



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

---

## ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

Caracterización foto-electroquímica de materiales semiconductores tipo perovskita ( $\text{NaTaO}_3$ ) durante polarización anódica en presencia del colorante BLUE-81.

TESIS

Para obtener el título de  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

Esteban Bonastre Reyes

ASESOR:

Dr. Arturo Manzo Robledo



MÉXICO, D.F.

Noviembre, 2011

---

## AGRADECIMIENTOS

*A mi familia: Por ser mi principal motivación, darme el ejemplo de ir hacia adelante y por la confianza que demostraron tenerme al decidir emprender esta meta.*

*A mi madre: A ti muy en especial, porque reconozco tu esfuerzo y el apoyo recibido en todo momento. Además de tus consejos cada que me hacían falta. Bien puedo decir que este logro es de ambos y que vendrán más.*

*A mis amigos: Que con su entusiasmo me hicieron pasar buenos momentos. Por ser personas dispuestas a superarse y porque les da gusto verme realizar mis propósitos. Espero seguir contando con su amistad y siempre me estaré acordando de ustedes.*

*A mi asesor el Dr. Arturo Manzo Robledo por permitirme desarrollar mi tema de tesis, brindándome todo el apoyo necesario. De verdad es una satisfacción haber aprendido en el Laboratorio de Electroquímica y Corrosión junto a personas tan capaces. Además al Dr. Arquímedes Cruz López por facilitarme los materiales utilizados en este trabajo y por sus asesorías.*

*Un agradecimiento especial al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICYTDF) bajo el proyecto PICS08-29.*

*Al Instituto Politécnico Nacional (IPN): Por ser una institución tan emblemática y que tantos beneficios otorga a nuestro país. Razón más que suficiente para alentarme a ser mejor profesionalista cada día y dar lo mejor de mí también en lo personal.*

*A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE): Donde me instruí en esta interesante carrera de la mano de los mejores profesores. Es un orgullo ser uno de sus egresados y haré mi mejor esfuerzo en aplicar de la mejor manera los conocimientos adquiridos.*

---

## **ÍNDICE GENERAL**

<b>CONTENIDO</b>	<b>Pág.</b>
ÍNDICE DE FÍGURAS	I
ÍNDICE DE TABLAS	IV
OBJETIVOS	V
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
<b>CAPÍTULO 1.</b> CONCEPTOS GENERALES. FOTO-ELECTROCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO MATERIALES SEMICONDUCTORES PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS.	
1.1. Problemática ambiental debida al uso de colorantes sintéticos en la industria textil.	5
1.1.1. Situación actual en la degradación de colorantes presentes en un efluente de la industria textil.	7
1.1.2. Procesos de oxidación avanzada (PAO's) para la degradación de contaminantes orgánicos.	8
1.2. Semiconductores. Estructura de bandas.	12
1.3.1. Distribución electrónica en semiconductores.	16
1.3. Foto-electrocatalisis heterogénea.	19
1.4. Semiconductores de interés en fotocatalisis heterogénea.	24
1.4.1. Materiales semiconductores de estructura NaTaO <sub>3</sub> .	26
1.5. Mecanismo de degradación de colorantes en fotoelectrocatalisis.	29

1.5.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) y Reacción de Oxidación de Colorantes (ROC).	29
1.5.2. Influencia del pH en la cinética de la REO.	32
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.</b>	
2.1. Síntesis de los materiales.	34
2.2.1. Incorporación del elemento dopante A (A=Sm, La).	34
2.2.2. Impregnación de los materiales con B (B=NiO, RuO <sub>2</sub> ).	35
2.2. Caracterización estructural y morfológica de los materiales.	36
2.3. Técnicas electroquímicas.	38
2.3.1. Celda de tres electrodos.	38
2.3.2. Potencial a circuito abierto (PCA).	41
2.3.3. Voltametría cíclica (VC) y Voltametría lineal (VL)	41
2.3.3.1. Doble capa eléctrica.	43
2.3.4. Cronoamperometría (CA).	45
2.4. Técnicas analíticas.	46
2.4.1. Espectroscopia de UV/vis.	46
2.4.2. Demanda química de oxígeno (DQO).	46
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.</b>	
3.1. Preparación del electrodo de trabajo.	48
3.2. Preparación de soluciones.	49
3.3. Análisis foto-electroquímico.	49

3.4. Experimentos de UV/vis.	50
3.5. Experimentos de DQO.	50
3.6. Resultados y discusiones.	50
3.6.1. Caracterización fotocatalítica de las perovskitas.	50
3.6.2. Cinética de la reacción de evolución de oxígeno (REO) y reacción de oxidación del colorante (ROC).	53
3.6.3. Mecanismo de la reacción de oxidación del colorante (ROC).	58
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	67
<b>PERSPECTIVAS</b>	68
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	69

## ÍNDICE DE FÍGURAS

<b>Figura</b>	<b>Nombre</b>	<b>Pág.</b>
1.2.1	Esquema de la presencia de portadores de carga en las bandas de valencia y de conducción ( $E_c$ ) para metales y semiconductores.	15
1.2.2	Posición de nivel de Fermi en función del grado de ocupación por electrones en las bandas de valencia y de conducción para: semiconductor intrínseco, semiconductor tipo n y semiconductor tipo p.	17
1.2.3	Nanocomposito formado por dos semiconductores.	18
1.3.1	Esquema de la dinámica de un par electrón-hueco fotogenerado en la partícula de un semiconductor durante un proceso redox.	20
1.3.2	Dinámica de las especies químicas presentes en solución en un proceso electroquímico heterogéneo.	22
1.4.1	Distribución espacial de los átomos que conforman la estructura ortorrómbica $\text{NaTaO}_3$ .	26
1.4.2	Posición del valor de potencial de la banda de valencia y de conducción, con respecto al potencial necesario para producir oxígeno e hidrógeno a partir de la disociación del agua.	27
1.4.3	Posición del valor de potencial de la banda de valencia y de conducción, para diversos materiales semiconductores, con respecto al potencial necesario para producir oxígeno e hidrógeno a partir de la disociación del agua.	27
1.5.1	Esquema que muestra la generación de especies reactivas ( $\text{OH}\bullet$ ) en un proceso fotocatalítico.	30

1.5.2	Diagrama de Pourbaix para el agua.	33
2.2.1	Micrografías de SEM de los tantalatos de sodio sintetizados el método de Sol-Gel.	37
2.3.1	Transporte de carga en una celda foto-electroquímica entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Circuito eléctrico en una celda de 3 electrodos.	40
2.3.2	Perfil E vs t que representa un barrido triangular aplicado al electrodo de trabajo en experimentos de voltametría cíclica.	41
2.3.3.	Perfil i vs E que representa un experimento electroquímico.	42
2.3.4.	Modelo de Gouy-Chapman que representa de manera simple la formación de la doble capa eléctrica.	43
2.3.5.	Modelo de tres capas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Hemholtz en el interfaz electrodo-solución y la región de Gouy Chapman en la solución.	44
2.3.6.	Perfil E vs t que corresponde a un prueba cronoamperométrica.	45
3.2.1	Estructura química del colorante de uso textil blue 81.	49
3.3.1	Esquema de la celda de tres electrodos utilizada durante el desarrollo experimental.	50
3.6.1	Perfil E vs t resultado de las pruebas de potencial a circuito abierto (PCA) para los siguientes materiales: A) NaTaO <sub>3</sub> , B) La:NaTaO <sub>3</sub> y C) La:NaTaO <sub>3</sub> :NiO.	52

3.6.2	Prueba de PCA aplicada a el sustrato (ITO) en oscuridad y en presencia de luz UV.	53
3.6.3	Característica $i$ vs $E$ para la reacción de evolución de oxígeno (REO) aplicando VC en medio ácido (pH 4), en oscuridad y en presencia de luz UV.	54
3.6.4	Característica cinética para la reacción de oxidación del colorante (ROC) aplicando VL en medio ácido (pH 4).	55
3.6.5	Característica $i$ vs $E$ para la reacción de evolución de oxígeno (REO) aplicando VC en medio básico (pH 10).	56
3.6.6	Tendencia de la ROC en un amplio intervalo de pH, en presencia de luz UV, sin y con colorante.	57
3.6.7	Espectro de absorbancia de una muestra degradada por CA en un intervalo de pH, donde A: pH 3, B: pH 4, C: pH 5, D: pH 10, E: pH 11, F: pH 12.	59
3.6.8	Espectro de absorbancia de ácido oxálico.	60
3.6.9	Espectro de absorbancia de los colorantes B-69 y B-81.	60
3.6.10	Espectro de absorbancia de las muestras sometidas a CA, en medio básico utilizando todos los materiales.	63
3.6.11	Unión entre semiconductores n-p que representa la interacción entre el NiO y el NaTaO <sub>3</sub> .	65
3.6.12	Esquema de la separación de cargas que se presenta en una partícula cúbica escalonada.	66



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Nombre</b>	<b>Pág.</b>
1.1.1	Nombre y estructura química de algunos colorantes sintéticos utilizados en la industria textil.	6
1.1.2	Potencial redox de algunas especies químicas oxidantes.	9
1.1.3	Comparación de las constantes de velocidad ( $k$ ) en ( $L mol^{-1} s^{-1}$ ) para la reacción de oxidación de algunos compuestos orgánicos en presencia radical hidroxilo y el ozono.	9
1.1.4	Principales Procesos Avanzados de Oxidación fotoquímicos y no fotoquímicos.	10
3.1.1	Lista de perovskitas utilizadas en la experimentación.	48
3.6.1	Valores de carga ( $Q$ ) en $\mu C$ resultado de la voltametría lineal aplicada en un amplio intervalo de pH, es presencia de UV, sin y con colorante a la provskita La:NaTaO <sub>3</sub> - NiO.	58
3.6.2	Valores de absorbancia para los picos característicos al acido carboxílico y enlace azo. Además, porcentaje de decoloración de una muestra degradada por CA.	61
3.6.3	Valores de DQO para muestras degradas en medio alcalino en un intervalo de potencial.	62
3.6.4	Valores de absorbancia para los picos característicos al acido carboxílico y enlace azo.	63

## OBJETIVOS

### Objetivo general.

Caracterizar foto-electroquímicamente materiales semiconductores tipo perovskita de estructura  $\text{NaTaO}_3$  como catalizadores en la reacción de oxidación del colorante sintético de uso textil blue-81.

### Objetivos específicos.

- Analizar foto-electroquímicamente la influencia del dopaje con Samario (Sm) ó Lantano (La) en las perovskitas mediante la interacción con el colorante.
- Analizar foto-electroquímicamente la influencia de la impregnación con Dióxido de Rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) u Óxido de Níquel ( $\text{NiO}$ ) en las perovskitas versus la oxidación del colorante.
- Evaluar, en función del pH, el grado de degradación del colorante blue-81 mediante las técnicas: demanda química de oxígeno (DQO) y espectroscopía de UV-vis.

## **RESUMEN**

Materiales semiconductores de estructura tipo perovskita ( $\text{NaTaO}_3$ ) sintetizados por sol-gel, dopados con A (A=Sm, La), impregnados con B (B=NiO,  $\text{RuO}_2$ ) y depositados en un sustrato de ITO fueron evaluados como foto-electrocatalizadores en la reacción de oxidación del colorante tipo azo Blue-81. Técnicas electroquímicas como potencial a circuito abierto (PCA), voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL) permitieron determinar la cinética de la reacción de oxidación. Los resultados indican que a pH alcalino la oxidación del colorante es más efectiva. El seguimiento de la reacción de oxidación del colorante por las técnicas de cronoamperometría (CA), demanda química de oxígeno (DQO) y espectroscopía de UV-vis ponen en evidencia que en función de la especie dopante, la interacción con la molécula de prueba presenta el siguiente orden catalítico  $\text{La:NaTaO}_3 > \text{Sm:NaTaO}_3 > \text{NaTaO}_3$ . Mientras que en función del material impregnado el orden fue  $\text{La:NaTaO}_3\text{-RuO}_2 > \text{La:NaTaO}_3\text{-NiO}$ . Por otro lado, la interacción electroquímica -NiO puede ser útil en electrodos para pilas de hidruros metálicos.

## **ABSTRACT**

Perovskite-type materials were synthesized by means of sol-gel method. The as-prepared materials were doped with Sm and La and impregnated with NiO and RuO<sub>2</sub>, and deposited on ITO substrate. The azo-dye molecule (Blue 81) was used as a probe to evaluate their photo-electrocatalytic activity during anodic polarization. Open circuit potential (OCP), cyclic voltammetry (CV) and linear voltammetry (LV) techniques were employed. The results indicated that at alkaline conditions the oxidation process is more marked. On the other hand, studies as a function of time (chronoamperometry, CA) demonstrated that the catalytic effect is in the order La:NaTaO<sub>3</sub>>Sm:NaTaO<sub>3</sub>>NaTaO<sub>3</sub> as demonstrated by chemical oxygen demand (COD) and UV-vis spectroscopy. Whereas, according to the impregnated material the order was La:NaTaO<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub>> La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO. The interaction of -NiO might be of interest for applications in electrocatalytic reactions.

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad, ventajas como un menor costo y mayor resistencia a factores ambientales han hecho que los colorantes sintéticos sean los más demandados a nivel industrial pues presentan alta estabilidad química. Sin embargo, es necesario disminuir los efluentes de estos compuestos ya que son altamente tóxicos durante degradación parcial y resisten a tratamientos convencionales de degradación.

La presencia de colorantes en un efluente provoca una alteración significativa en los procesos biológicos que se desarrollan en los cuerpos de agua donde son desechados. Por tal motivo, regulaciones cada vez más estrictas han establecido límites permisibles en el orden de partes por millón (mg/L). Bajo este contexto, tecnologías de purificación más eficientes e innovadoras se han visto impulsadas.

Por otra parte, en la ciencia de materiales, los semiconductores tienen la propiedad de intercambiar electrones entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) cuando son iluminados con luz. En este proceso, una densidad de carga positiva se presenta en la BV (huecos,  $h^+$ ) la cual puede ser contrarrestada por un agente reductor presente en medio acuoso (por ejemplo un colorante o alguna otra molécula orgánica susceptible de oxidarse). Actualmente grandes esfuerzos en investigación se centran en encontrar un material que pueda ser fotoactivo bajo iluminación con energía proveniente de la luz solar. Además estos materiales deben ser estables termodinámicamente bajo diferentes condiciones de operación.

En el presente trabajo se propone un proceso avanzado de oxidación: foto-electrocatalisis heterogénea. Este método de tratamiento es una alternativa interesante para lograr una degradación completa de moléculas orgánicas resistentes a tratamientos convencionales. Para tal fin, materiales semiconductores tipo perovskita (estructura  $NaTaO_3$ ) fueron empleados como foto-electrocatalizadores en la reacción de oxidación del colorante de uso textil "BLUE 81".

Factores como material dopante (Sm, La), naturaleza del agente impregnado (NiO, RuO<sub>2</sub>) y pH fueron tomados en cuenta. Técnicas electroquímicas y analíticas tales como: voltametría cíclica, voltametría lineal, cronoamperometría, potencial a circuito abierto, DQO y UV/vis, permitieron comprender las interacciones electroquímicas implicadas en la interfaz electrodo/electrolito y el grado de oxidación del colorante.

## CAPÍTULO 1

### CONCEPTOS GENERALES. FOTO-ELECTROCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO MATERIALES SEMICONDUCTORES TIPO PEROVSKITA PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS.

#### 1.1. Problemática ambiental debida al uso de colorantes sintéticos en la industria textil.

Las moléculas de los colorantes utilizados en la industria textil son de estructuras muy variadas y complejas (ver tabla 1.1.1). En general, la mayoría es de origen sintético y su estructura química esta conformada principalmente por grupos cromóforos, múltiples anillos bencénicos que garantizan una alta estabilidad química y grupos sulfónicos que los hacen muy solubles en agua. Dentro del grupo de colorantes sintéticos se calcula que alrededor del 60% son colorantes azoicos, los cuales se caracterizan por poseer uno o más grupos cromóforos azo (-N=N-), donde N representa átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace [1].

Considerando el volumen y composición del efluente de sus aguas residuales, la industria textil está catalogada como una de las más contaminantes en el sector industrial. La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. Por ejemplo, en el teñido con colorantes reactivos estas cifras van de 125 hasta 170 Lt/Kg de producto [2]. Además, algunas estimaciones indican que un 12% de los colorantes textiles empleados cada año se pierden durante los procesos de operación y el 20% de estos entra en contacto con el ecosistema a través de los efluentes generados [3].

Por lo tanto, es evidente que entre las características generales de las aguas residuales de la industria textil se encuentra que contienen un gran volumen de descarga, fuerte coloración y una alta carga orgánica. Por lo que al ser vertidas a los cuerpos de agua causan en estos una disminución del oxígeno disuelto y además obstaculizan el paso de luz, limitando así los procesos biológicos.

**Tabla 1.1.1.** Nombre y estructura química de algunos colorantes sintéticos utilizados en la industria textil.

Nombre	Estructura química	Nombre	Estructura química
Rojo 2 (rojo de metilo)		Rojo 27 (Amaranto)	
Rojo básico 46		Naranja 7 (naranja II)	
Rojo mordiente 3		Azul 4	
Negro 5			



### **1.1.1. Situación actual en la degradación de colorantes presentes en un efluente de la industria textil.**

Actualmente, los tratamientos biológicos son los más utilizados para eliminar contaminantes orgánicos presentes en un efluente líquido de la industria textil. Se llevan cabo en combinación con métodos de separación tales como: sedimentación, tamizado, coagulación y con un tratamiento fisicoquímico el cual puede ser ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, las moléculas de colorantes sintéticos persisten a los tratamientos fisicoquímicos debido a sus características (principalmente una alta estabilidad química), por lo que en la mayoría de los casos sólo ocurre una transferencia de fase del contaminante [4].

La demanda biológica de oxígeno (DBO) es el parámetro que mide la cantidad de materia orgánica susceptible de ser oxidada en un tratamiento biológico, normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción (DBO<sub>5</sub>) y se expresa en mgO<sub>2</sub>/Lt. Mientras que la demanda química de oxígeno (DQO) es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar dicha materia orgánica y se mide también en mgO<sub>2</sub>/Lt. La eficiencia de un tratamiento biológico depende fuertemente de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO, la cual debe tener un valor mayor que 0.6 para lograr una biodegradabilidad aceptable. El valor de esta razón en un efluente de la industria textil esta alrededor de 0.35 lo que hace difícil la eliminación total de la DQO [5].

En una revisión bibliográfica realizada sobre biodegradación de colorantes textiles se determinó que la biodegradación de colorantes azoicos puede constituir una fuente de sustancias tóxicas a través de sus subproductos de degradación, tales como aminas aromáticas [6]. En consecuencia, el empleo de Procesos Avanzados de Oxidación como tratamientos exclusivos y como pre- o post-tratamiento biológico puede constituir una alternativa viable para la degradación total de los colorantes presentes en un efluente de la industria textil.

