 30.81 (121), 36.25 (012), 48.01 (231) en función del ángulo 2 theta, por lo cual queda evidenciando sobre la mezcla de fases cristalinas de TiO_2 (anatasa y bookita). El traslape de los planos de difracción alrededor de 25° y 30.81° en función del ángulo 2 theta, confirma la presencia de la coexistencia de anatasa y brookita de TiO_2 (Castrejón-Sánchez y col., 2018).

En la Figura 2 se pueden observar que al incorporar distinto %mol de cobalto a TiO_2 hay cambios en el patrón de difracción en la intensidad y una reducción del tamaño de cristalito.

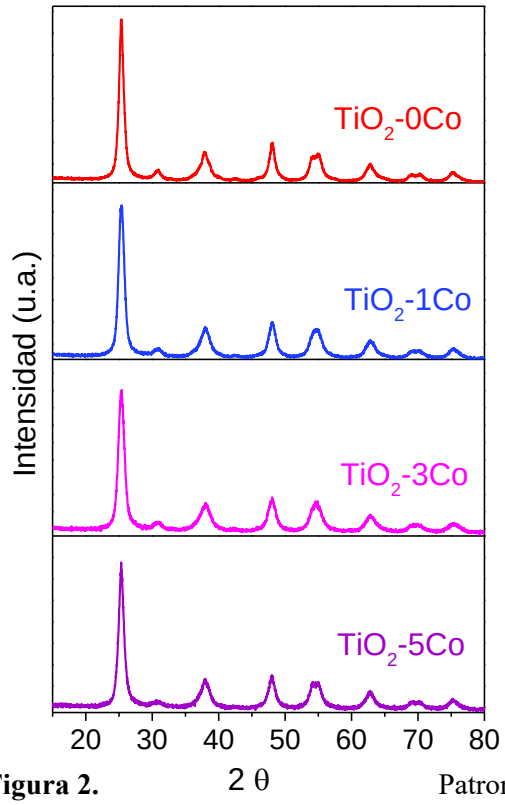


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X de los distintos materiales TiO_2-XCo.

El tamaño de cristalito en las muestras fue calculado de acuerdo con la ecuación Debye-Scherrer (Ecuación 1).

Ecuación (1)
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

La ausencia de señales adicionales asociadas a óxidos de cobalto indica que el dopaje se incorporó de manera efectiva en la red del TiO_2 sin generar fases secundarias

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

segregadas. El tamaño del cristalito calculado mediante la ecuación 1, sigue el siguiente orden: TiO_2-0Co (9.0 nm), TiO_2-Co (8.6 nm), TiO_2-3Co (8.0 nm), TiO_2-5Co (7.0 nm). En conjunto, estos resultados demuestran que el dopaje con cobalto modifica las propiedades estructurales y el tamaño de cristal en función del %mol de cobalto a TiO_2.

3.3 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman obtenidos para las muestras TiO_2-XCo se muestran en la Figura 3. Los distintos espectros fueron observados los distintos modos vibracionales característicos de la fase anatasa (ver Figura 3, * color magenta) localizados en 144, 199, 399, 520 y 640 cm-1 y de la fase brookita 247, 323 y 366 cm^{-1} (ver Figura 3, Rombo en verde) (Barakat y col., 2005; Ochoa y col., 2009; Castrejón-Sánchez y col., 2018).

El TiO_2-0Co presenta una mayor intensidad de señal, lo que refleja una elevada cristalinidad, mientras que al incorporar cobalto como dopante fue observo una disminución progresiva en la intensidad de los picos, especialmente en la muestra TiO_2-5Co, esto esta correlacionado con la disminución del tamaño de cristalito (observado en DRX). Esta reducción sugiere que el dopaje con cobalto introduce defectos estructurales y distorsiones en la red cristalina, afectando la simetría y disminuyendo la ordenación del material. La presencia de nuevas bandas muestra que no se formaron fases secundarias y además es otra evidencia contundente de que el cobalto es incorporado a la red estructural de TiO_2 (Barakat y col., 2005).

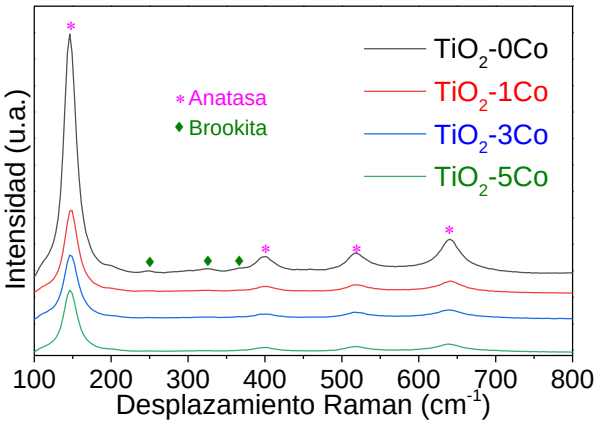


Figura 3. Espectroscopia Raman de los distintos materiales TiO_2-XCo.

3.4.Espectroscopía Fotoelectronica de Rayos-X (XPS)

Los materiales fueron medidos mediante XPS para determinar sus estados de oxidación, abundancia relativa de cada una de las especies y sus respectivas energías de enlace. Los elementos que fueron observados son: Ti 2p, Co 2p, O 1s y C 1s y no se encontraron impurezas adicionales en el espectro survey XPS (no mostrado).

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

En las Figuras 4-a) y 4-b) se pueden observar los espectros de alta resolución en la región de Co 2p de las muestras TiO_2-0Co y TiO_2-1Co. En la Figura 4-a) se puede observar que para el espectro de alta resolución de TiO_2-0Co no fue observada ninguna energía de enlace correspondiente a Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$, lo que implica la ausencia de cobalto en la muestra. Sin embargo, en la Figura 4-b) se muestra el espectro de alta resolución de cobalto de TiO_2-1Co presentando dos picos en esta región, las cuales son correspondientes a Co $2p_{3/2}$ y Co $2p_{1/2}$. Las energías de enlace y su abundancia relativa fueron obtenidas de acuerdo con el análisis de deconvolución y son asignadas a dos estados de oxidación correspondientes a cobalto Co^{2+} (781.9 eV, 71%) y Co^{3+} (782.9 eV, 29%), las energías de enlace de cobalto como dopante son similares a lo reportado en la literatura (Choudhury y Choudhury, 2012)..

La deconvolución de los espectros XPS de alta resolución de O 1s de TiO_2-0Co (ver Figura 4-c)) presenta dos contribuciones, una localizada alrededor de 530.1 eV (89.2%), el cual corresponde al oxígeno asociado a la red cristalina (Ti–O) y 531.7 eV (10.2%) asociado a grupos hidroxilo superficiales (–OH).