### **1.1.2. Procesos de oxidación avanzada (PAO's) para la degradación de contaminantes orgánicos.**

El término catálisis hace referencia al aumento de la velocidad de una reacción química, se logra proveyendo de un camino alternativo de reacción con menor energía de activación. Para ello se utilizan sustancias (catalizadores) que participan en la activación, pero no intervienen en la estequiometría de la reacción. Sólo es posible catalizar reacciones termodinámicamente espontáneas, las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos cumplen este requisito y además son lentas, por lo tanto susceptibles de catálisis [7].

Los Procesos Avanzados de Oxidación implican la participación de radicales como intermediarios (principalmente el  $\text{OH}\bullet$ ) en mecanismos de degradación de moléculas orgánicas. Esta especie posee un potencial redox suficiente para oxidar cualquier compuesto orgánico. Debido a esto, los PAO's se presentan como una alternativa viable para aumentar la velocidad de degradación de contaminantes orgánicos y conducir a su mineralización. Es decir, su conversión a  $\text{CO}_2$ , agua y ácidos minerales ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ), o bien, su conversión a compuestos fácilmente biodegradables. En la Tabla 1.1.2 se presentan los potenciales redox de distintas especies en medio ácido y se puede observar que después del flúor, el  $\text{OH}\bullet$  es el oxidante más energético [8]. Mientras que en la Tabla 1.1.3 se muestra la diferencia del valor de las constantes de velocidad de reacción de oxidación de distintos compuestos orgánicos en presencia del radical hidroxilo en comparación con el ozono [9].

**Tabla 1.1.2.** Potencial redox de algunas especies químicas oxidantes.

Especie química	E° (V, 25°C)	Especie química	E° (V, 25°C)
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidroxilo	1.70	Yodo	1.54

**Tabla 1.1.3.** Comparación de las constantes de velocidad ( $k$ ) en ( $L mol^{-1} s^{-1}$ ) para la reacción de oxidación de algunos compuestos orgánicos en presencia radical hidroxilo y el ozono.

Compuesto orgánico	Constante de velocidad ( $k$ ) en ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	
	OH•	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-1} - 10^3$
Fenoles	$10^9 - 10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8 - 10^{10}$	$1 - 10^2$
Cetonas	$10^9 - 10^{10}$	1
Alcoholes	$10^8 - 10^9$	$10^{-2} - 1$
Alcanos	$10^6 - 10^9$	$10^{-2}$

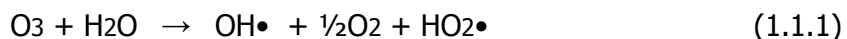
Como se ha mencionado, los Procesos de Oxidación avanzada originan especies altamente reactivas. Dependiendo del proceso químico o tipo de energía utilizado para promover la formación de dichos radicales se pueden clasificar en “no fotoquímicas” y “fotoquímicas”, como se muestra en la tabla 1.1.4. En procesos no fotoquímicos la formación de radicales OH• se presenta por la transformación de especies químicas que reaccionan con el agua o entre ellas mismas mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la energía fotónica, ya que los procesos que utilizan este tipo de energía se determinan como fotoquímicos [10].

**Tabla 1.1.4.** Principales Procesos Avanzados de Oxidación fotoquímicos y no fotoquímicos.

<b>Procesos no fotoquímicos</b>	<b>Procesos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>).</li> <li>• Ozonización con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).</li> <li>• Procesos Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y relacionados.</li> <li>• Oxidación electroquímica.</li> <li>• Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).</li> <li>• UV/peróxido de hidrógeno.</li> <li>• UV/O<sub>3</sub>.</li> <li>• Foto-Fenton y relacionadas.</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea.</li> </ul>

La formula general para la formación de radicales hidroxilo en algunos PAO´s no fotoquímicos es descrita en las ecuaciones 1.1.1 – 1.1.4.

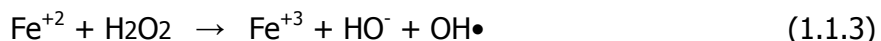
a) Ozono



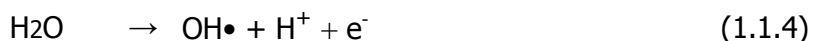
b) Ozono/peróxido de hidrógeno



c) Reactivo Fenton



d) Oxidación electroquímica (Reacción anódica)



Si bien es cierto que los PAO's resultan ser un método eficiente para degradar moléculas orgánicas, también el requerimiento de reactivos oxidantes y de fuentes de energía necesarias puede originar un alto costo del proceso. Sin embargo, su utilización puede llegar a ser imprescindible debido a que presenta varias ventajas sobre métodos convencionales de tratamiento [11-15]. Algunas de estas ventajas son descritas a continuación:

- No sólo cambian de fase al contaminante, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se puede conseguir la mineralización completa del contaminante, debido a la participación del radical  $\text{OH}\bullet$  en la reacción.
- En algunos casos como la fotocatalisis, la activación química del proceso puede realizarse con fuentes renovables de energía como la luz solar.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (incluso ppb).
- Los subproductos de reacción se forman en baja concentración.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

## **1.2. Semiconductores. Estructura de bandas.**

Como se ha mencionado, la presente investigación esta enfocada en un proceso de oxidación avanzada, la foto-electrocatalisis heterogénea, el cual conlleva al uso de materiales semiconductores como catalizadores. En consecuencia, un estudio previo de las propiedades de estos materiales es indispensable para la comprensión de un proceso foto-electrocatalítico. Es así que un análisis de las características de los semiconductores se lleva cabo a continuación.

En materiales sólidos cristalinos, el solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red formando niveles energéticos, que a su vez están compuestos de estados electrónicos. Los niveles energéticos de relevancia fotocatalítica son los últimos, la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), las cuales están separadas en semiconductores por un nivel energético donde no se permite la presencia de cargas, denominado banda de energía prohibida ( $E_g$ ) [16].

La conductividad eléctrica de un material esta condicionada a la existencia de portadores de carga en los últimos niveles energéticos. En metales, estos portadores de carga son los electrones en la banda de conducción (BC), y para semiconductores son los electrones en la banda de conducción (BC) y los huecos en la banda de valencia (BV). Mediante un análisis de su configuración electrónica se puede clasificar a los materiales sólidos en conductores, semiconductores y aislantes. En metales, la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) no existe y la conductividad eléctrica se presenta en todo momento por la presencia de electrones en la banda de conducción. Para semiconductores se necesita que los electrones de la banda de valencia absorban energía (luz, calor, campo eléctrico) de valor igual o mayor al de  $E_g$  y así "saltar" a la banda de conducción, dejando una vacante energética de carga positiva en la banda de valencia denominada hueco ( $h^+$ ). Por último, los materiales aislantes difieren de los semiconductores en el valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ), el cual es considerablemente mayor [17].

Por otra parte, la ocupación por electrones de los estados electrónicos que conforman las bandas de energía (BV y BC) de un semiconductor durante un proceso fotocatalítico sigue reglas conocidas empleadas para la distribución de los electrones en átomos y moléculas: principio de construcción (orden ascendente de energía), principio de exclusión (máximo de dos electrones por cada orbital) y regla de la máxima multiplicidad (máximo de electrones desapareados en orbitales con igual energía). Bajo estos conceptos, la probabilidad de ocupación de un nivel energético por un electrón se puede conocer mediante una ecuación estadística conocida como ecuación de Fermi-Dirac (ec. 1.2.1). Para fines de aplicación de esta ecuación se introduce el parámetro denominado energía del nivel de Fermi ( $E_f$ ), que es la energía que presenta el nivel energético en el cual la probabilidad de que este se encuentre ocupado por un electrón es igual a  $\frac{1}{2}$  [18].

Ecuación de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_f)}{K_B T}}} \quad (1.2.1)$$

Donde:

$f(E)$  = Probabilidad de que un nivel energético con energía ( $E$ ) se encuentre ocupado por un electrón.

$E$  = Energía del nivel donde se requiere conocer la posibilidad de encontrar un electrón.

$E_f$  = Nivel de energía de Fermi.

$K_B$  = Constante de Boltzmann =  $8.6173 \times 10^{-5}$  (eV/°K).

$T$  = Temperatura absoluta (°K).

La Figura 1.2.1 representa la ocupación de las bandas de valencia y de conducción ( $E_c$ ) por portadores de carga para: **(a)** Un metal a  $0^\circ\text{K}$ , **(b)** Un semiconductor a  $0^\circ\text{K}$ , **(c)** Para el mismo semiconductor sin perturbación energética y **(d)** con perturbación energética, con valor mayor que  $E_g$ . A continuación, un análisis de este esquema se llevara a cabo a partir de deducciones matemáticas de la ecuación 1.2.1 en procesos de generación del par electrón-hueco por excitación térmica:

**1. Siendo  $T= 0 \text{ }^\circ\text{K}$ :**

$$\text{Si } E > E_f \quad e^{(E-E_f)/KBT} = \infty \quad f(E) = 0 \quad (1.2.2)$$

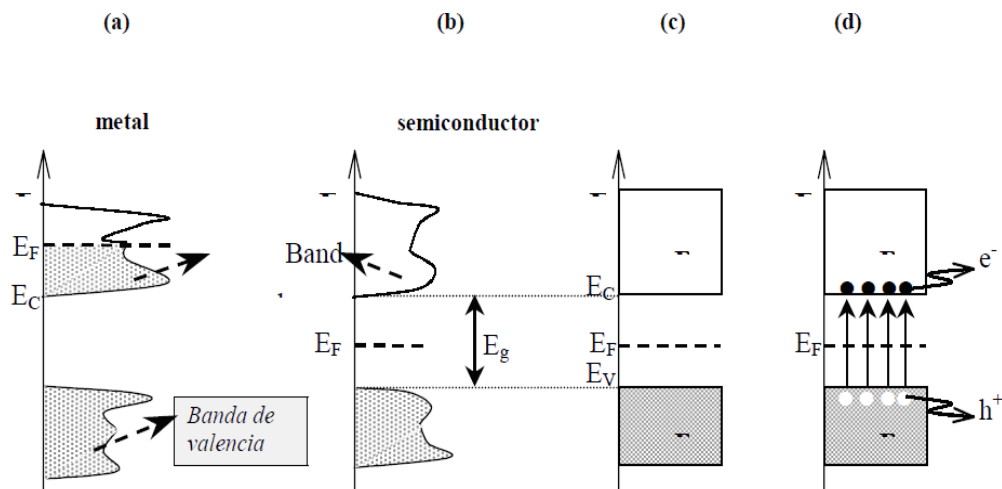
$$\text{Si } E < E_f \quad e^{(E-E_f)/KBT} = 0 \quad f(E) = 1 \quad (1.2.3)$$

- I. Entonces, los estados electrónicos arriba de  $E_f$  están desocupados. Mientras que los estados electrónicos por debajo de  $E_f$  se encuentran ocupados.
- II. Por lo tanto, en metales el nivel de energía de Fermi ( $E_f$ ) se encuentra dentro de la banda de conducción. El fondo de la banda de conducción tiene una probabilidad igual 1 de ser ocupada por electrones (Figura 1.2.1 a).
- III. Y en semiconductores, para el borde superior de la banda de valencia (BV) hay una probabilidad de 1 de ser ocupada por electrones, mientras que para el fondo de la banda de conducción (BC) es 0. Por lo que el nivel energético con una probabilidad de  $\frac{1}{2}$  de ser ocupado ( $E_f$ ) estaría a la misma distancia de BV que de BC, es decir a la mitad de  $E_g$  (Figura 1.2.1 b). Esto es una suposición propia de lo que sería un resultado matemático aplicando la ecuación 1.2.1, ya que dentro del band gap no pueden existir cargas.



2. Cuando  $T > 0$  °K:

- I. Si un nivel energético ( $E$ ) tiende a valores de energía menores que  $E_F$ , entonces  $f(E) \rightarrow 1$ . Esto significa que los estados electrónicos del nivel correspondiente a esa energía se están llenando.
- II. Si un nivel energético ( $E$ ) tiende a valores de energía mayores que  $E_F$ , entonces  $f(E) \rightarrow 0$ . Esto significa que los estados electrónicos del nivel correspondiente a esa energía se están desocupando.
- III. En la figura 1.2.1 d, se observa el llenado de la BC por electrones al excitar el semiconductor con energía suficiente. En este caso, existe el mismo número de estados electrónicos ocupados en la BC, que estados electrónicos desocupados en la BV. En consecuencia, en nivel de Fermi sigue permaneciendo a la mitad de  $E_g$ .



**Figura 1.2.1.** Esquema de la presencia de portadores de carga en las bandas de valencia y de conducción ( $E_C$ ) para metales y semiconductores. El grisado representa los estados electrónicos ocupados por los electrones ( $e^-$ ). Mientras que los espacios blanco y negro, los huecos ( $h^+$ ) y electrones fotogenerados, respectivamente.

### **1.2.1. Distribución electrónica en semiconductores.**

La distribución de los portadores de carga (electrones y huecos), al excitar electrones de la banda de valencia hacia la de conducción permite clasificar a los semiconductores, tal como se explica continuación [19]:

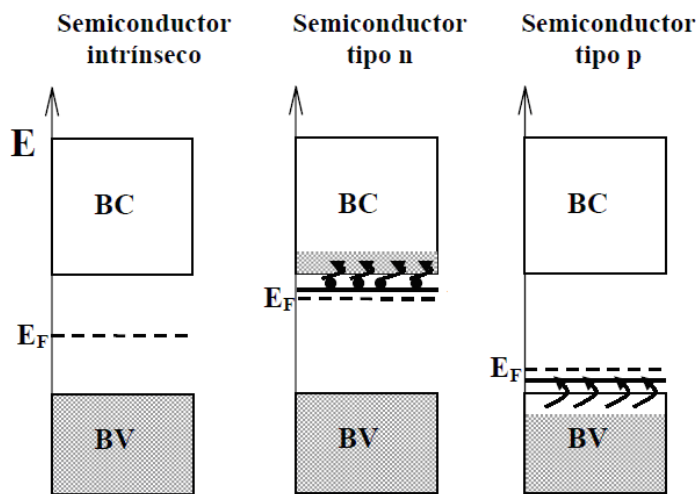
**Semiconductores intrínsecos:** Al promover cierto número de electrones a la banda de conducción, se genera la misma cantidad de huecos en la banda de valencia, siendo esto lo que caracteriza a este tipo de semiconductores.

**Semiconductores extrínsecos:** En este tipo de semiconductores la densidad de electrones con respecto a la de huecos es manipulada, esto se logra llevando a cabo modificaciones al material tales como:

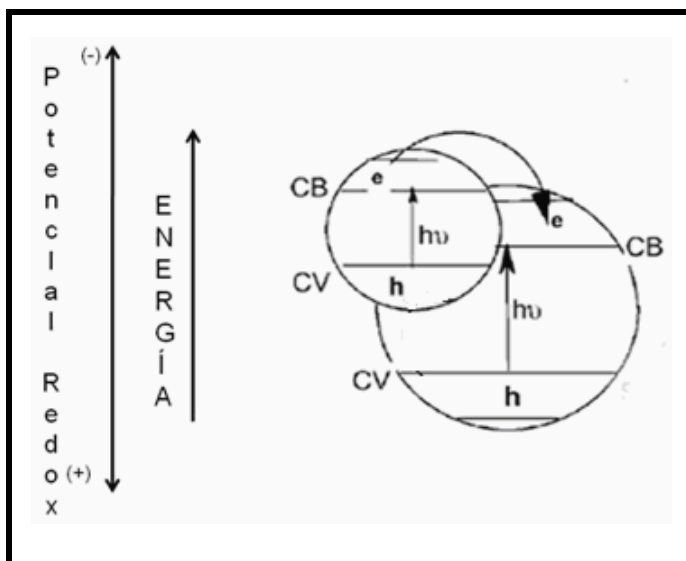
- I. **Dopaje.** Se lleva a cabo sustituyendo alguno de los átomos de una molécula en la estructura cristalina del semiconductor por otro que presente distinto estado de oxidación. Una mayor cantidad de huecos ( $h^+$ ) en la banda de valencia respecto a electrones ( $e^-$ ) en la banda de conducción se produce al introducir especies deficientes de electrones (semiconductor tipo p). El resultado contrario se manifiesta por la presencia de impurezas con carga negativa dentro de la estructura (semiconductor tipo n). La Figura 1.2.2 muestra la posición nivel de Fermi para: un semiconductor intrínseco, semiconductor tipo n y semiconductor tipo p. En semiconductores intrínsecos, la densidad de estados electrónicos ocupados en la banda de conducción por electrones es igual a la densidad de estados electrónicos desocupados en la banda de valencia, por lo que el nivel de Fermi no presenta cambios en su posición respecto a su estado fundamental. Para semiconductores extrínsecos, la posición del nivel de Fermi depende de la concentración de electrones y huecos.

El valor de  $E_g$  no varía, puesto que es una propiedad intrínseca del material, tampoco cambia la posición de la banda de valencia y de conducción. Por lo tanto el efecto del dopaje se observa esquemáticamente cuando  $E_F$  se coloca más cerca del nivel energético con la mayor densidad de portadores de carga.

- II. **Impregnación.** Se realiza incorporando impurezas al semiconductor sin modificar su estructura química. Por ejemplo, formando nanocompositos con otros semiconductores, metales u óxidos metálicos. La Figura 1.2.3 muestra el acoplamiento entre un semiconductor con un valor importante de energía de la banda prohibida ( $E_g$ ), con uno que presenta un valor menor de  $E_g$  pero que tiene una banda de conducción (CB) con un potencial de oxidación más negativo. Esto provoca que fluyan electrones ( $e^-$ ) del semiconductor con menor valor de  $E_g$  hacia el de mayor energía de banda prohibida.



**Figura 1.2.2.** Posición de nivel de Fermi en función del grado de ocupación por electrones en las bandas de valencia y de conducción para los diferentes tipos de semiconductores: intrínseco, tipo n y tipo p.



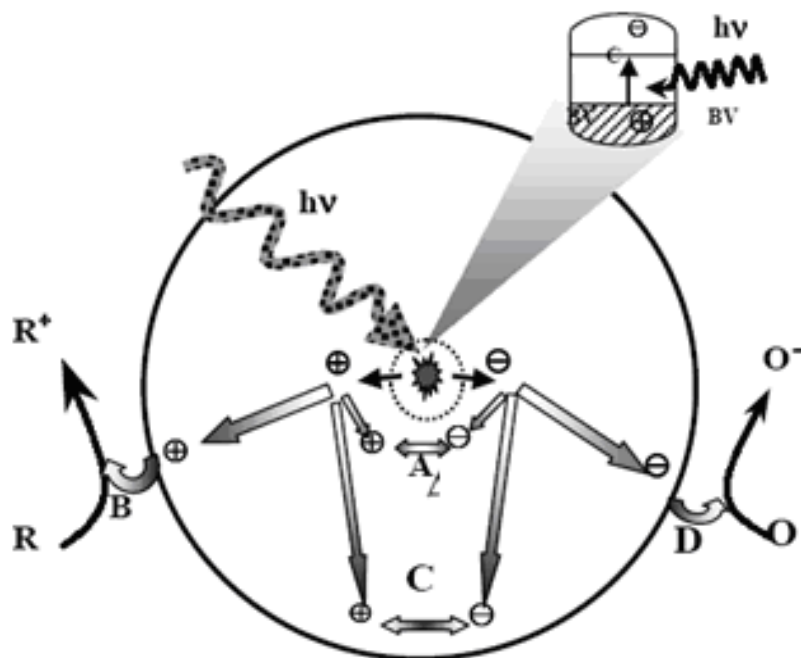
**Figura 1.2.3.** Nanocomposito formado por dos semiconductores.