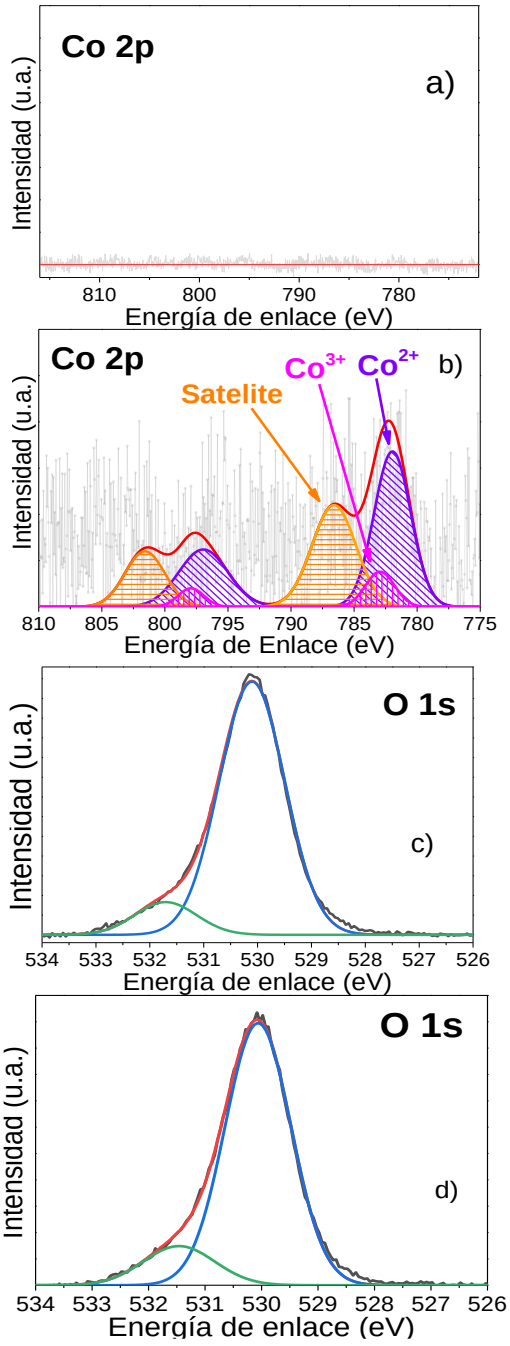


Figura 4. Espectros de alta resolución de TiO_2-0Co (Co 2p (a) y O 1s (c)) y TiO_2-1Co (Co 2p (b) y O 1s (d)).

El espectro de XPS en la región O 1s de TiO_2-1Co presenta dos contribuciones y su respectiva abundancia relativa (%) de

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

acuerdo a la deconvolución, la primera localizada en 530.0 eV (86.1%) la cual correspondiente al oxígeno la red cristalina (Ti–O), y la segunda localizada en 531.4 eV (13.9%) a grupos hidroxilo superficiales, defectos y vacancias de oxígeno, lo que indica que el dopaje con cobalto modifica la química superficial del material debido al desplazamiento a baja energía de enlace de oxígeno y a su abundancia relativa enlazado a la red cristalina de TiO_2-1Co comparado con TiO_2-0Co, lo cual es indicio que el cobalto se encuentra dentro de la red estructural de TiO_2 (Hernández-Enríquez y col., 2008).

3.5. Reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa para TiO_2-XCo donde X= 0, 1,3 y 5% mol de cobalto se muestran en la Figura 5. El comportamiento típico de materiales semiconductores en base a TiO_2 presenta una fuerte absorción cercana a los 380 nm. En los materiales sintetizados en este trabajo presentan el mismo comportamiento, lo que indica que los materiales presentan transiciones electrónicas asociadas a la *banda* prohibida del TiO_2. El band gap de los materiales fueron determinados mediante la intersección con el eje x. Los valores obtenidos para los diferentes materiales en función del %mol de cobalto siguen el orden descrito: 3.2 eV (TiO_2-0Co), 3.1 eV (TiO_2-1Co), 2.9 eV (TiO_2-3Co) y 2.8 eV (TiO_2-5Co) (Barakat y col., 2005; Hernández-Enríquez y col., 2008; Nakata y Fujishima, 2012). En la Figura 5, se puede observar que la intensidad de las curvas de las diferentes muestras fue modificada por la incorporación de cobalto como dopante y afectaron la absorción óptica. La incorporación en función del %mol de cobalto fue observado un ligero desplazamiento del borde de absorción alrededor de 380 nm, lo que implica una respuesta hacia la región visible.

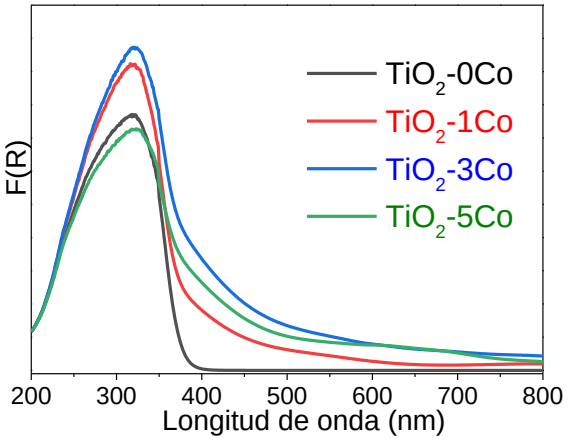


Figura 5. Espectros de reflectancia difusa de los materiales TiO_2-XCo.