### **1.3. Foto-electrocatalisis heterogénea.**

La foto-electrocatalisis heterogénea hace referencia a un proceso catalítico donde las especies químicas a degradar se encuentran en fase líquida ó gaseosa, mientras que el catalizador se encuentra en estado sólido. En un primer paso, el proceso foto-electrocatalítico comienza con la generación de un par electrón-hueco en las partículas de un semiconductor. Se lleva a cabo cuando un fotón proveniente de un haz de luz con energía ( $h\nu$ ) cuyo valor iguala o supera la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) incide sobre un electrón posicionado en la banda de valencia (BV) del semiconductor. Como resultado, este electrón ( $e^-$ ) es promovido a la banda de conducción (BC) y por consecuencia, en la banda de valencia se genera una vacante energética denominada "hueco" ( $h^+$ ) [20].

La Figura 1.3.1 muestra como por incidencia de  $h\nu$  sobre una partícula del semiconductor se forma el par electrón-hueco, el cual tiene un tiempo de vida media de unos cuantos nanosegundos antes de su recombinación ya sea en el interior (A) o en la superficie de la partícula (C). Los pares electrón hueco fotogenerados que escapan a la recombinación en (A) llegan a la superficie y pueden ser transferidos a especies aceptoras de electrones (O) o de huecos (R), estos procesos se indican con la flechas B y D, respectivamente.

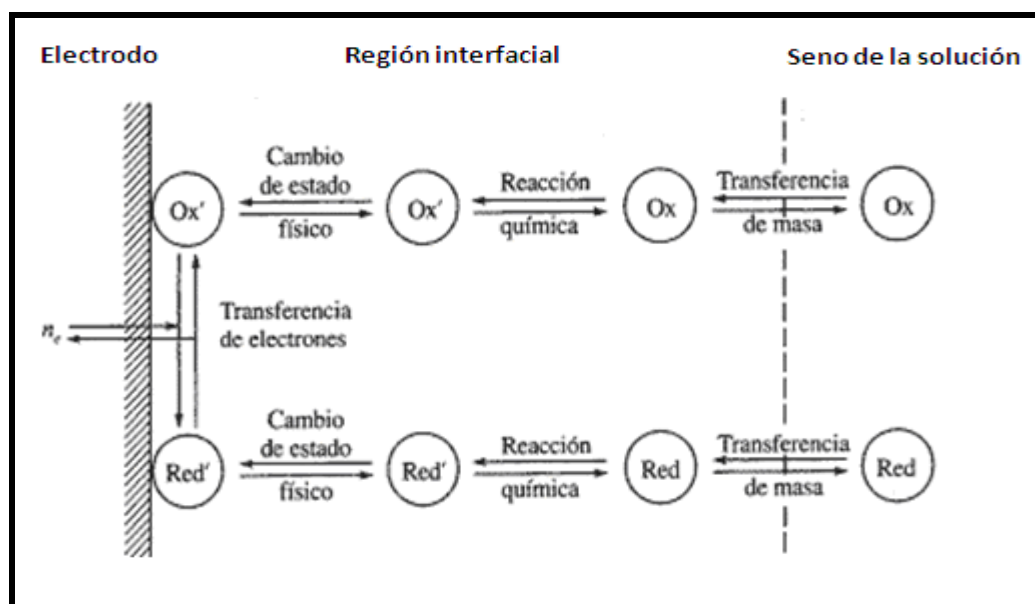
El desarrollo de este proceso requiere la inmovilización de las partículas del semiconductor en forma de electrodo. Ahora bien, el segundo paso consiste, simultáneamente con la irradiación con ( $h\nu$ ), en polarizar mediante técnicas electroquímicas el electrodo (este aspecto será descrito ampliamente en el capítulo 2). Con esto se inhibe significativamente el proceso de recombinación del par electrón-hueco y se promueve el transporte de iones debido a una diferencia de carga hacia la interfaz electrodo-solución.



**Figura 1.3.1.** Esquema de la dinámica de un par electrón-hueco fotogenerado en la partícula de un semiconductor durante un proceso redox.

Las siguientes secuencias describen, de manera sucinta, la dinámica de las especies en solución durante el proceso foto-electroquímico [21], el cual se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3.2.

- 1) **Transferencia de especies químicas del seno de la solución hacia la interfaz electrodo-solución.** El transporte de especies se presenta por un gradiente de concentración en la solución (difusión) y por el desplazamiento de partículas cargadas debido al campo eléctrico ejercido desde el electrodo polarizado (migración). También puede llevarse a cabo por movimiento inducidos (convección), por ejemplo la agitación.
- 2) **Adsorción de especies químicas.** Cuando las especies en solución se encuentran a una distancia tal que pueden interactuar directamente con las partículas del semiconductor, se dice que han sido adsorbidas en la superficie del catalizador.
- 3) **Reacción en la fase adsorbida.** En este paso ocurre todo lo concerniente con la transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución. Las especies adsorbidas pueden permanecer en el interfaz por atracción electrostática (fisorción), reaccionar químicamente con el catalizador (quimisorción) ó intercambiar carga con el par electrón-hueco (proceso redox).
- 4) **Desorción de los productos de reacción.** Las especies químicas resultantes del proceso descrito en el punto anterior pueden seguir adsorbidas y posiblemente seguir reaccionando, o bien, alejarse de la interfaz; esto depende de su densidad y carga eléctrica.
- 5) **Remoción de los productos de la región interfacial.** Por último, los productos de las reacciones se alejan de tal manera que llegan al seno de la solución y dejan de influir en los procesos en la región interfacial.



**Figura 1.3.2.** Dinámica de las especies químicas presentes en solución en un proceso electroquímico heterogéneo. La transferencia de masa de  $Ox$  y  $Red$  ocurre desde el seno de la solución hacia la región interfacial, seguida de una probable reacción química, hasta llegar a la superficie reduciéndose u oxidándose cambiando así su estado físico ( $Ox'$  y  $Red'$ ). Por último, se alejan de la región interfacial, pudiendo antes de llegar al seno de la solución, reaccionar químicamente con otras especies desorbidas.

Por último, algunas razones para elegir la foto-electrocatalisis heterogénea como alternativa viable en la degradación de contaminantes orgánicos son mencionadas [22]:

- A diferencia de su contraparte (fotocatalisis homogénea) la cual se basa en el uso de sólidos en suspensión que requieren de una etapa en el proceso para la separación y recuperación del catalizador. El empleo de catalizadores soportados sobre un sustrato provee una alternativa para suprimir la etapa de separación.



- Es posible generar radicales sin el agregado de reactivos químicos, por lo que se evitan cambios de pH drásticos durante el proceso. O bien, en caso de ser necesario permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad, por lo que aumenta la flexibilidad del sistema.
- La polarización permite la separación de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en la superficie. Esto resulta de relevancia cuando se necesita que los contaminantes presenten degradación ya sea exclusivamente por oxidaciones o reducciones consecutivas. Tal es el caso mencionado en la sección 1.1.1, donde se enfatizó en la importancia de evitar la reducción del enlace azo de la molécula del colorante ya que se formarían aminas aromáticas como subproductos.
- Una de las principales ventajas de la foto-electrocatalisis heterogénea es que por éste método se puede degradar casi cualquier molécula orgánica. Entonces, es factible tratar aguas residuales que contienen varios tipos de contaminantes.
- La foto-electrocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos, costosos, no degradan químicamente el contaminante ó no presentan una eficiencia considerable en la degradación.
- El proceso es mas eficiente cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Esta característica cubre las necesidades de industrias en las que la naturaleza de sus contaminantes presentes en un efluente hacen que sean perjudiciales para el medio ambiente aun en bajas concentraciones.

#### **1.4. Semiconductores de interés en fotocátalisis heterogénea.**

Los semiconductores utilizados en fotoelectrocátalisis son principalmente óxidos mixtos y calcogenuros. En general, las características de un material semiconductor para ser utilizado el foto-electrocátalisis para la degradación de contaminantes orgánicos son [21]:

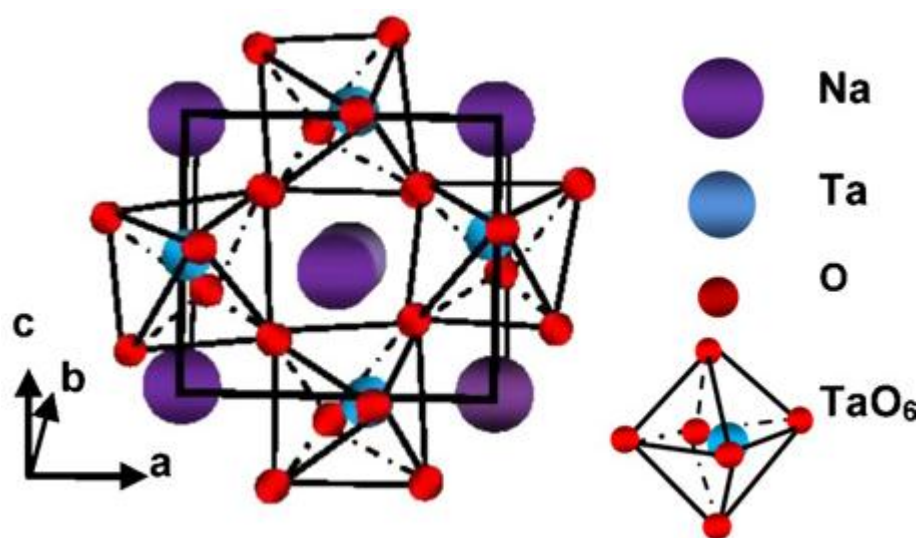
- Una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna, son características ideales que debe presentar una partícula de catalizador. Es importante recordar que en foto-electrocátalisis heterogénea la transferencia de carga ocurre en el interfaz electrodo-solución, por lo que si existe una mayor área electroquímicamente activa en el electrodo las reacciones se verán favorecidas. Es por eso que recientemente el uso de nanopartículas se hace imprescindible para lograr una gran área superficial en un pequeño volumen de material.
- Potencial de reducción de la banda de valencia suficientemente positivo para producir radicales  $\text{OH}\bullet$  y así hacer factible la mineralización de la materia orgánica (mayor que 2 eV) .
- Activación con radiación de energía con valor de longitud de onda dentro del intervalo UV/VIS del espectro electromagnético, para aprovechar la luz solar como fuente limpia de energía.
- Resistencia a la fotocorrosión que garantice su estabilidad termodinámica durante todo el proceso.
- También debe ser factible en la catálisis la reacción de evolución de oxígeno.

Actualmente, el óxido de titanio es el catalizador más utilizado por su eficiencia catalítica en comparación con otros semiconductores, bajo costo y alta estabilidad termodinámica. Sin embargo, solo es posible utilizar el 6% de la radiación solar para promover el par electrón-hueco en su estructura. En consecuencia, en la ciencia de los materiales se llevan a cabo grandes esfuerzos por encontrar un semiconductor que sustituya al  $\text{TiO}_2$  o bien extienda la longitud de onda en la que absorbe radiación. Algunos aspectos tomados en cuenta en la búsqueda de mejorar el desempeño los semiconductores son:

- Utilizar materiales soportados, con impurezas o sensitizados mediante colorantes orgánicos [23-26].
- Dopajes que contribuyan a disminuir el borde de absorción de ciertos compuestos e incrementar la movilidad de los portadores de carga.
- La actividad fotocatalítica de los materiales altamente cristalinos está gobernada principalmente por su área superficial. Se ha observado que la combinación de alta cristalinidad y finura de las partículas semiconductoras puede incrementar la eficiencia de conversión [27].
- En algunos casos inhibir el proceso de recombinación del par electrón-hueco parece ser más dominante en la actividad fotocatalítica que el incremento en el área superficial y la disminución en el tamaño de partícula. Entonces, si los defectos estructurales en los materiales cristalinos actúan como centros de recombinación capaces de disminuir la movilidad del par electrón-hueco, alterar la estructura cristalina de forma adecuada puede mejorar las propiedades fotocatalíticas de los materiales [28].

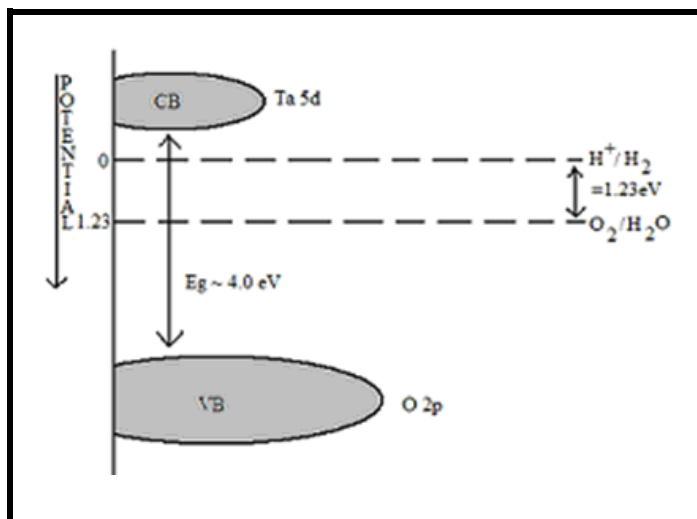
### 1.4.1. Materiales semiconductores de estructura NaTaO<sub>3</sub>.

El tantalato de sodio (NaTaO<sub>3</sub>) es un material cerámico que ha despertado mucho interés debido a su alta actividad fotocatalítica en la descomposición del agua [29-31]. Se trata de un óxido mixto que se ajusta a la fórmula ABO<sub>3</sub> que caracteriza a la familia de las perovskitas (siendo A siempre un catión de mayor tamaño que el catión B) y que cristaliza principalmente en forma ortorrómbica [32], como se muestra en la figura 1.4.1.

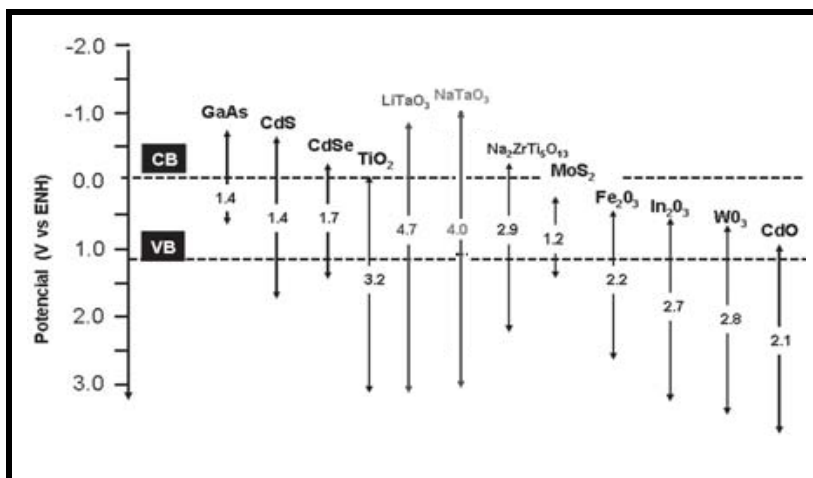


**Figura 1.4.1.** Distribución espacial de los átomos que conforman la estructura ortorrómbica NaTaO<sub>3</sub>. Donde: A=Na (Sodio), B=Ta (Talio) y O=O (Oxígeno).

La banda de energía prohibida ( $E_g = 4$  eV) del NaTaO<sub>3</sub> está limitada por la banda de valencia (BV= 3 eV) localizada en los orbitales 2p del Oxígeno (O) y por su banda de conducción (BC= -1 eV) que se encuentra en los orbitales 5d del Talio (Ta). En la Figura 1.4.2 se observa que el potencial oxidante de la BV y el potencial reductor de su BC, rebasan la energía necesaria para formar oxígeno e hidrógeno, respectivamente, a partir de la disociación del agua [33]. Esta característica no es general para todos los materiales semiconductores, tal como se muestra en la Figura 1.4.3. Además, 2 eV son suficientes para oxidar cualquier molécula orgánica, por lo que también es factible este proceso en la banda de valencia del NaTaO<sub>3</sub>.



**Figura 1.4.2.** Posición del valor de potencial de la banda de valencia y de conducción, con respecto al potencial necesario para producir oxígeno e hidrógeno a partir de la disociación del agua.



**Figura 1.4.3.** Posición del valor de potencial de la banda de valencia y de conducción, para diversos materiales semiconductores, con respecto al potencial necesario para producir oxígeno e hidrógeno a partir de la disociación del agua.

El valor de  $E_g$  permite al  $\text{NaTaO}_3$  aprovechar solo el 4% de la energía proveniente de la luz solar para generar el par electrón-hueco. Sin embargo, otras propiedades intrínsecas lo colocan en el contexto de los materiales viables para uso foto-electrocatalítico, entre las que destacan:

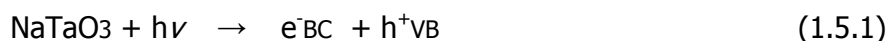
- La forma geométrica en la que generalmente cristaliza, la ortorrómbica, que permite una eficiente absorción de fotones, una mejor conducción electrónica e impide en cierta medida el proceso de recombinación [34].
- Su estructura cristalina es muy versátil, ya que permite la sustitución de los átomos que ocupan las posiciones A y B por otros metales que disminuyan el valor de su ancho de banda prohibida y además mejoren sus características estructurales y morfológicas. Se ha estudiado el dopaje empleando tierras raras (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy y Yb) resultando de interés el aumento en el desempeño fotocatalítico al incorporar Lantano en la posición A de la estructura [34].
- También, el  $\text{NaTaO}_3$  permite la presencia superficial (impregnación) de otros materiales (metales, óxidos metálicos u otros semiconductores). Con esta técnica se inhibe significativamente el proceso de recombinación y disminuye el valor de la energía necesaria para producir el par electrón-hueco [35].
- Los tantalatos poseen sitios básicos presentes a bajas temperaturas, como se demostró en pruebas de fisiorción de  $\text{CO}_2$ . Esto puede favorecer la adsorción de moléculas orgánicas, lo cual podría traducirse en una mejor eficiencia fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos [36].

## 1.5. Mecanismo de degradación de colorantes en fotoelectrocatalisis.

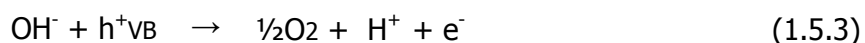
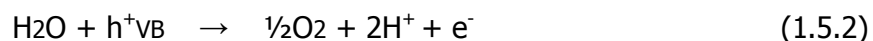
Para promover reacciones de oxidación en un semiconductor, se necesita desarrollar la fotoelectrocatalisis durante polarización anódica (esta técnica será detallada en el capítulo 2) y así promover reacciones redox principalmente en el hueco de la banda de valencia del semiconductor. Por otra parte, en la sección 1.1.2 se señaló la importancia de la presencia del OH• en mecanismos de degradación de moléculas orgánicas. Este radical se forma como intermediario en la reacción de oxidación del agua y con la cual se produce oxígeno. En consecuencia, la Reacción de Oxidación de Colorantes (ROC) debe ser estudiada a la par de la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO). A continuación, un mecanismo propuesto para ambas reacciones es desarrollado [37].

### 1.5.1. Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) y Reacción de Oxidación del colorante (ROC).

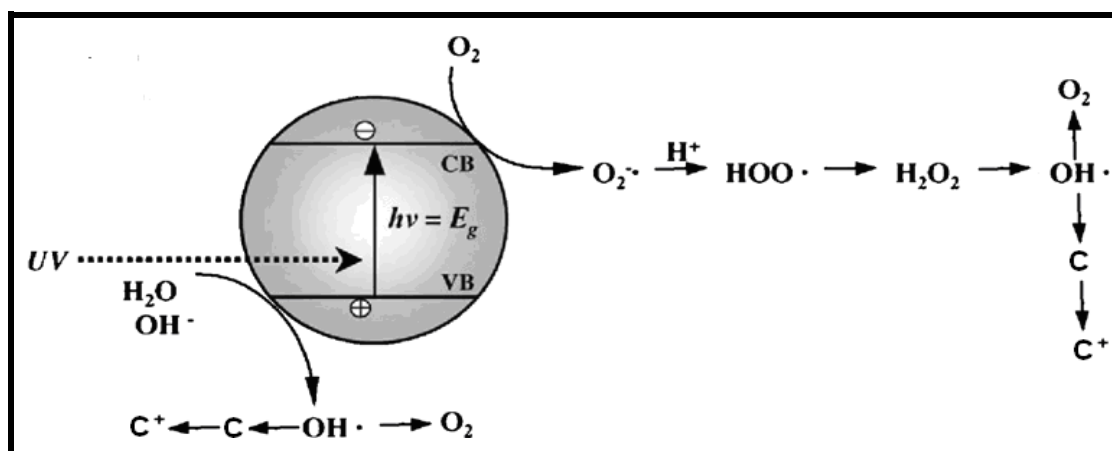
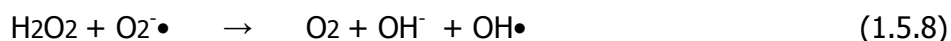
En un primer paso, al perturbar el sistema con luz UV ( $h\nu$ ) se presenta la formación del par electrón-hueco (ec. 1.5.1).



Después, los huecos en la banda de valencia reaccionan con H<sub>2</sub>O (ec 1.5.2) e iones OH<sup>-</sup> (ec. 1.5.3) absorbidos en la superficie para producir oxígeno.



Mientras que en la banda de conducción los electrones reducen el O<sub>2</sub> disuelto para formar el anión superóxido (ec. 1.5.4). El O<sub>2</sub><sup>-•</sup> producido de la forma anterior pueden reaccionar con agua y protones para formar otras especies, como peróxido de hidrógeno (ec. 1.5.5-1.5.6) el cual también produce oxígeno [38] (ec. 1.5.7–1.5.8).



**Figura 1.5.1.** Esquema que muestra la reacción de evolución de oxígeno (REO) en las bandas de valencia y conducción en un proceso fotocatalítico.

Durante polarización anódica, los procesos oxidativos en la banda de conducción se ven inhibidos significativamente ya que tienen que competir por el electrón con el campo eléctrico. Por lo tanto, la principal reacción para la producción de oxígeno es la mostrada en la ec (1.5.3).



Ahora bien, antes de la terminación de la reacción de evolución de oxígeno (REO), los  $\text{OH}\bullet$  pueden oxidar la molécula de colorante a  $\text{C}^+$  (ver Figura 1.5.1). Por otro lado, la multiplicidad de reacciones e intermediarios posibles en la reacción de oxidación del colorante (ROC) dificulta determinar el mecanismo a través del cual tiene lugar la degradación del colorante. Debido a esto, un mecanismo generalizado para una gran variedad de compuestos orgánicos será descrito [39].

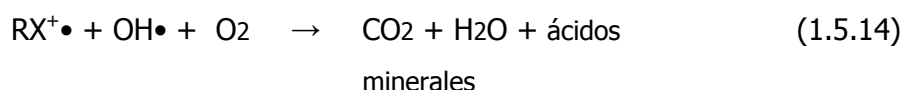
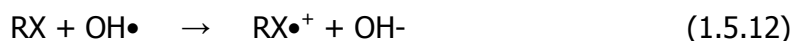
En PAO's, se atribuye a la formación del radical hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) la degradación de materia orgánica, pero también, desde un punto de vista termodinámico el potencial de la banda de valencia de algunos semiconductores puede promover la oxidación de compuestos orgánicos (ver sección 1.4 y Figura 1.4.3). Es por esto que será necesario considerar dos vías diferentes para la oxidación:

- a) Vía directa.** Mediante una oxidación del colorante (C) por reacción con el hueco ( $\text{h}^+\text{VB}$ ) para generar radicales cationicos  $\text{C}^+\bullet$  (ec. 1.5.9), hasta su consecuente degradación a  $\text{CO}_2$ , agua y ácidos minerales (1.5.10).



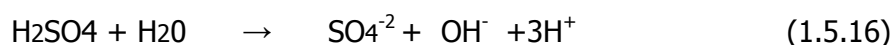
- b) Vía indirecta.** Por reacción del colorante con los radicales hidroxilo. Si bien los radicales  $\text{OH}\bullet$  pueden migrar hacia el seno de la solución, el corto tiempo de vida, resultado de su gran reactividad, determina que sus reacciones se presenten cuando ambas especies ( $\text{OH}\bullet$  y C) se encuentren absorbidas; o bien, en las proximidades de la superficie del foto-electrocatalizador. La oxidación del colorante mediante radicales hidroxilo se produce por abstracción de hidrógeno principalmente (ec. 1.5.11) y conduce a la formación de radicales orgánicos.

Por último, en presencia de altas cantidades de  $\text{OH}\bullet$  (ec. 1.5.12) y oxígeno molecular (ec. 1.5.13) se desencadena una compleja secuencia que conduce finalmente a la oxidación progresiva del colorante (ec. 1.5.14).



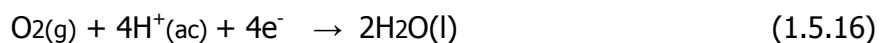
### 1.5.2. Influencia del pH en la cinética de la REO.

Una mayor cantidad de oxígeno se produce al realizar foto-electrocatalisis en medio alcalino durante polarización anódica. Esto se debe a la mayor cantidad de iones  $\text{OH}^-$  presentes en medio alcalino respecto a medio ácido (ec. 1.5.15-1.5.16)



Por otra parte, aplicando la ecuación de Nernst (ec 1.5.17) a la reacción de reducción del agua (ec. 1.5.18) a condiciones normales de temperatura y presión (1 atm y 25°C) se obtiene el valor de potencial necesario para reducir el agua y liberar  $\text{O}_2$  en cualquier valor de pH.

$$E = E^\circ + (RT/4F) \ln(P_{\text{O}_2}[\text{H}^+]^4) \quad (1.5.15)$$



Siendo:  $E^\circ = 1.23 \text{ V}$ ,  $n = 4$  y  $P_{\text{O}_2}$  a (1 atm, 25 °C),

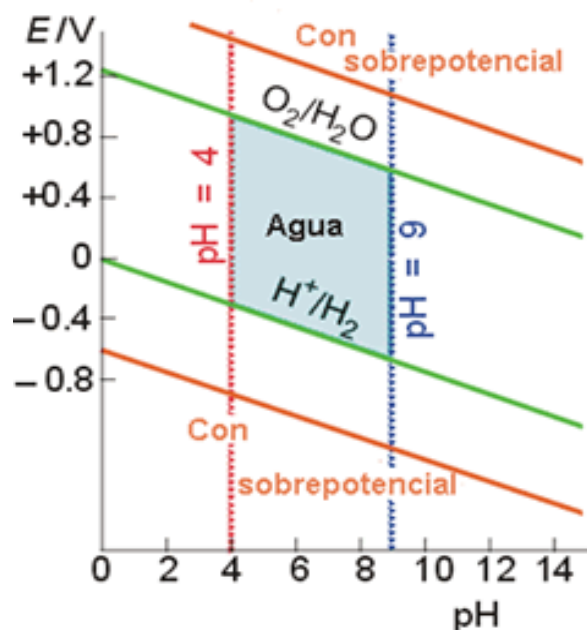
Entonces:  $E = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (1.5.17)$

Mientras que para la reducción del  $H^+(ac)$  a  $H_2$  (ec1.5.18), aplicando la ecuación de Nernst a las mismas condiciones (1 atm, 25 °C), también se puede conocer el potencial necesario para llevar a cabo la reducción del protón (ec 1.5.19).



$$E = -0.059pH \quad (1.5.18)$$

Lo anterior es mostrado en el esquema de la Figura 1.5.2 mediante el perfil E vs pH (diagrama de Pourbaix) donde queda en evidencia que en medio ácido y en presencia de sobrepotencial, la reacción de evolución de oxígeno (REO) se desarrolla con una menor energía (potencial mas positivo) y en consecuencia su cinética es mas lenta.



**Figura 1.5.2.** Diagrama de Pourbaix para el agua. La parte de color azul es la zona donde el agua es termodinámicamente estable a la reducción y a la oxidación.

---

## CAPÍTULO 2

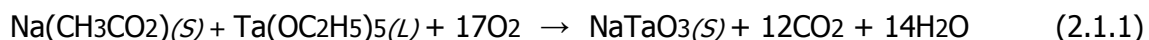
### MATERIALES Y MÉTODOS.

#### 2.1. Síntesis de los materiales.

La síntesis de los materiales, así como su caracterización estructural y morfológica ha sido llevada a cabo previamente [40]. En este trabajo, la relevancia en foto-electrocatalisis heterogénea de los materiales, relacionando su desempeño con sus propiedades fisicoquímicas, será puesta en evidencia.

Por medio de un método de química suave, como lo es el Sol-Gel, fueron sintetizadas partículas de estructura  $\text{NaTaO}_3$ . Este proceso involucra dos etapas. Primero se genera un sol de los reactivos (suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido), el cual posteriormente se hidroliza y se condensa para formar un gel (un material sólido lleno de solvente). Por último, un período de envejecimiento que permite el reordenamiento de la estructura y favorece la cristalización, es necesario.

La ecuación 2.1.1 representa la reacción general para la síntesis de  $\text{NaTaO}_3$  por la ruta de Sol Gel:



##### 2.1.1. Incorporación del elemento dopante A (A=Sm, La).

Para la síntesis del  $\text{NaTaO}_3$  dopado con La o Sm por el método de sol-gel, se siguió el procedimiento descrito en [40]. Solo que en éste caso se empleó como precursor del agente dopante acetato de lantano o acetato de samario. El precursor se incorporó por goteo simultáneamente con la solución de acetato de sodio.

### **2.1.2. Impregnación de los materiales con B (B=NiO, RuO<sub>2</sub>).**

La impregnación con estos óxidos metálicos se llevo a cabo por vía húmeda y tras la eliminación del solvente, el reactivo del cocatalizador precipitó sobre la superficie del catalizador en forma de nódulos, y posteriormente con un tratamiento térmico en atmósfera de aire se obtuvo el material en forma de óxido. Detalles del protocolo de impregnación pueden verse en la referencia [40].

- **Impregnación con NiO:** Para impregnar 1% de óxido de níquel en el NaTaO<sub>3</sub> se pesaron 0.39 gr de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y se colocaron en un vaso de precipitados. Después se adicionó de 2 a 3 mL de agua destilada y se agitó hasta la completa disolución de la sal. Posteriormente se agregó 1 gr de catalizador y se dejó la mezcla en agitación por 15 minutos. Enseguida se evaporó el solvente lentamente. El polvo se colocó en un crisol de alúmina para calcinarse en atmósfera de aire a 300°C por 1 hr. Finalmente los sólidos se molieron en un mortero de ágata para homogeneizar el tamaño de las partículas.
- **Impregnación con RuO<sub>2</sub>:** Para la impregnación de 1% de óxido de rutenio en los materiales se colocaron 0.04 gr de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> y 1 gr de catalizador en un matraz de tres bocas, enseguida se añadieron 7 mL de tetrahidrofurano y se calentó la mezcla a 60°C por 4 hr bajo agitación magnética. Posteriormente, se evaporó el disolvente en atmósfera de vacío. Para recolectar el material, los sólidos húmedos se introdujeron en una estufa a 50°C por 30 min. Finalmente el material resultante fue calcinado en un crisol de alúmina en atmósfera de aire a 400°C por 6 hr y posteriormente molido en un mortero de ágata.

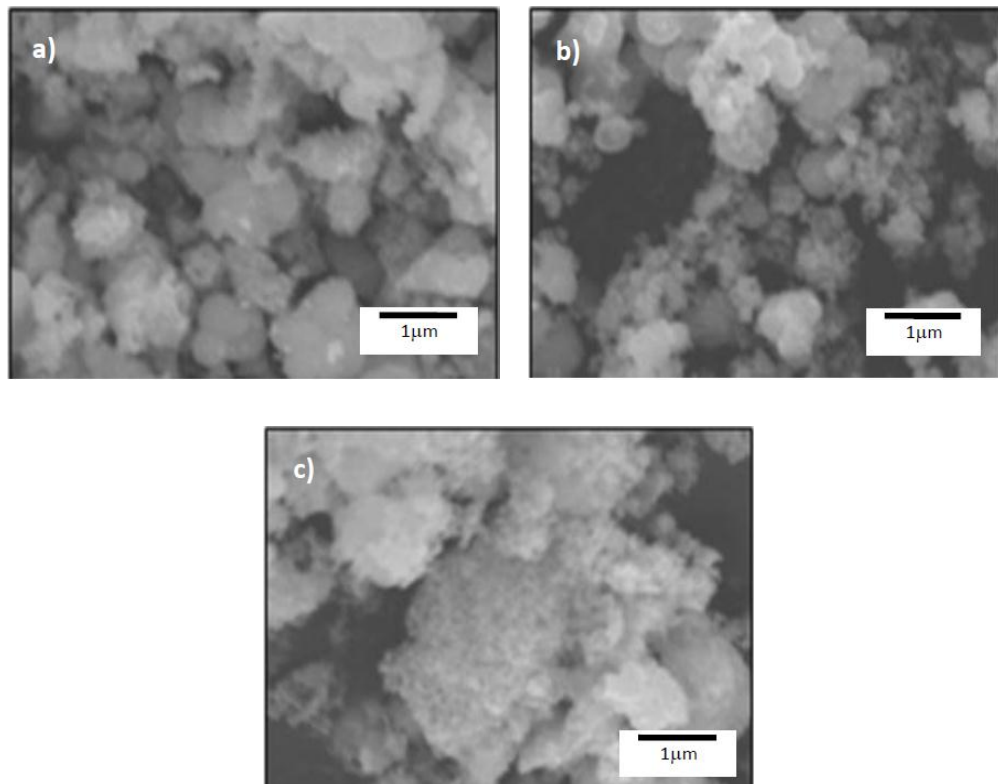
## **2.2. Caracterización estructural y morfológica de los materiales.**

A continuación, los resultados de las diferentes técnicas llevadas a cabo para determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales son mostrados. Los materiales analizados fueron NaTaO<sub>3</sub>, Sm:NaTaO<sub>3</sub> y La:NaTaO<sub>3</sub>.

- **Difracción de rayos X (DRX).** Mediante esta técnica se confirmó la formación de materiales sólidos cristalinos con estructura tipo perovskita (ABO<sub>3</sub>) y fase ortorrómbica. También quedó demostrado que la presencia del elemento dopante produce una disminución en la cristalinidad de los materiales. Por lo tanto, el grado de cristalinidad presenta el siguiente orden NaTaO<sub>3</sub> > La:NaTaO<sub>3</sub> > Sm:NaTaO<sub>3</sub>.
- **Análisis Térmico Simultáneo (ATS).** En un ATS se observaron los posibles cambios que manifiesta el material al someterse a un tratamiento térmico. Los tantalatos no presentaron ningún cambio a temperaturas superiores a los 550°C, lo cual confirma la estabilidad del material.
- **Espectroscopía de Ultravioleta/Visible (UV-Vis).** El valor de la banda de energía prohibida (E<sub>g</sub>) determinado por medio de esta técnica fue: NaTaO<sub>3</sub>=4.05 eV, Sm:NaTaO<sub>3</sub>=4.0 eV y La:NaTaO<sub>3</sub>=4.1 eV.
- **Fisorción de Nitrógeno.** Mediante la cantidad de nitrógeno adsorbido en la superficie del material, se calculó el valor del área superficial de los materiales, resultando el siguiente orden: Sm:NaTaO<sub>3</sub> (22 m<sup>2</sup>/gr) > La:NaTaO<sub>3</sub> y NaTaO<sub>3</sub> (14 m<sup>2</sup>/gr).
- **Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).** Las imágenes generadas por MET de las partículas, muestran que fue posible la obtención de las perovskitas como nanopartículas con morfología cúbica. Además, como un resultado relevante, la incorporación del agente dopante causó una disminución del tamaño de las partículas hasta 50 nm.

- **Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis Elemental (MEB-MDE).**

De las micrografías generadas por MEB-MDE, se observa en la Figura 2.2.1 que para todos los materiales ( $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{La:NaTaO}_3$  y  $\text{Sm:NaTaO}_3$ ) las partículas presentan formas irregulares de muy diferentes tamaños, las cuales alcanzan valores de micras. Estas partículas están unidas entre sí dando lugar a grandes aglomerados de forma irregular. También fue posible distinguir para la muestra de  $\text{Sm:NaTaO}_3$  la formación de granos pequeños (menos de  $1\ \mu\text{m}$ ), por lo que se supone que las nanopartículas se encuentran en una escala menor (ver Figura 2.2.1 c).



**Figura 2.2.1.** Micrografías de SEM de los tantalatos de sodio sintetizados el método de Sol-Gel ( $600^\circ\text{C}$ ) para: **a)**  $\text{NaTaO}_3$ , **b)**  $\text{La:NaTaO}_3$  y **c)**  $\text{Sm:NaTaO}_3$ .

## **2.3 Técnicas electroquímicas.**

Para determinar un mecanismo y cinética de reacción así como optimizar las condiciones en las que ocurren las reacciones en la región interfacial durante un proceso foto-electrocatalítico, se requiere controlar el potencial del electrodo de trabajo a una velocidad constante en un intervalo de valores de potencial. Para esto técnicas electroquímicas que serán descritas en esta sección fueron utilizadas.

### **2.3.1. Celda de tres electrodos.**

Es el dispositivo comúnmente utilizado en pruebas electroquímicas, consta de tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia) sumergidos en una solución electrolítica y conectados entre si mediante un circuito eléctrico controlado por un potenciostato.