Estos cambios son relevantes debido a que los materiales presentan absorción en la región visible, lo cual favorece la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación solar o visible, lo que convierte a los materiales modificados

con cobalto en alternativas más prometedoras en la región visible comparado con TiO_2-0Co.

3.6 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Área BET)

En la Figura 6 se muestran el análisis de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales TiO_2-XCo. Los resultados que fueron obtenidos muestran que los materiales poseen isotermas de tipo IV correspondientes a materiales mesoporosos. El tipo de histéresis que presentan los nanomateriales modificados con cobalto (TiO_2-XCo) es de tipo H2, en la cual se tiene una desorción muy abrupta debido al bloqueo de poros, lo que indica una distribución estrecha de cuellos de poro estrechos en cavidades más anchas (Castrejón-Sánchez y col., 2018). La TiO_2-0Co presenta el mayor volumen adsorbido, lo que indica una mayor área superficial específica (95.8 m^2/g), mientras que en función de la incorporación del dopaje de cobalto (ver tabla insertada Figura 6), fue observado una disminución progresiva en el volumen de adsorción, siendo TiO_2-5Co (40.5 m^2/g) la de menor capacidad de volumen adsorbido. Esta tendencia sugiere que la incorporación de cobalto en la red estructural de TiO_2, provoca la reducción de la porosidad y el área superficial específica de los materiales. Lo anterior puede ser atribuido a la formación de defectos o a la obstrucción parcial de los poros. Aunque esta disminución puede limitar la cantidad de sitios activos, también puede favorecer la separación de cargas y la absorción en la región visible, lo que compensa en parte la pérdida de área superficial. En conjunto, los resultados BET confirman que el dopaje con cobalto modifica la textura del TiO_2, reduciendo su área específica y aportando cambios estructurales que pueden influir en el desempeño fotocatalítico.

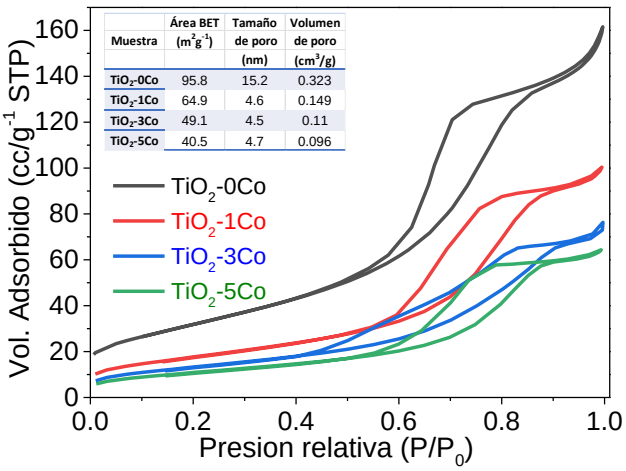


Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales TiO_2-XCo.

3.7 Fotodegradación 2,4-D.

Para la degradación de 40 ppm de 2,4-D fue realizada en ausencia del material (semiconductor) y por separado para cada uno de los materiales TiO_2-XCo, donde X =

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

0, 1, 3 y 5% mol de cobalto. En la Figura 7 se muestran los espectros de UV-Vis de la degradación de 40 ppm de 2.4-D a 180 minutos de reacción bajo una fuente de radiación de mercurio con una longitud de onda, λ=254 nm. En la Figura 7-a) se muestran los espectros de fotólisis (ausencia de material semiconductor) del 2,4-D, en los distintos espectros fue observado que no hay una disminución en la intensidad de las bandas de absorción en función del tiempo de irradiación, desde el comienzo hasta la terminación de la de la fotorreacción a 180 minutos. El espectro de absorción de la solución de 40 ppm de 2,4-D (etiquetada como solución madre) presenta un borde de absorción intenso localizado aproximadamente en 282 nm, este borde es característico del herbicida en su estado original. A medida que transcurre el tiempo de la reacción, el borde de absorción no sufre reducción en su intensidad, lo que evidencia que la degradación del compuesto bajo la acción de solo la lámpara de mercurio a 254 nm, no puede realizarse la fotodegradación del **2,4**-D. Este comportamiento confirma que el proceso de fotólisis (solo lampara) no es capaz de romper las estructuras aromáticas del 2,4-D, por lo que no se observa una disminución de su borde de absorción (concentración solución).