Una descripción de los electrodos necesarios se presenta a continuación [41]:

- **Electrodo de trabajo (ET):** Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés, consiste en una película sólida conformada por las partículas del catalizador (semiconductor) inmovilizadas con ayuda de sustancias (soportes), y que esta adherida a otro material sólido (sustrato) que sirve de contacto eléctrico.

El soporte y el sustrato pueden intervenir de manera significativa en el proceso por lo que se busca que su presencia influya de manera favorable, para tal motivo, deben considerarse los siguientes aspectos:

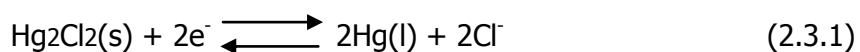
1. El soporte y el sustrato deben ser indiferentes tanto al catalizador como a las especies en solución, o bien, si llegan a presentarse interacciones, deben favorecer la reacción de interés.



2. El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en caso de suspensiones (fotocatálisis homogénea), debe garantizar velocidades de reacción razonables.
  3. Debe conseguirse una adherencia entre la película y el sustrato que garantice una estabilidad del electrodo durante su actividad en experimentación o procesando volúmenes de agua en caso de uso industrial.
- **Electrodo auxiliar o Contraelectrodo (CE):** Este electrodo forma un circuito electroquímico con el electrodo de trabajo, por esto se necesita que durante polarización del ET el contraelectrodo presente un bajo sobrepotencial. En caso de que se desarrolle una reacción en su superficie se prefiere que sea la reducción de O<sub>2</sub> (siendo el caso de oxidación de moléculas orgánicas), por lo que los CE empleados en este tipo de reacción se construyen de platino. También se han obtenido buenos resultados con acero inoxidable y carbón en grafito [42].
  - **Electrodo de referencia (ER):** Este electrodo no forma parte del circuito electroquímico, presenta un potencial estable y conocido retornando a su potencial original después de haber estado sometido a corrientes eléctricas pequeñas.

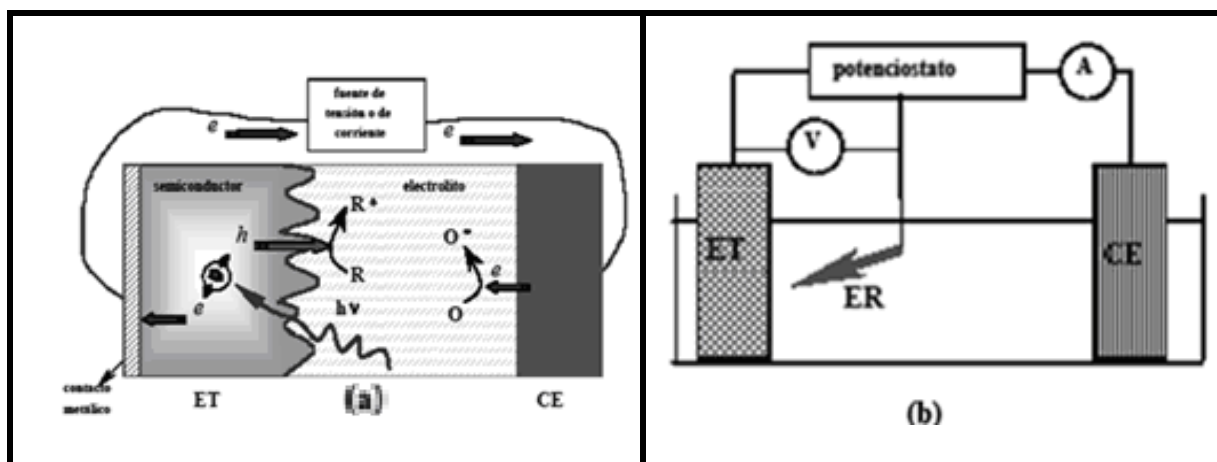
Por ser prácticos, los electrodos de referencia más utilizados son los electrodos de calomel ( $E=0.24$  V vs ENH) y se componen de mercurio en contacto con una solución saturada de cloruro de mercurio (I).

El potencial de este electrodo está determinado por la reacción descrita en la ecuación 2.3.1.



El funcionamiento de una celda de tres electrones es descrito de manera esquemática en la Figura 2.3.1. El transporte de carga en una celda fotoelectroquímica se observa en la figura 2.3.1 a. Los electrones generados en el ET son transportados hacia el CE por medio de una fuente de tensión. Este flujo de corriente por el circuito modifica el potencial de cada uno de los electrodos. Por lo tanto, un dispositivo alternativo para controlar el potencial de ET es una celda de tres electrodos (ver Figura 2.3.1 b).

En la celda de tres electrodos se mantiene fijo el potencial del ET con respecto a un electrodo de referencia (ER) y circula corriente entre ET y CE. El control de potencial se realiza mediante un potencióstato que contiene una fuente y un circuito de realimentación que da la lectura de corriente. Este celda puede operar en sentido inverso con un galvanostato que fija la corriente entre ET y CE, en este caso se mide la diferencia de potencial entre ET y ER [43].



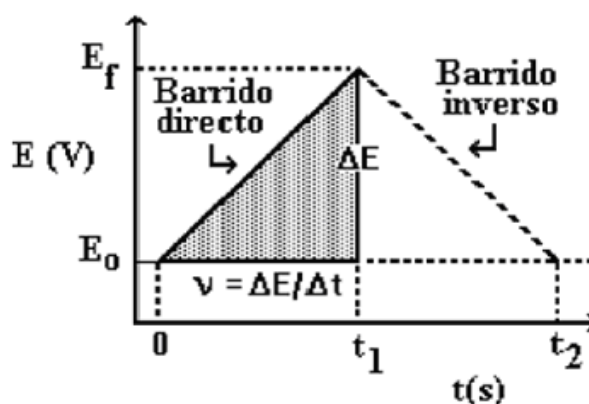
**Figura 2.3.1.** (a) Transporte de carga en una celda foto-electroquímica entre el electrodo de trabajo (ET) y el contraelectrodo (CE). (b) Circuito eléctrico en una celda de 3 electrodos.

### 2.3.2. Potencial a circuito abierto (PCA).

En esta técnica electroquímica se mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo (ET) y el electrodo de referencia (ER) en ausencia de un campo eléctrico. En semiconductores, esta prueba se realiza en oscuridad y perturbando el electrodo con radiación UV durante intervalos de tiempo similares. Experimentos en los que se modifican los parámetros del sistema como son pH, intensidad de radiación, características físicas de la película, etc. Son realizados en PCA con el fin de determinar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor en distintas condiciones.

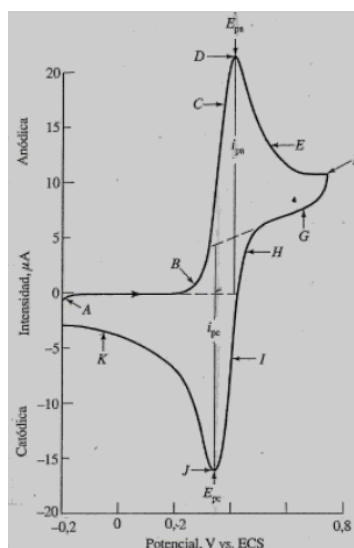
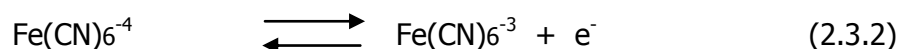
### 2.3.3. Voltametría cíclica (VC) y Voltametría lineal (VL).

La voltametría cíclica es la técnica más utilizada en electroquímica. Consiste en aplicar un barrido de potencial a él electrodo de trabajo. Es decir, se polariza el electrodo desde un valor inicial  $E_0$  hasta un valor de potencial final  $E_f$  (barrido directo) a una velocidad  $v = \Delta E / \Delta t$ . En seguida se invierte la dirección del barrido y regresa al potencial inicial  $E_0$  (barrido inverso) terminando así el ciclo denominado barrido triangular, tal como se muestra en la Figura 2.3.2. Por último, la voltametría lineal (VL) consiste en aplicar solo el barrido directo o el barrido inverso, partiendo del potencial de circuito abierto.



**Figura 2.3.2.** Perfil E vs t que representa un barrido triangular aplicado al electrodo de trabajo utilizado en experimentos de voltametría cíclica.

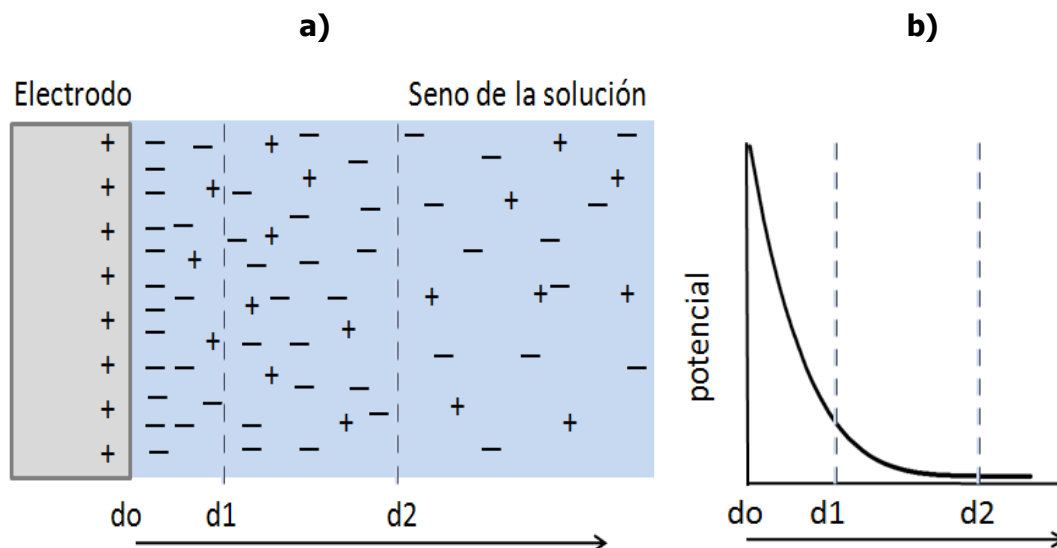
A manera de ejemplo, en la Figura 2.3.3 se detalla en un perfil  $i$  vs  $E$  un experimento de VC. Se trata de la reacción redox del ferricianuro de potasio ( $K_3Fe(CN)_6$ ) en medio neutro utilizando electrodos a base de platino [44]. Se puede observar que del punto A a el punto B no se registra corriente ya que no existen especies oxidables o reducibles en ese intervalo de potencial. Cuando el potencial alcanza valores mas positivos que 0.2 (puntos B-D) se desarrolla una corriente anódica correspondiente a la reacción de oxidación descrita en la ecuación 2.3.2. Después de alcanzar su valor máximo, la corriente empieza a disminuir (punto F) y se invierte el sentido del barrido. Sin embargo, en los puntos F-H la corriente sigue siendo anódica debido a que los valores de potencial son suficientes para seguir la reacción de oxidación. Por último, los valores de potencial se hacen tan negativos que ocurre la reacción de reducción del  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Los valores de interés en esta prueba son el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), intensidad de pico anódico ( $I_{pa}$ ) y la intensidad de pico catódico ( $I_{pc}$ ).



**Figura 2.3.3.** Perfil  $E$  vs  $t$  que representa un barrido triangular aplicado al electrodo de trabajo utilizado en experimentos de voltametría cíclica.

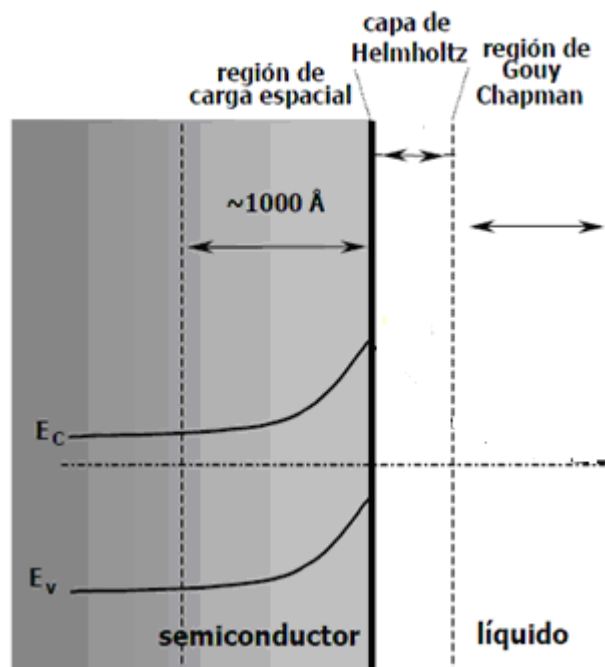
### 2.3.3.1. Doble capa eléctrica.

La doble capa eléctrica es un fenómeno que se puede observar a medida que se desarrolla la voltametría cíclica y lineal, se presenta en los intervalos de potencial con ausencia de corriente eléctrica debido a que las condiciones termodinámicas y cinéticas no permiten la transferencia de carga entre el electrodo y la solución. Sin embargo, en estos intervalos de potencial a pesar de que prácticamente la transferencia de carga es nula, las especies en solución con carga de signo contrario a la que se está presentando en la superficie del electrodo de trabajo se mantienen en la región interfacial. Como consecuencia se da la formación de dos capas de signo contrario funcionando así como un capacitor que almacena carga hasta que las condiciones permitan que empiece a fluir una corriente eléctrica de la solución hacia el electrodo o viceversa [45]. La figura 2.3.4 muestra el modelo de Gouy-Chapman, el cual representa de manera simple la formación de la doble capa eléctrica.



**Figura 2.3.4.** Modelo de Gouy-Chapman. **a)** La variación del potencial eléctrico debido a la concentración de iones y moléculas en el interfaz electrodo-solución al aplicar un potencial positivo al electrodo. **b)** La estructura de la doble capa está integrada por una capa ( $d_0$ - $d_1$ ) en la que el potencial disminuye linealmente conforme se aleja del electrodo, seguido de una capa difusa ( $d_1$ - $d_2$ ) en la cual continúa la disminución de potencial ahora de forma exponencial.

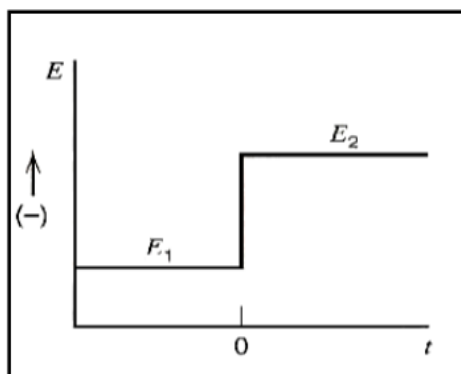
Existen varios modelos que explican de manera clara la formación de la doble capa eléctrica, uno de ellos es el de tres capas (región de carga espacial, capa de Helmholtz y región de Gouy Chapman), tal como se muestra en la Figura 2.3.5. El principio de este modelo se basa en establecer que el contacto entre un semiconductor y un electrolito induce a una distribución de carga desde el interfaz hacia el seno de ambos, hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. En la región de carga espacial, las cargas opuestas en el semiconductor (electrones-huecos, impurezas aceptoras-impurezas donadoras) se distribuyen en cierta distancia hacia el seno del semiconductor, por lo que su extensión depende del potencial redox de especies en solución, del grado de dopaje y de otras características del material. Mientras que la región de Helmholtz se forma por adsorción de iones y moléculas o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Por último, la extensión de la región de Gouy Chapman (o capa difusa) depende de la concentración del electrolito [46].



**Figura 2.3.5.** Modelo de tres capas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz en el interfaz electrodo-solución y la región de Gouy Chapman en la solución.

### 2.3.4. Cronoamperometría (CA).

Consiste en aplicar un potencial fijo en un intervalo de tiempo (ver Figura 2.3.6). Generalmente el valor del potencial corresponde al potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) o al potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ) de la reacción de interés. Con esta técnica se busca obtener información de los fenómenos redox que ocurren en la región interfacial y analizar la interacción del electrodo de trabajo con especies químicas presentes en solución durante un amplio intervalo de tiempo.



**Figura 2.3.6.** Perfil E vs t que corresponde a un prueba cronopotométrica. Los medios de transporte bajo estas condiciones son únicamente por difusión.

## 2.4. Técnicas analíticas.

Las técnicas analíticas tienen en como propósito obtener información cuantitativa de los procesos redox llevados a cabo en una foto-catálisis heterogénea.

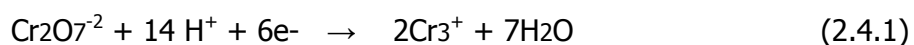
### 2.4.1 Espectroscopía de UV/vis.

El principio de esta técnica involucra a un fotón con energía dentro del intervalo ultravioleta-visible del espectro electromagnético (longitud de onda ( $\lambda$ )= 190-800 nm) que interactúa con los electrones de valencia de una molécula promoviéndolos a orbitales vacíos de mayor energía. Las diferencias de energía entre orbitales son características de cada molécula y son proporcionales a la energía liberada por los electrones al regresar a su estado inicial, es así como son identificadas las especies presentes en una muestra.

Mediante un espectrofotómetro se realizan pruebas de UV/vis, su funcionamiento consiste en irradiar con luz UV/vis una solución. Al incidir sobre especies absorbentes la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta ( $I$ ), la fracción de radiación que no logra traspasar la muestra se denomina transmitancia ( $T= I/I_0$ ). Para aspectos prácticos, se utiliza la absorbancia ( $A=-\log T$ ) ya que este valor se encuentra relacionado linealmente con la concentración de especies según la ley de Lambert-Beer,  $A=\epsilon \times l \times c$ , donde  $A$ : coeficiente de absorptividad molar,  $l$ : camino óptico y  $c$ : concentración de la especie absorbente [47].

### 2.4.2. Demanda química de oxígeno (DQO).

El DQO es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una solución [48]. Se determina haciendo reaccionar una muestra en un medio fuertemente ácido ( $K_2Cr_2O_7$ ), la reducción del ión dicromato se lleva cabo tal como se muestra en la ecuación 2.4.1.





Por último, un espectrofotómetro detecta los cambios de color a 620 nm referentes al ión dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (color amarillo-naranja) que se reduce al ión cromo III (color verde en disolución) y proporciona el valor de DQO expresado en  $\text{mgO}_2/\text{Lt}$ . Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes. Por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento de un proceso fotocatalítico.

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Preparación del electrodo de trabajo.

Para la elaboración del electrodo de trabajo utilizado en las distintas pruebas electroquímicas y analíticas se partió de una solución preparada con 3 mg de perovskita, 60  $\mu\text{L}$  de etanol, 30  $\mu\text{L}$  de agua y 3  $\mu\text{L}$  de nafión. Esta solución fue sometida a ultrasonido durante 20 min para lograr su homogenización. 30  $\mu\text{L}$  de esta suspensión fueron depositados uniformemente sobre un vidrio conductor acoplado con una delgada película de óxido de indio dopado con estaño (ITO), en un área de 1  $\text{cm}^2$ . Por último, la evaporación de los solventes a temperatura ambiente permitió la adherencia entre las partículas de perovskita y el sustrato. Los materiales evaluados son enlistados en la tabla 3.1.1.