La degradación del 2,4-D utilizando los fotocatalizadores TiO_2-0Co y TiO_2-1Co se pueden observar en la Figura 7 b) y 7 c). Los espectros de la degradación utilizando TiO_2-Co (ver Figura 7 b) se puede observar la disminución progresiva de la intensidad de la banda de absorción del 2,4-D (282 nm) conforme avanza el tiempo de reacción, desde el comienzo hasta los 180 minutos de reacción. Similarmente los espectros de degradación del 2,4-D utilizando el semiconductor modificado con 1% mol de cobalto (TiO_2-1Co) presenta una disminución progresiva en la intensidad de banda de absorción del 2,4-D en función del tiempo al ser irradiado con luz UV desde el comienzo hasta los 180 minutos de reacción. El material TiO_2-1Co al ser comparado con nuestra referencia (TiO_2-0Co), es observado una mayor eficiencia en la reducción de la señal, lo que sugiere que la incorporación de cobalto mejora la separación de cargas electrón-hueco y favorece la generación de especies reactivas responsables de la degradación. En la Figura 8 a), se observan los resultados del % de degradación (conversión) de 40 ppm de 2,4-D a 180 minutos de reacción en orden

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

decreciente: 98% (TiO_2-1Co), 84% (TiO_2-0Co), 51% (TiO_2-3Co) y 50% (TiO_2-5Co).

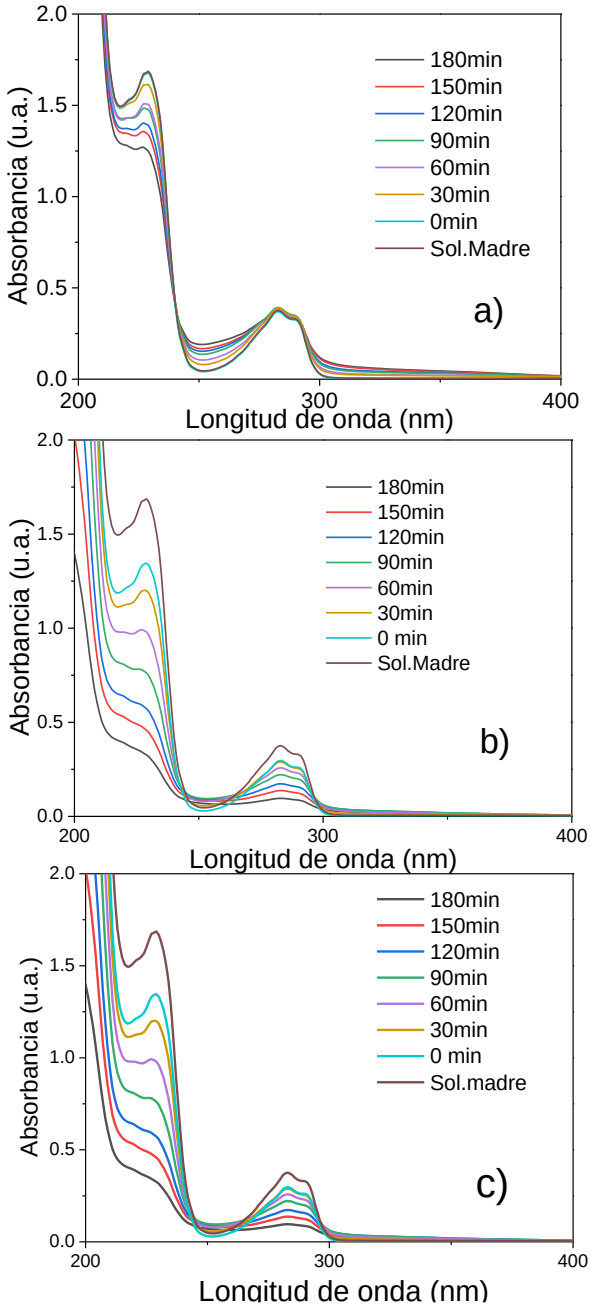


Figura 7. Fotodegradación de 40 ppm de 2,4-D a 180 minutos de reacción utilizando una fuente de luz UV (λ=254 nm), a) ausencia de material (fotólisis), b) TiO_2-0Co y c) TiO_2-1Co.