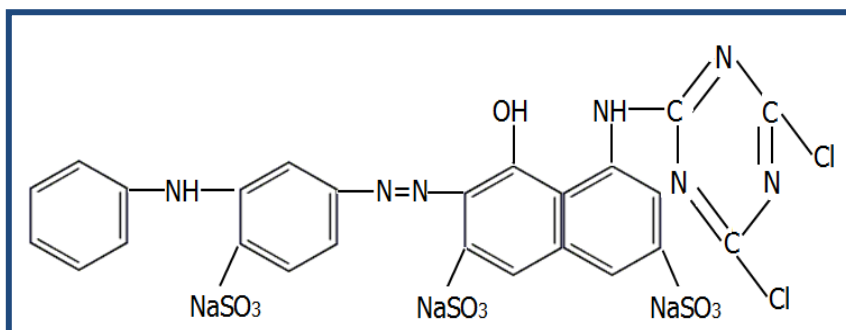
**Tabla 3.1.1.** Lista de perovskitas utilizadas en la experimentación.

Estructura base	Dopaje	Impregnación
NaTaO <sub>3</sub>	-----	-----
NaTaO <sub>3</sub>	Sm 1%	-----
NaTaO <sub>3</sub>	La 1%	-----
NaTaO <sub>3</sub>	La 1%	NiO 0.2%
NaTaO <sub>3</sub>	La 1%	RuO <sub>2</sub> 1%

\* La cantidad de elemento dopante (La y Sm) y material impregnado (NiO y RuO<sub>2</sub>) están dados en por ciento en peso (% peso).

### 3.2. Preparación de soluciones.

Se realizaron experimentos en un amplio intervalo de pH, para lo cual se ajustó con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) el medio ácido, nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) el medio neutro e hidróxido de sodio (NaOH) el medio alcalino. La oxidación del colorante (ROC) se analizó adicionando el colorante B-81 (Figura 3.2.1) en distintas concentraciones.



**Figura 3.2.1.** Estructura química del colorante azoico de uso textil blue 81.

### 3.3. Análisis foto-electroquímico.

La caracterización foto-electroquímica se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos. Carbón en grafito y electrodo saturado de calomel (SCE) sirvieron como electrodo auxiliar y de referencia, respectivamente. Técnicas electroquímicas tales como potencial a circuito abierto (PCA), voltametría cíclica (VC), voltametría lineal (VL) y cronoamperometría (CA) fueron empleadas. El potencial del electrodo de trabajo fue controlado mediante un potenciostato (Autolab PGSTAT30). Mientras que una lámpara (PS-1) fue utilizada para perturbar el sistema con luz UV (250 nm). Con el fin de eliminar el oxígeno disuelto, todas las soluciones analizadas fueron purgadas con anterioridad durante 10 min usando gas argón.

### **3.4. Experimentos de DQO.**

Para determinar el DQO de una solución sometida a Cronoamperometría (CA), se tomó una muestra de 2 mL y se expuso en un medio fuertemente ácido (ver sección 2.4.2) a una temperatura de 150°C, durante un tiempo de 2 hr. Para tal fin, un reactor (HI 839800-01) fue utilizado. Por último, en base al valor de DQO de una muestra de agua que sirvió de referencia, un fotómetro (HI 83241) monitoreo la cantidad final de oxígeno presente en la muestra en mgO<sub>2</sub>/Lt.

### **3.5. Experimentos de UV/vis.**

Un aparato de UV/vis (DT 1000 CE *in situ*) fue empleado para identificar las especies químicas generadas en la degradación de la molécula de prueba. El intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ) para los experimentos fue fijado entre 180 y 800 nm.

### **3.6. Resultados y discusiones.**

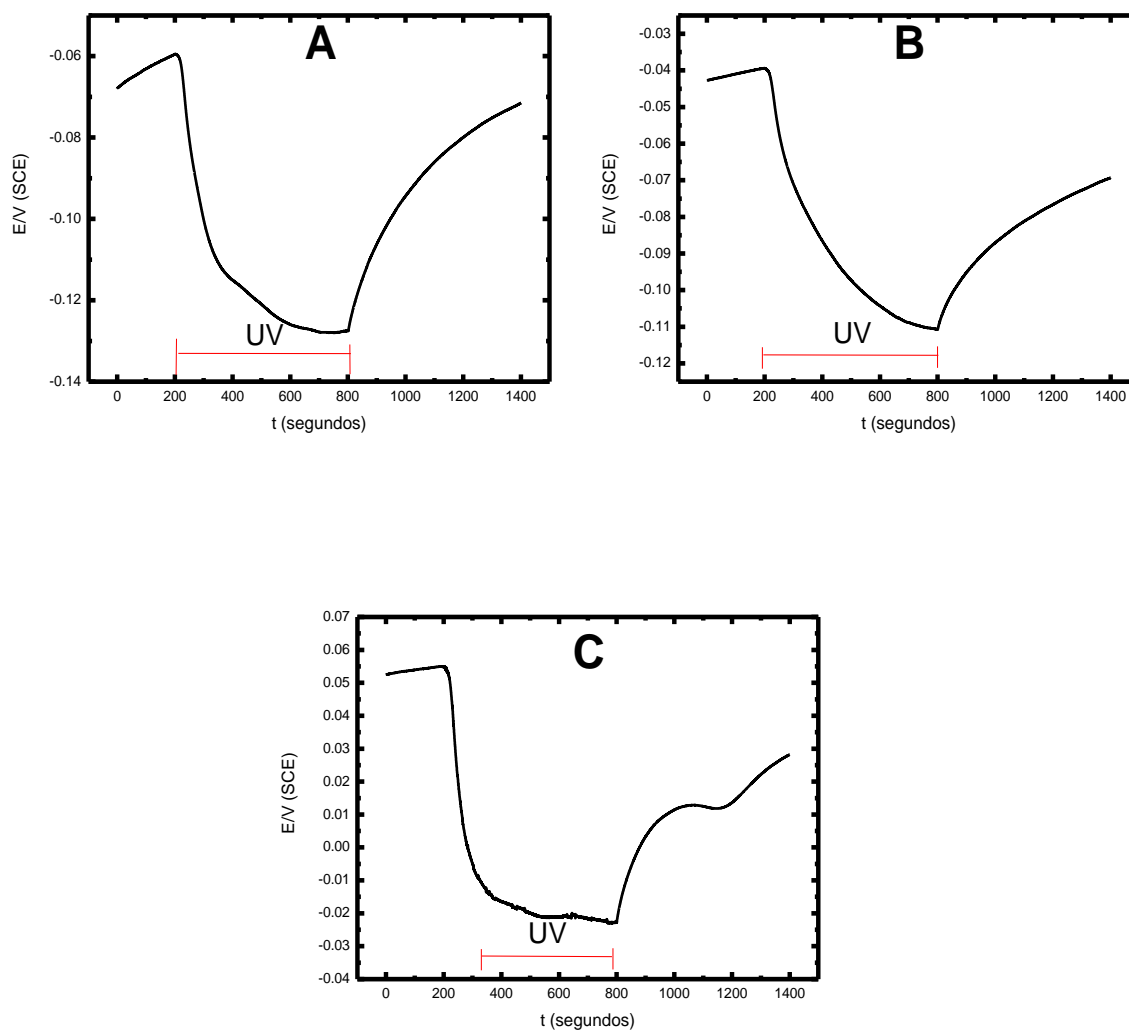
#### **3.6.1. Caracterización foto-catalítica de las perovskitas.**

La técnica de potencial a circuito abierto (PCA) fue realizada con el propósito de comprobar la foto-actividad de las perovskitas. El experimento fue llevado a cabo en una solución con pH neutro (0.1 M de NaNO<sub>3</sub>), en oscuridad y en presencia de luz UV, durante intervalos de tiempo iguales (600 segundos). El haz de luz con que se perturbó el sistema tiene una longitud de onda ( $\lambda$ ) con valor de 250 nm (4.88 eV). Los materiales evaluados fueron NaTaO<sub>3</sub>, La:NaTaO<sub>3</sub> y La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO. Los resultados en un perfil E vs t son mostrados en la Figura 3.6.1.

El primer intervalo de la prueba fue llevado a cabo en oscuridad (0 a 200 segundos). El valor de band gap de las perovskitas no permite la transferencia de carga en el interfaz electrodo-solución en éstas condiciones. Sin embargo, para todos los materiales, un cambio constante en el valor de potencial del electrodo de trabajo puede observarse hasta antes de acercarse al equilibrio. Diversas causas pueden provocar la polarización del electrodo en condiciones de oscuridad. Principalmente la interacción entre especies en solución y los sitios activos de las perovskitas presentes a bajas temperaturas los cuales tienen carácter básico [49]. O bien, con sitios activos generados por deformaciones y rompimientos de enlaces atómicos en algunas celdas unitarias que conforman el material. También, la fisiorción de especies en el material puede presentarse cambiando la carga superficial del electrodo [50].

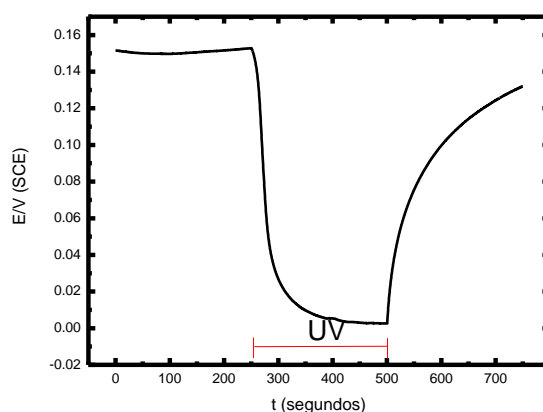
Para el segundo intervalo el sistema es perturbado con luz UV (201-800 segundos). Se observa que el potencial del electrodo se desplaza hacia valores más negativos. Esta tendencia se presenta en general para los semiconductores tipo n debido a la mayor proporción de electrones en la banda de conducción que huecos en la banda de valencia. En el último intervalo se retira la radiación UV (801-1400 segundos) y el sistema tiende a regresar al potencial de equilibrio en oscuridad. Sin embargo, cambios irreversibles en la superficie del material (bloqueo de sitios activos, influencia de especies absorbidas, etc.) inhiben dicho proceso [51].

El valor de la disminución de potencial para las perovskitas al perturbar el sistema con luz UV fue  $\text{NaTaO}_3=0.068$  V,  $\text{La:NaTaO}_3=0.070$  V y  $\text{La:NaTaO}_3\text{-NiO}=0.077$  V. Por lo tanto, solo la presencia del material impregnado (NiO) influye en un aumento significativo de la actividad fotocatalítica.



**Figura 3.6.1.** Perfil E vs t resultado de las pruebas de potencial a circuito abierto (PCA) para los siguientes materiales: **A)**  $\text{NaTaO}_3$ , **B)**  $\text{La}:\text{NaTaO}_3$  y **C)**  $\text{La}:\text{NaTaO}_3\text{-NiO}$ .

La prueba de PCA fue realizada al sustrato a las mismas condiciones, en intervalos de tiempo de 250 segundos. En la Figura 3.6.2 se observa el cambio de potencial que presenta el ITO en presencia de luz UV (0.104 V), que es mayor que el presentado por la perovskita La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO (0.077 V), debido, posiblemente a que el E<sub>g</sub> para el ITO es menor (3.75 eV). Sin embargo, su capacidad para participar en los procesos redox es limitada por que no reúne las características físicas para ser foto-catalizador [52]. Su uso se justifica, en que es un buen conductor eléctrico, tiene una alta transmitancia (95% aprox.) y permite la adherencia de una gran cantidad de catalizadores soportados [53].

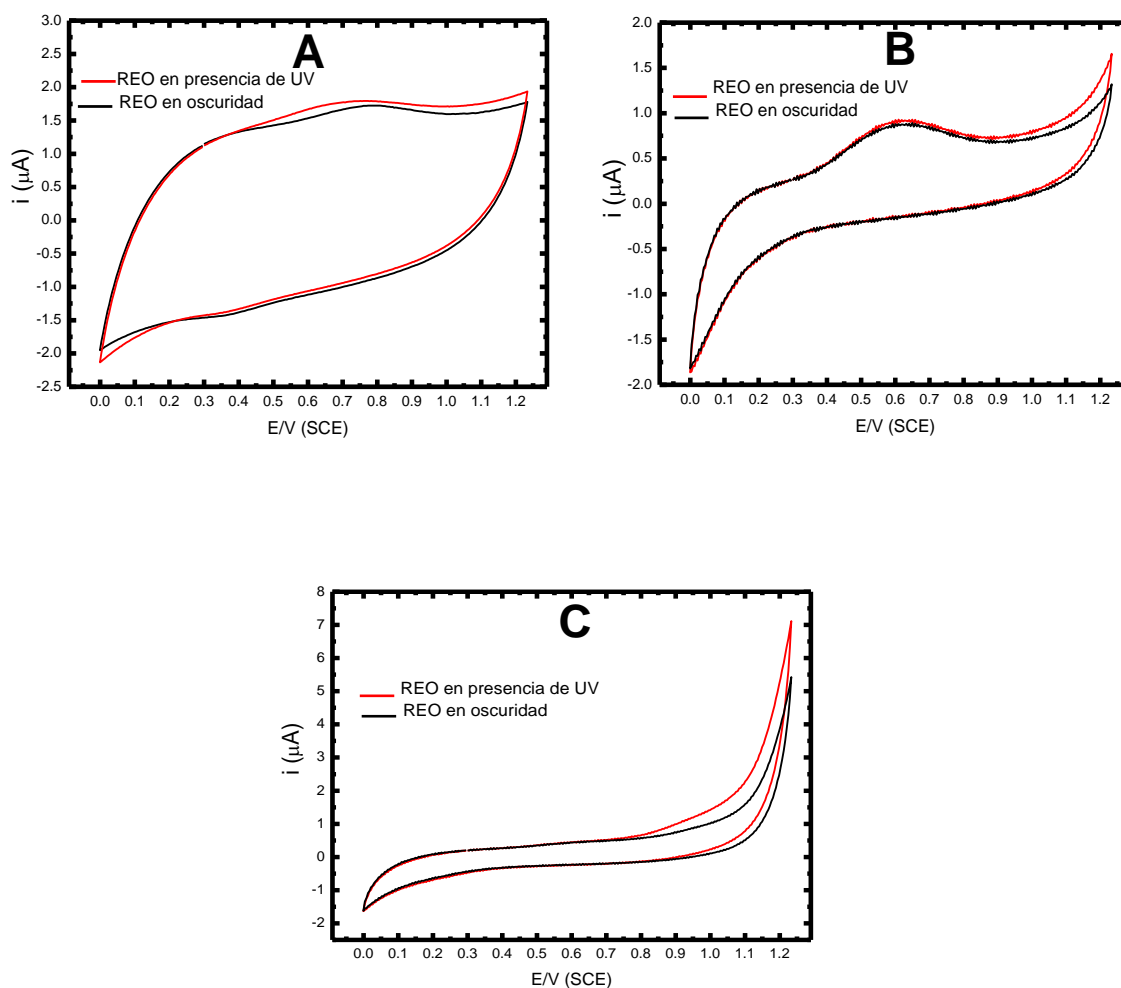


**Figura 3.6.2.** Variación del PCA aplicada a el sustrato (ITO) en oscuridad y en presencia de luz UV.

### 3.6.2. Cinética de la reacción de evolución de oxígeno (REO) y la reacción de oxidación del colorante (ROC).

El siguiente objetivo es identificar el intervalo de potencial donde ocurre la oxidación del colorante (ROC) y determinar el potencial donde se presenta la mayor intensidad de corriente para esta reacción. Por tal motivo, las técnicas electroquímicas voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL) fueron empleadas en medio ácido y básico, en oscuridad y en presencia de luz UV, con y sin colorante. Como resultado, la los perfiles *i* vs *E* de las reacciones de interés (REO y ROC) son presentados en las Figuras 3.6.3-3.6.5.

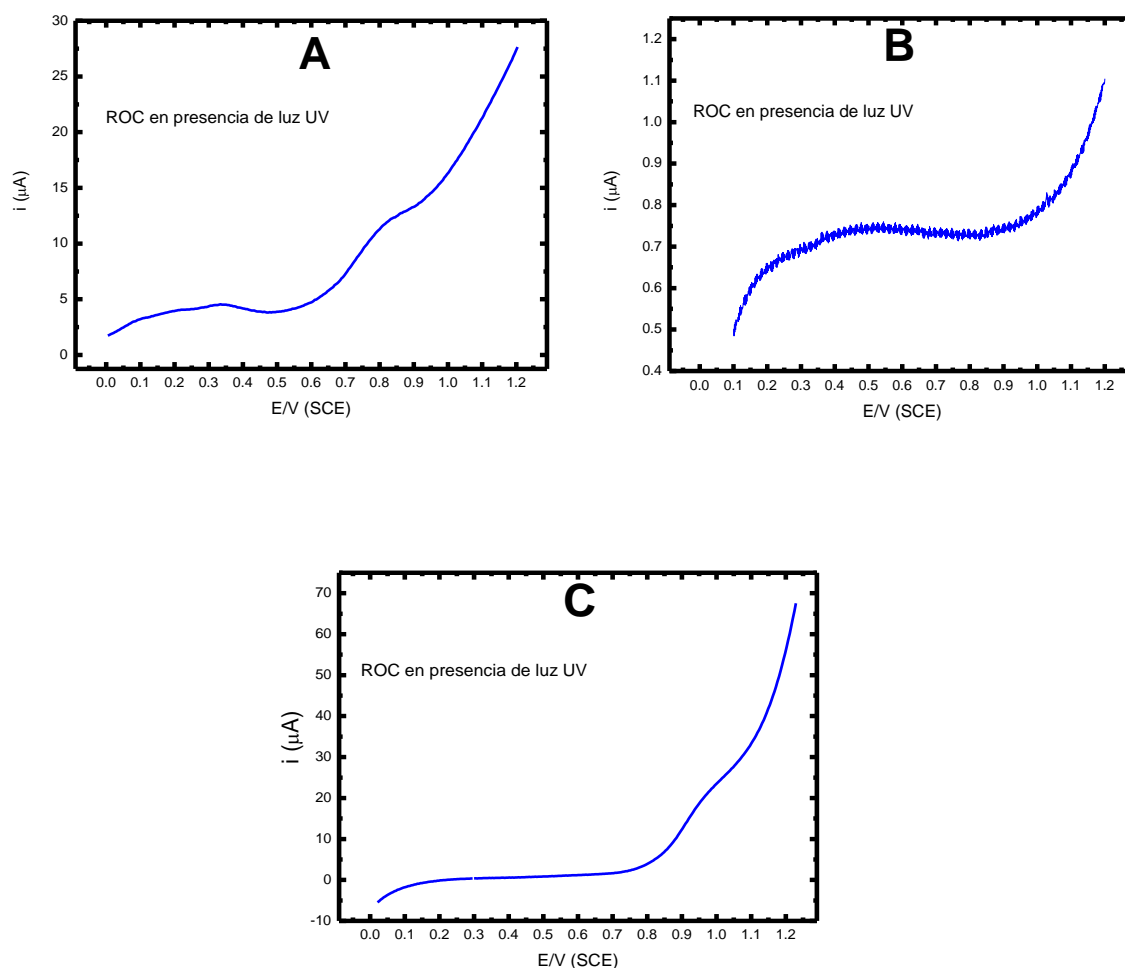
En la Figura 3.6.3 se observa que cada material presenta una característica diferente en la REO. Esto debido, posiblemente, a las modificaciones estructurales durante la incorporación del agente dopante (La) e impregnación con NiO. Sin embargo, la interacción entre las especies en solución y los sitios activos de cada material debe ser estudiada con técnicas complementarias. Por otra parte, la presencia de luz UV en el sistema promueve la evolución de oxígeno a potenciales más positivos.