En la Figura 8 b) se muestra que la fotodescomposición de 40 ppm de 2,4-D siguiendo una cinética de pseudo primer orden. La constante cinética (K_{app}) fue calculada de la Figura 8 b) graficando $Ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción y el tiempo de vida media es determinada utilizando la ecuación $t_{1/2}=ln2/K_{app}$, donde K_{app} es la constante de velocidad aparente de la fotodegradación. Los valores que fueron obtenidos de K_{app} y el tiempo de vida media para cada uno de los materiales de acuerdo al análisis de la Figura 8 b) son: $23.74x10^{-3}min^{-1}$, 29.2 min (TiO_2-1Co), $9.47x10^{-3}$ min^{-1}, 73.19 min (TiO2-0Co), $3.13x10^{-3}$ min^{-1}, 221.5 min (TiO_2-3Co) y 2.72 $x10^{-3}$ min^{-1}, 254.8 min (TiO_2-5Co). Los resultados cinéticos obtenidos muestran la concentración de 1%mol de cobalto es la óptima al dopar TiO_2 para la degradación de 40 ppm de 2,4-D ya posee el mayor valor de % de conversión (98%), constante de velocidad mayor ($23.74x10^{-3}$ min^{-1}) y un tiempo de vida media menor (29.2 min) fue TiO_2-1Co. La mejora de la actividad fotocatalítica en TiO_2-1Co puede ser atribuido a la coexistencia de fases cristalinas de TiO_2 (anatasa y brookita). La sustitución

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

de cobalto (1%mol) en la red estructural de TiO_2 provoca distorsiones y defectos estructurales, y de esta manera generar vacancias de oxígeno, las cuales pueden inducir estados energéticos por debajo de la banda de conducción. Estos estados pueden capturar los electrones fotoinducidos y de esta manera mejorar la separación de los portadores de carga fotoexcitados mejorando la actividad fotocatalítica de TiO_2-1Co caso contrario cuando se incrementa el 3 y 5 %mol de cobalto. La presencia de los grupos hidroxilo y los defectos de oxígeno (vacancias de oxígeno) en TiO_2-1Co, actúan como sitios activos favoreciendo la generación de radicales hidroxilos bajo irradiación UV. Los resultados de XPS en la región O 1s y Co 2p (TiO_2-1Co), muestran el incremento de la abundancia relativa de las especies de oxígeno (-OH, defectos y vacancias de oxígeno) y su desplazamiento a baja energía comparado con respecto a la referencia de TiO_2-0Co y se tienen dos estados de oxidación con su respectiva abundancia relativa (Co^{2+} y Co^{3+}) que también funcionan como trampa de electrones mejorando la separación de los portadores de carga y de esta manera mejorar la capacidad para degradar 40 ppm de 2,4-D.