**Figura 3.6.3.** Característica  $i$  vs  $E$  para la reacción de evolución de oxígeno (REO) aplicando VC en medio ácido (pH 4), en oscuridad y en presencia de luz UV. Las perovskitas evaluadas fueron **A)**  $\text{NaTaO}_3$ , **B)**  $\text{La:NaTaO}_3$  y **C)**  $\text{La:NaTaO}_3\text{-NiO}$ . La velocidad de barrido ( $v$ ) fue fijada en 50 mV/s.

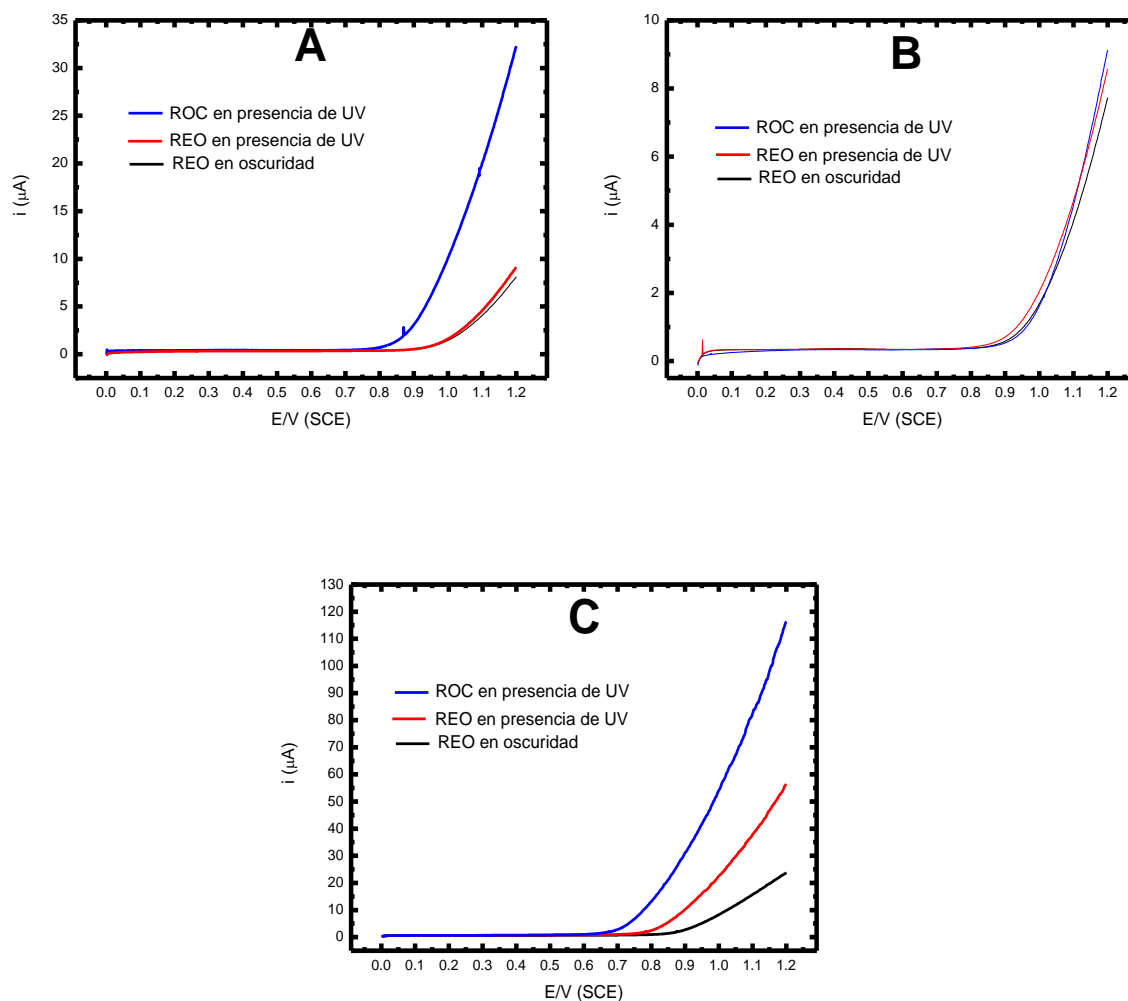


En un perfil  $i$  vs  $E$  se muestra la característica de la reacción de oxidación del colorante (ROC) para los distintos materiales aplicando VL en medio ácido, en presencia de luz UV. A excepción de la perovskita  $\text{La}:\text{NaTaO}_3$ , en el intervalo de potencial comprendido entre (0.75-1.1) V se presenta una curva correspondiente a la ROC. Sin embargo, esta curva no presenta un valor máximo de intensidad de corriente que se distinga claramente.



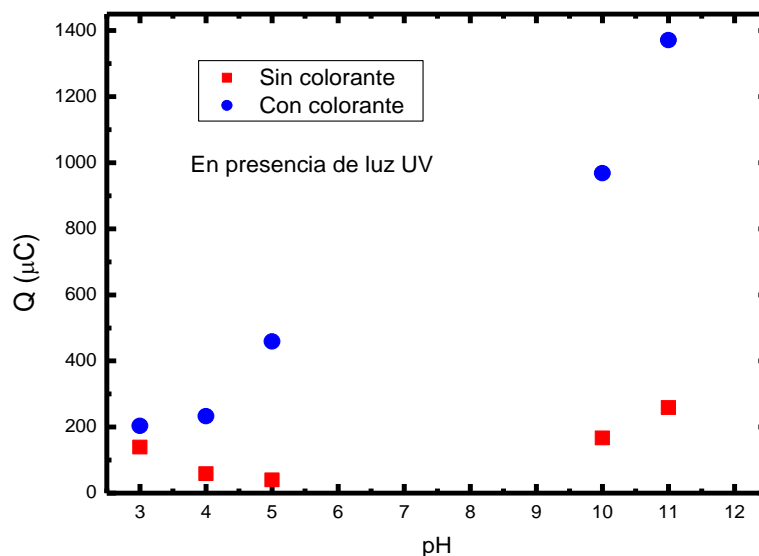
**Figura 3.6.4.** Característica cinética para la reacción de oxidación del colorante (ROC) aplicando VL en medio ácido (pH 4), en presencia de luz UV y B-81 (100 ppm). Las perovskitas evaluadas fueron **A)**  $\text{NaTaO}_3$ , **B)**  $\text{La}:\text{NaTaO}_3$  y **C)**  $\text{La}:\text{NaTaO}_3\text{-NiO}$ . La velocidad de barrido ( $v$ ) fue fijada en 50 mV/s.

En la Figura 3.6.5 se presenta el perfil  $i$  vs  $E$  para la REO y la ROC en medio alcalino. La presencia del colorante en el sistema se manifiesta en un incremento de la carga en el pico característico de la REO. Por lo tanto, una posible reacción en paralelo se está presentando en este medio.



**Figura 3.6.5.** Característica  $i$  vs  $E$  para la reacción de evolución de oxígeno (REO) aplicando VC en medio básico (pH 10), en oscuridad y en presencia de luz UV. Además, la característica de la ROC (100ppm de B-81) es presencia de luz UV es presentada. Las perovskitas evaluadas fueron **A)**  $\text{NaTaO}_3$ , **B)**  $\text{La:NaTaO}_3$  y **C)**  $\text{La:NaTaO}_3\text{-NiO}$ . La velocidad de barrido ( $v$ ) fue fijada en 50 mV/s.

Con el fin de determinar el medio que resulta propicio para la degradación del colorante, ya sea ácido o alcalino, experimentos de voltametría lineal (VL) en un amplio intervalo de pH fueron realizados. Todos los experimentos se llevaron a cabo en presencia de luz UV y agregando colorante B-81 en una concentración de 100 ppm. La velocidad de barrido fue fijada en 50 mV/s. La Figura 3.6.6 muestra en un perfil Q vs E el comportamiento de la REO y la ROC en presencia de luz UV. Mientras que los datos se muestran en la tabla 3.6.1. Es evidente que hay una mayor transferencia de carga al agregar colorante en pH alcalino. Por otra parte, termodinámicamente el proceso de oxidación en fotocatalisis debería ser más eficiente en medio ácido por que la cinética de la REO es más lenta y el tiempo de vida media de los radicales hidroxilo es mayor respecto al medio básico. Sin embargo, el pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar [53-55]. Los materiales utilizados en este trabajo presentar carácter alcalino. Por tal motivo, en medio ácido probablemente exista bloqueo de sitios activos. Ello conlleva a que en medio básico se presente una mejor eficiencia en la reacción de oxidación del colorante.



**Figura 3.6.6.** Tendencia de la ROC en un amplio intervalo de pH, en presencia de luz UV, sin y con colorante. El material utilizado fue La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO.

**Tabla 3.6.1.** Valores de carga (Q) en  $\mu\text{C}$  resultado de la voltametría lineal aplicada en un amplio intervalo de pH, es presencia de UV, sin y con colorante a la provskita La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO.

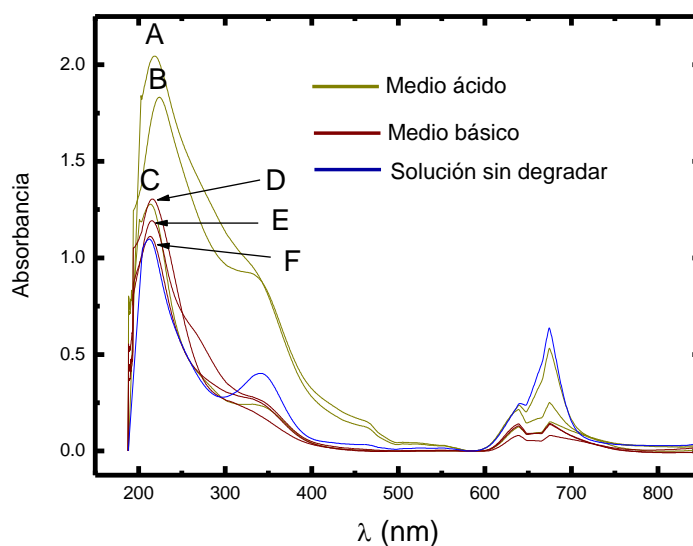
pH	Q ( $\mu\text{C}$ )	Q ( $\mu\text{C}$ )
	Sin colorante	Con colorante
3	139.1	203.5
4	58.8	232.4
5	39.8	459.1
10	167.0	968.5
11	258.9	1371.3

### 3.6.3. Mecanismo de reacción de oxidación del colorante (ROC).

Mediante técnicas electroquímicas fue posible determinar el intervalo de potencial donde se desarrolla la reacción de oxidación del colorante (ROC). Para determinar el potencial óptimo donde se lleva a cabo la ROC, técnicas analíticas (DQO y UV/vis) que evaluaron el grado degradación de una muestra sometida a potencial constante (CA) fueron empleadas.

Experimentos de CA se llevaron a cabo en una solución (10 mL) de solución que contenía 20 ppm de B-81, en un amplio intervalo de pH, durante una hora, en presencia de luz UV, fijando el potencial del electrodo de trabajo en 0.85 V y utilizando la perovskita La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO. Las muestras fueron analizadas por medio de UV/vis. El espectro de absorbancia de las muestras sometidas a CA, comparadas con una solución sin degradar se presenta en la Figura 3.6.7.

El espectro muestra la formación de 4 picos característicos en los siguientes intervalos de longitud de onda (200-275), (300-350), (600-650) y (650-700) nm. El primer intervalo (200-275) nm, es el único pico que muestra un incremento en absorbancia conforme aumenta la degradación. Por lo tanto, es muy posible que sea una de los productos finales de la reacción. En la bibliografía se señala a un ácido carboxílico de cadena corta, principalmente el ácido oxálico, como el intermediario final de la degradación de colorantes sintéticos por medio de fotocátalisis [56-58]. Ahora bien, con el fin de verificar si en nuestro sistema está presente esta especie química después de una oxidación, se realizó la prueba de UV/vis a una muestra de ácido oxálico, el espectro se observa en la Figura 3.6.8. Los resultados muestran que en el intervalo  $\lambda=(200-275)$  nm absorbe radiación UV este ácido orgánico. Por otra parte, también se identificó la longitud de onda donde absorbe el enlace azo. Se aplicó la técnica UV/vis al colorante azo B-69 y se comparó con el espectro del B-81 (Figura 3.6.9). Ambas moléculas tienen un pico característico en 638.86 nm. En consecuencia, a esta  $\lambda$  absorbe el enlace azo.



**Figura 3.6.7.** Espectro de absorbancia de una muestra degradada por CA en un intervalo de pH, donde A: pH 3, B: pH 4, C: pH 5, D: pH 10, E: pH 11, F: pH 12.

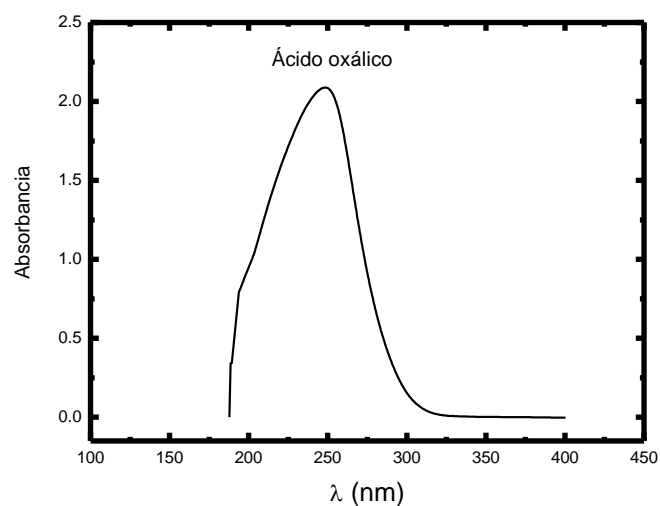


Figura 3.6.8. Espectro de absorbancia de ácido oxálico.

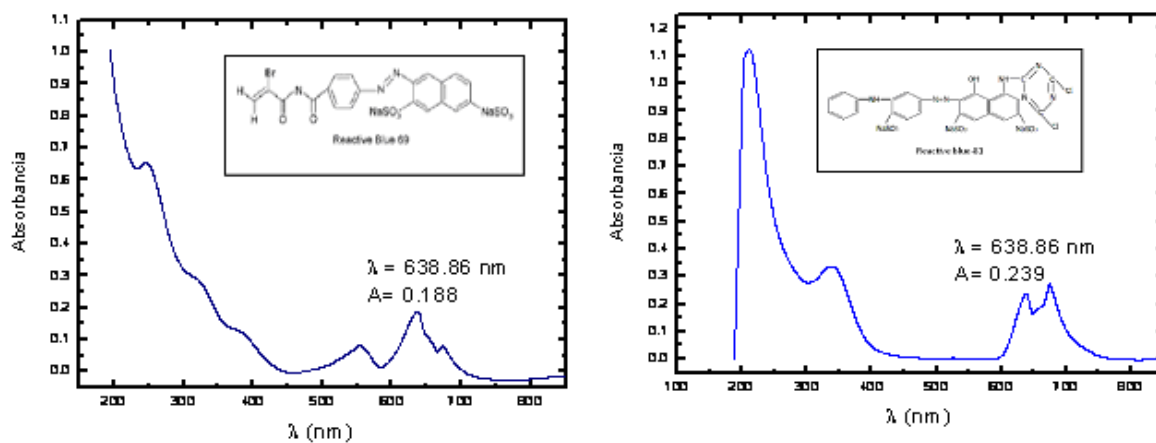


Figura 3.6.9. Espectro de absorbancia de los colorantes B-69 y B-81.

A continuación se presenta la tabla 3.6.2 que muestra la tendencia de la degradación de la molécula de prueba en medio ácido y alcalino utilizando la perovskita La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO. Tomando en cuenta que una menor cantidad de ácido oxálico al final de la degradación indica que existe mayor producción de CO<sub>2</sub>. Entonces, al igual que en las pruebas electroquímicas (Figura 3.6.6), queda demostrado que en medio alcalino la degradación de la molécula de colorante es más eficiente.

**Tabla 3.6.2.** Valores de absorbancia para los picos característicos al ácido carboxílico y enlace azo. Además, porcentaje de decoloración de una muestra degradada por CA.

Material	pH	Absorbancia (200-275) nm	Absorbancia 638.86 nm	Porcentaje de decoloración
La:NaTaO <sub>3</sub> -NiO	12	1.305	0.081	66.1 %
	11	1.193	0.130	45.6 %
	10	1.111	0.141	41.0 %
	5	1.832	0.236	1.25 %
	4	2.045	0.215	10.0 %
	3	2.419	0.183	23.4 %
	Solución sin degradar	1.123	0.239	

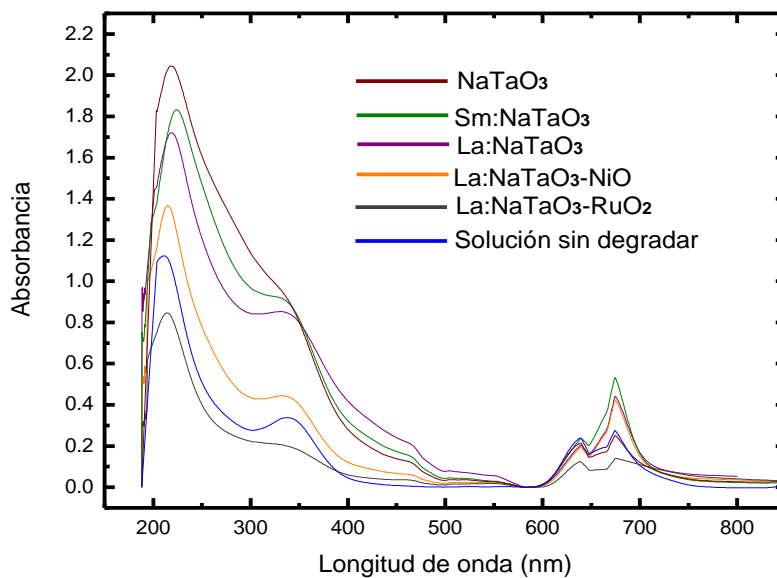
Con el fin de encontrar el potencial óptimo para desarrollar la ROC, se realizaron pruebas de DQO a muestras degradadas por CA a las mismas condiciones que los anteriores experimentos y los resultados están mostrados en la tabla 3.6.3. Considerando que un valor menor de DQO indica que existe menor cantidad de ácido carboxílico. Entonces, para  $E=0.8$  V, la degradación es más significativa en ambos medio alcalino. Los resultados son comparados en base a una solución (20 ppm de B-81) sin degradar que presentó un  $DQO=61$  mgO<sub>2</sub>/Lt.