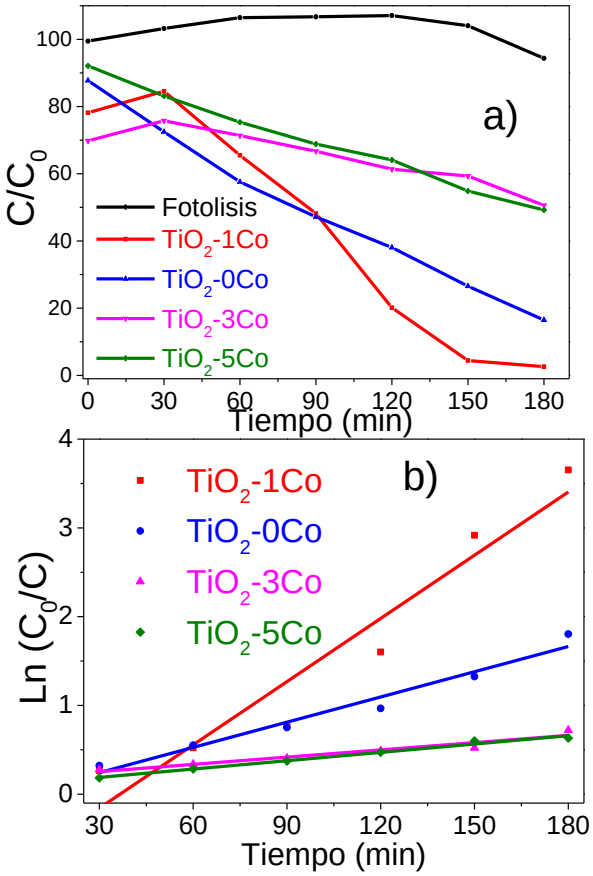


Figura 8. Fotodegradación de 40 ppm de 2,4-D utilizando una fuente de luz UV (λ=254 nm), a) % Conversión y b) cinética de la fotorreacción a 180 minutos.

4 Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que el dopaje con cobalto modifica de manera integral las propiedades del TiO_2, obteniendo una mezcla de anatasa y brookita pero introduciendo defectos estructurales y superficiales que favorecen la separación de cargas electrón-hueco. Los análisis de DRX y Raman confirmaron la estabilidad cristalina,

mientras que la reflectancia evidenció un desplazamiento del borde de absorción hacia la región visible, ampliando la respuesta óptica del material. Los estudios de BET mostraron una disminución del área superficial, volumen y tamaño de poro en función del %mol de cobalto. Los espectros de alta resolución de XPS corroboraron la presencia de estados mixtos de Co^{2+}/Co^{3+} y un enriquecimiento en especies de oxígeno superficiales, factores que incrementan la densidad de sitios activos. Finalmente, las pruebas de degradación fotocatalítica confirmaron que TiO_2-1Co es el material más eficiente superando a los demás materiales en la degradación del 2,4-D, ya que tiene un mayor % de conversión, constante de velocidad y tiempo de vida media menor comparado con los demás materiales.

En conjunto, se concluye que el TiO_2-1Co representa la mejor alternativa dentro de los materiales estudiados, consolidándose como un fotocatalizador altamente prometedor para procesos de oxidación avanzada y tratamiento de aguas contaminadas, gracias a la sinergia entre estabilidad estructural, modificaciones ópticas y químicas superficiales, y una actividad fotocatalítica superior.

Referencias

Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G., y Shah, S. I. (2005). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO_2 nanoparticles. Applied Catalysis B: Environmental, 57(1), 23-30. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.001

Castrejón-Sánchez, V. H., Enríquez Pérez, M. Á., Rosales-Dávalos, J., y Díaz-Camacho, F. J. A. (2018). Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de TiO_2 por el método sol-gel. Revista de Energía Química y Física, 5(16), 37-43.

Choudhury, B., y Choudhury, A. (2012). Luminescence characteristics of cobalt doped TiO_2 nanoparticles. Journal of Luminescence, 132(1), 178-184. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.012

Cisneros, F. N. (2015). Evaluación de la fase rutilo en función del dopamiento de TiO_2 con iones plata y la temperatura [Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla].

Hernández-Enríquez, J. M., García-Serrano, L. A., Zeifert-Soares, B. H., García-Alamilla, R., Zermeño-Resendiz, B. B., Del Ángel-Sánchez, T., y Cueto-Hernández, A. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO_2–anatasa. Superficies y Vacío, 21(4), 1-5.

Igbinosa, E. O., Odjadjare, E. E., Chigor, V. N., Igbinosa, I. H., Emoghene, A. O., Ekhaise, F. O., Igiehon, N. O., e Idemudia, O. G. (2013). Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The public health perspective. The Scientific World Journal, 2013, 460215. https://doi.org/10.1155/2013/460215

Nakata, K., y Fujishima, A. (2012). TiO_2 photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13(3), 169-189. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001

Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., y Rodríguez Páez, J. E. (2009). Síntesis de TiO_2, fase anatasa, por el método Pechini. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, S1(3), 931-937.

Rubiano, H. C. M., Laguna, C. W. A., Zapata, S. C. E., y Marín, S. J. M. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Gestión y Ambiente, 8(1), 105-121.