**Tabla 3.6.3.** Valores de DQO para muestras degradas en medio alcalino en un intervalo de potencial.

Material	pH	Potencial (V)	DQO (mgO <sub>2</sub> /Lt)	
			Osc	UV
La:NaTaO <sub>3</sub>	11	0.9	79	63
		0.8	25	16
		0.7	48	31
		0.6	128	105

Por último, se realizó la comparación del desempeño foto-electroquímico de todos los materiales enlistados en la tabla 3.1.1. Experimentos de CA fueron llevados a cabo utilizando los parámetros óptimos para realizar la ROC:  $E=0.8$  V, medio alcalino (pH 10) en presencia de luz UV, durante un tiempo de 1 hr, para una solución con 20 ppm de B-81. Muestras de la degradación por CA fueron analizadas en UV/vis y el espectro es mostrado en la Figura 3.6.10. Los datos de absorbancia para el pico de ácido carboxílico y grupo azo se observan en la tabla 3.6.4. Tomando en cuenta la cantidad de ácido carboxílico presente al final de ROC, los resultados muestran que el desempeño foto-electroquímico en la reacción de oxidación del colorante (ROC) presentó el orden catalítico: La:NaTaO<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub> > La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO > La:NaTaO<sub>3</sub> > Sm:NaTaO<sub>3</sub> > NaTaO<sub>3</sub>.





**Figura 3.6.10.** Espectro de absorción de las muestras sometidas a CA, en medio básico utilizando todos los materiales de la tabla 3.1.1.

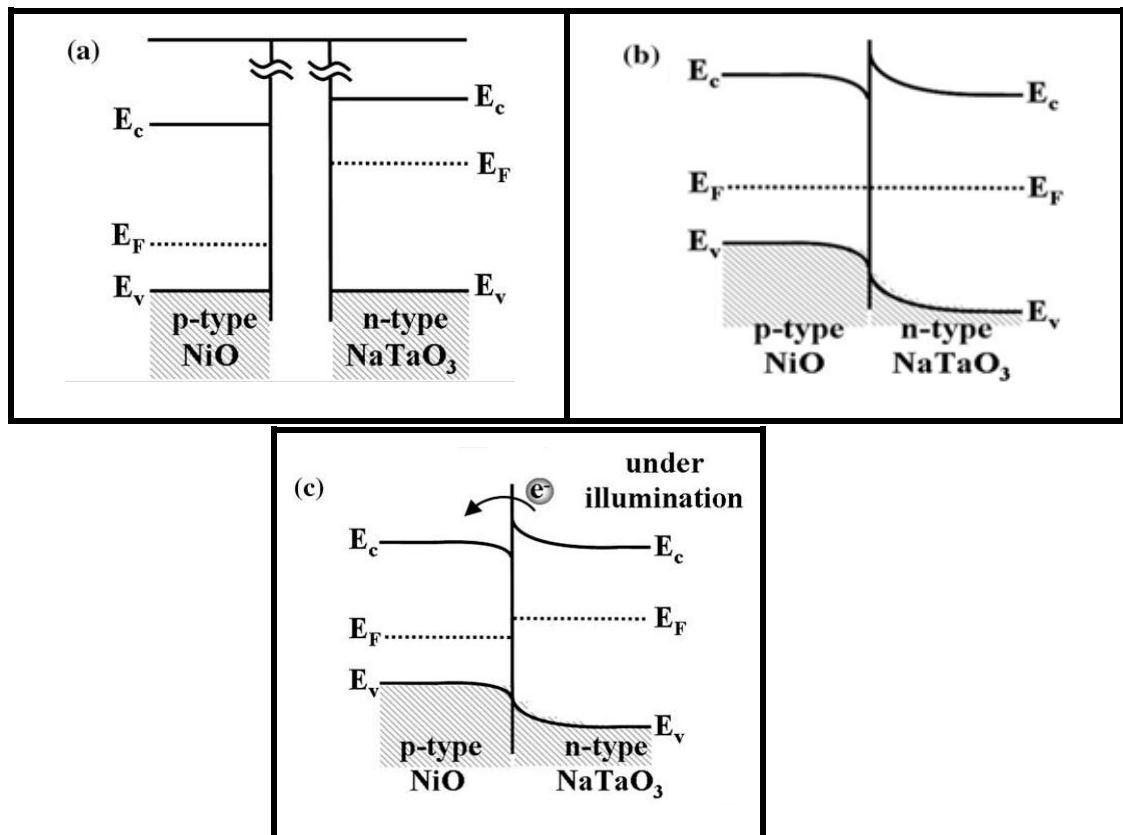
**Tabla 3.6.4.** Valores de absorción para los picos característicos al ácido carboxílico y enlace azo.

Material	Absorbancia (200-275) nm	Absorbancia 638.86 nm
NaTaO <sub>3</sub>	1.92	0.108
Sm:NaTaO <sub>3</sub>	1.83	0.20
La:NaTaO <sub>3</sub>	1.63	0.176
La:NaTaO <sub>3</sub> -NiO	1.49	0.162
La:NaTaO <sub>3</sub> -RuO <sub>2</sub>	1.38	0.101
Solución sin degradar	1.123	0.236

Un análisis de las características estructurales y morfológicas de los materiales (sección 2.2), así como la influencia del dopaje y la impregnación en la estructura del NaTaO<sub>3</sub> reportado en la literatura es presentado con el propósito de explicar el aumento en el desempeño:

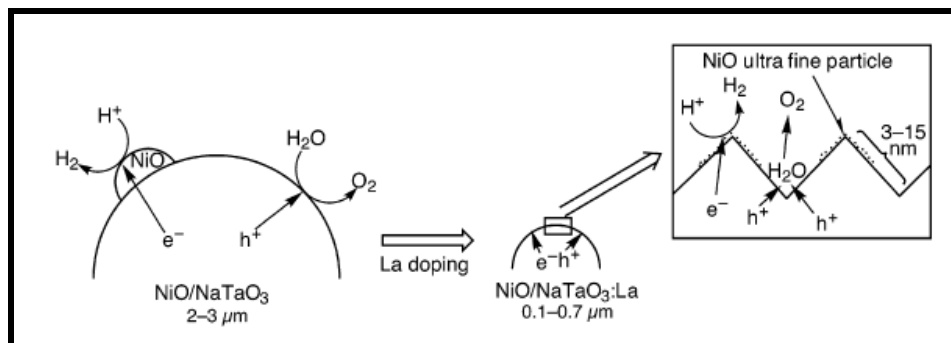
- I. El band gap de los materiales determinado por espectroscopia de UV-Vis fue: NaTaO<sub>3</sub>=4.05 eV, Sm:NaTaO<sub>3</sub>=4.0 eV y La:NaTaO<sub>3</sub>=4.1 eV. Por lo tanto, se puede considerar que el valor de E<sub>g</sub> prácticamente es igual para todos los materiales.
- II. El valor del área superficial de los materiales presento el siguiente orden: Sm:NaTaO<sub>3</sub> (22 m<sup>2</sup>/gr) > La:NaTaO<sub>3</sub> y NaTaO<sub>3</sub> (14 m<sup>2</sup>/gr). Un valor de área superficial mayor generalmente garantiza una mayor actividad fotocatalítica, por lo que el Sm:NaTaO<sub>3</sub> debió presentar un mejor rendimiento. Sin embargo, este material tiene la cristalinidad más baja. Esto posiblemente repercutió en una menor movilidad electrónica en la estructura promoviendo los procesos de recombinación electrón-hueco, disminuyendo así su desempeño.
- III. No fue posible lograr la incorporación del elemento dopante en sustitución del átomo de sodio (Na) en la estructura del NaTaO<sub>3</sub>. La presencia de los elementos La y Sm se presenta en los intersticios de la estructura. Sin embargo, como un resultado relevante, la incorporación del agente dopante causó una disminución del tamaño de las partículas hasta 50 nm. Esta es la posible razón del aumento en el rendimiento con respecto a la perovskita sin dopar
- IV. Un aumento significativo en el desempeño se observa en los materiales impregnados con NiO y RuO<sub>2</sub>. El propósito de la impregnación es reducir la movilidad de los electrones y los huecos para evitar la recombinación de pares electrón-hueco [59], retrasar la cristalización de NaTaO<sub>3</sub> provocando la formación de nanopartículas NaTaO<sub>3</sub> con alta superficie específica [60].

Por otro lado, la impregnación con un co-catalizador en la superficie del semiconductor promoverá un electrón adicional para evitar la trampa de su recombinación [61], tal como se muestra en la figura 3.6.11. La interacción entre un semiconductor tipo p (NiO) y uno tipo n (NaTaO<sub>3</sub>) se explica inicialmente por la posición de las bandas de valencia, banda de conducción y nivel de Fermi en cada uno de ellos (Figura 3.6.11a). Al unirlos, los electrones promovidos se desplazan del semiconductor que tenga la banda de conducción con mayor energía (NaTaO<sub>3</sub>) hacia la que tenga menor energía (NiO) hasta igualar el nivel de Fermi (Figura 3.6.11b). Por último, bajo iluminación el flujo de electrones va de la banda de conducción del NaTaO<sub>3</sub> a la del NiO (Figura 3.6.11c).



**Figura 3.6.11.** Unión entre semiconductores n-p que representa la interacción entre el NiO y el NaTaO<sub>3</sub>.

Además, a través de análisis de microscopía se ha explicado que la diferencia de actividad fotocatalítica entre el NaTaO<sub>3</sub> no dopado y el NaTaO<sub>3</sub> dopado con tierras raras e impregnado con NiO, indica que el primer material presenta una estructura cúbica mientras que los materiales dopados son partículas escalonadas que facilitan la separación de cargas y de esta forma se promueve la actividad fotocatalítica, tal como se muestra en la Figura 3.6.12 [61].



**Figura 3.6.12.** Esquema de la separación de cargas que se presenta en una partícula cúbica escalonada perteneciente a la perovskita La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO.

- V. No se tienen estudios que expliquen la influencia de la impregnación con RuO<sub>2</sub> de manera tan detallada como para el NiO. Sin embargo, se entiende que las interacciones con el NaTaO<sub>3</sub> son similares y se desarrollan con mayor eficiencia.

## **CONCLUSIONES**

El carácter fotocatalítico de los materiales fue comprobado utilizando la técnica potencial a circuito abierto (PCA). La reacción de oxidación de colorante (ROC) fue favorecida en medio alcalino, tal como se demostró en experimentos de voltametría lineal (VL). Muestras contaminadas con B-81 fueron degradadas con cronoamperometría (CA). Mediante la técnica espectroscopia de UV/vis se determinó la posible especie intermediaria final de la degradación del colorante (ácido oxálico). El valor de la demanda química de oxígeno (DQO) de muestras degradadas por CA permitió determinar el potencial óptimo. El desempeño de los materiales fue comparado en base al valor de absorbancia de la especie intermediaria final de una muestra degradada. Los materiales utilizados promovieron la reacción de oxidación de colorante (ROC) en el siguiente orden: La:NaTaO<sub>3</sub>-RuO<sub>2</sub> > La:NaTaO<sub>3</sub>-NiO > La:NaTaO<sub>3</sub> > Sm:NaTaO<sub>3</sub> > NaTaO<sub>3</sub>.

## PERSPECTIVAS

La estructura del  $\text{NaTaO}_3$  es muy versátil tomando en cuenta que permite la sustitución de los átomos que ocupan las posiciones A (Sodio) y B (Talio) pudiendo mejorar sus propiedades foto-electrocatalíticas. En el presente trabajo fue demostrado que la presencia del elemento dopante (Lantano) y la impregnación con óxidos metálicos ( $\text{NiO}$ ,  $\text{RuO}_2$ ) aumenta el desempeño catalítico de este material. Por lo tanto, estudio posteriores deben enfocarse en el mejoramiento de las técnicas de dopaje e impregnación a fin de disminuir el valor del band gap e inhibir la recombinación del par electrón-hueco.

Por otra parte, la problemática ambiental por el uso de colorantes azoicos debe ser controlada. Actualmente no se tiene identificado un método que degrade completamente estas moléculas que no sean Procesos de oxidación avanzados. Por lo que la implementación de estas técnicas de degradación deben ser estudiadas más a fondo para su aplicación a nivel industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Forgas, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewater: a review, *Environmental International* 30 (2004) 953–971.
- [2] EPA Office of Compliance Sector Notebook, Project: Profile of the Textile Industry, <http://www.cluin.org/download/toolkit/textilsn.pdf> (1997).
- [3] Héctor D. Mansilla, Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/19cap13.pdf>
- [4] N. Athanasopoulos, "Biological Degradation of Wastes", Cap. 18. A.M. Martin Editor, Elsevier Applied Science, Essex, 1991.
- [5] N. Pagga y D. Brown, *Chemosphere*, 15, 479 (1986).
- [6] G.M. Shaul, C.R. Dempsey, K.A. Dostal y R.J. Lieberman, Proc. 41st Industrial Waste Conference, Purdue University, Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor, 1987.
- [7] Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb y Juan Rodríguez. Fotocatálisis asistida por potencial. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf>
- [8] O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- [9] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [10] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/07cap01.pdf>
- [11] O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- [12] C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [13] US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [14] The AOT Handbook, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [15] J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).

- [16] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. Semiconductores con actividad fotocatalítica. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/10cap04.pdf>
- [17] R. Hoffmann, "Solids and Surfaces", VCH Publishers, 1988.
- [18] L. Smart y E. Moore Addison. Química del estado Sólido: Una introducción. Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA, 1995.
- [19] P.A. Cox. The Electronic Structure and Chemistry of Solids. Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- [20] Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb y Juan Rodríguez. Fotocatálisis asistida por potencial. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf>
- [21] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jimenez González y Miguel A. Blesa. Materiales para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf>
- [22] Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/09cap03.pdf>
- [23] A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem. Soc. Rev., 38 (2009) 253-278.
- [24] H. Kato and A. Kudo, Energy structure and photocatalytic activity for water splitting of  $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$  solid solution, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 145 (2001) 129-133.
- [25] A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup, International Journal of Hydrogen Energy, 32(14) (2007) 2664-2672.
- [26] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. -M. Hermman, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by  $\text{TiO}_2$  comparison of the efficiency of powder and supported  $\text{TiO}_2$ , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 158 (2003) 27-36.
- [27] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductors photocatalysis, Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108 (1997) 1-35.



- [28] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo and J. Thomas, Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reaction for hydrogen production, *Catalysis Today*, 122 (2007) 51-61.
- [29] H. Kato, K. Asakura, A. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3082.
- [30] H. Kato, A. Kudo, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 487.
- [31] H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12441.
- [32] H. Kato, A. Kudo, *J. Photochem. Photobio. A* 145 (2001) 129.
- [33] A. Kudo, H. Kato, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 373.
- [34] J.W. Liu, G. Chen, Z.H. Li, Z.G. Zhang, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3704.
- [35] F. J. Alejandro Sandoval. Desarrollo de materiales funcionales de tipo A:NaTaO<sub>3</sub> (A= La, Sm) y su aplicación en la generación de hidrógeno y descontaminación de agua residual. Tesis de Maestría con Especialidad en Ingeniería Ambiental, 2009.
- [36] I. Juárez Ramírez, L. M. Torres Martínez, A. Cruz López, L. Garza Tovar, M. E. Meza de la Rosa. Nanopartículas semiconductoras: Una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable. *Ciencia UANL*, vol. XI, número 004 pp. 411-422, 2008.
- [37] María Alejandra Grela, Bárbara Loeb, Gloria M. Restrepo, María Gabriela Lagorio y Enrique San Román. Mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/11cap05.pdf>
- [38] M.A. Rauf, S. Salman Ashraf. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10–18.
- [39] R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Adv Oxd. Tech.*, 3, 270-276 (1998).
- [40] F. J. Alejandro Sandoval. Desarrollo de materiales funcionales de tipo A:NaTaO<sub>3</sub> (A= La, Sm) y su aplicación en la generación de hidrógeno y descontaminación de agua residual. Tesis de Maestría con Especialidad en Ingeniería Ambiental, 2009.
- [41] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jiménez González y Miguel A. Blesa. Materiales para fotocátalisis electrofotocátalisis. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf>

- [42] R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, J. Adv Oxd. Tech., 3, 270-276 (1998).
- [43] Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb y Juan Rodríguez. Fotocatálisis asistida por potencial. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf>
- [44] Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Principios de análisis instrumental. Febrero 2003.
- [45] Reyes Reyes Israel. Caracterización de nano-partículas basadas en platino como catalizadores en la electro-oxidación de metanol para su aplicación en pilas de combustible. Febrero 2010.
- [46] Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes y Miguel A. Blesa. Semiconductores con actividad fotocatalítica. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf>
- [47] Arlette Berenice Rosas Chávez, Maribel Aquino Bolaños. Oxidación (foto)-electro inducida del colorante azoico Blue-69 en la interfaz de electrodos de pasta de carbón modificados con TiO<sub>2</sub>-M (M= Co, Fe).
- [48] José Blanco Jurado. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Junio 2009.
- [49] I. Juárez Ramírez, L. M. Torres Martínez, A. Cruz López, L. Garza Tovar, M. E. Meza de la Rosa. Nanopartículas semiconductoras: Una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable. Ciencia UANL, vol. XI, número 004 pp. 411-422, 2008.
- [50] Ladislav Straka, Yuriy Yagodzinskyy, Hiroshi Kawakami, Jyrki Romu, Risto Ilola, Hannu Hanninen. Open-circuit potencial as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> on AISI 304 stainless steel.
- [52] Jianming zhou. Indium tin oxide (ITO) Deposition partening and schoky contact fabrication. December 2005.
- [53] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jiménez González y Miguel A. Blesa. Materiales para fotocatalisis electrofotocatálisis. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf>
- [54] Y.H. Hsieh, K.H. Wang, R.C. Ko y C.Y. Chang, Proceedings of the Waste minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries. Mérida, Yucatán, México. Noviembre 14-18, 1999.

- [55] R. Galindo, E.R. Bandala, S. Gelover, M.T. Leal y C. Estrada, Proceedings of the ISES Millennium Forum 2000, 295-298. México D.F. (2000).
- [56] M.T. León, G.G. Pomposo, G.J. Suárez, S.S. Vega. Treatment of Acid Orange 24 Solutions with Dimensionally Stable Anodes, 2009.
- [57] Jaime Pey Clemente. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles, 2007.
- [58] Pablo Colindres Bonilla. Eliminación de colorantes textiles mediante oxidación con ozono. Tesis de maestría, 2006.
- [59] Akihiko Kudo, Ryo Niishiro, Akihide Iwase, Hideki Kato. Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts. Chemical Physics 339 (2007) 104–110.
- [60] Che-Chia Hu, Hsisheng Teng. Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-catalyst for photocatalytic water splitting. Journal of Catalysis 272 (2010) 1–8.