
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESARROLLO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES FOTOACTIVOS DE
BASE α -Fe₂O₃ Y TiO₂ PARA SU EVALUACIÓN EN LA RUPTURA
FOTOELECTROQUÍMICA DEL AGUA Y LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES**

POR

ING. GABRIEL CHÁVEZ ANGULO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

DR. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ
Director de Tesis

DICIEMBRE, 2020

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONSUMO ENERGÉTICO	2
1.2. HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO	4
1.3. ESTADO DE LOS RECURSOS HÍDRICOS	9
1.4. PROCESOS FOTOINDUCIDOS COMO TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL AMBIENTAL	14
1.5. MATERIALES SEMICONDUCTORES APLICADOS EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS	18
1.6. ESTRATEGIAS DE MEJORA PARA LOS SEMICONDUCTORES	22
1.7. ANTECEDENTES	27
1.8. JUSTIFICACIÓN	30
1.9. HIPÓTESIS	31
1.10. OBJETIVOS	31

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
2.1. PREPARACION DE SUSTRATO Y SOLUCIONES	34
2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES EN PELÍCULAS	35
2.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES EN POLVOS	37
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	39
2.5. EVALUACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	49
2.6. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	56

CAPITULO III

3. RESULTADOS	62
3.1. PARTE I: EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS OBTENIDAS POR SPIN-COATING BASE α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ :X (X: Co, Cu, Bi) EN LA RUPTURA FOTOELECTROQUÍMICA DE LA MOLÉCULA DE AGUA	63
3.2. PARTE II: EVALUACIÓN DE POLVOS HETEROESTRUCTURADOS POR MICROONDAS BASE TiO ₂ / α -Fe ₂ O ₃ , EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ACETAMINOFÉN	93

CAPITULO IV

4. CONCLUSIONES	126
------------------------	------------

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La situación ambiental que actualmente se vive de manera global, se deriva de factores como el crecimiento de la población, así como el desarrollo descontrolado de actividades, en las cuales se hace uso inadecuado y desmedido de los recursos naturales y tecnológicos.

Existen varios problemas ambientales globales que aquejan a la sociedad y cada uno de ellos cuenta con cierto grado de importancia debido al impacto que genera. Sin embargo, surge el interés en dos de ellos, por la necesidad de establecer acciones urgentes para combatirlos: el cambio climático y la contaminación del agua.

El cambio climático es por las elevadas concentraciones de gases de efecto invernadero, entre los que se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros químicos sintéticos. Dichos gases atrapan parte de la energía saliente de la Tierra, retienen el calor de la atmósfera y provocan un incremento en la temperatura del planeta, que a su vez genera el derretimiento gradual de los casquetes polares y el aumento del nivel del mar, entre otros.

Por otro lado, se sabe que el recurso natural más utilizado e indispensable para el ser humano es el agua, por lo que la disponibilidad y calidad de ésta es de

gran importancia para el desarrollo de la sociedad. En ese sentido, el incremento de la contaminación del agua ha provocado alteración de los ecosistemas acuáticos y graves problemas de salud a los seres vivos en general, resultando como reto ambiental, la protección, el cuidado y el mantenimiento de los cuerpos de agua.

Respecto a lo anterior, este capítulo abordará lo relacionado con las fuentes de generación de energía, así como su efecto en el ambiente. De igual manera, se describe la situación del agua, en cuanto a la contaminación y los agentes que la producen. Además, se plasma el fundamento de procesos alternos sustentables, materiales y estrategias que ayudan a mitigar los problemas ambientales antes mencionados. Por último, se realiza un análisis de la bibliografía relacionada con este proyecto, derivándose también, la justificación, hipótesis y objetivos de éste.

1.1. Estado actual del consumo energético

El hombre como ser pensante, se ha encargado de llevar a cabo el desarrollo tecnológico a través del tiempo, el cual le ha permitido cubrir sus necesidades y tener una mejor calidad de vida. Para ello, se requiere energía, indispensablemente, para el funcionamiento de dichas tecnologías.

Por otra parte, el crecimiento de la población mundial representa un factor crítico, provocando el incremento de la demanda energética. Así pues, en el 2019 el consumo de energía creció 1.3% [70], convirtiéndose en el décimo año consecutivo en que se establece récord histórico. El problema surge, no de la demanda propiamente, sino de las fuentes que se utilizan para producirla.

Según la REN21 (*Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*) en su informe del 2018, la producción a partir de combustibles fósiles representa cerca del 80%, siendo la causa principal del cambio climático (ver figura 1.1). Por el contrario, a pesar del porcentaje reportado, las fuentes de energía renovables representan un gran potencial de impacto a corto plazo debido al aumento en el interés de usarlas de más países [71].

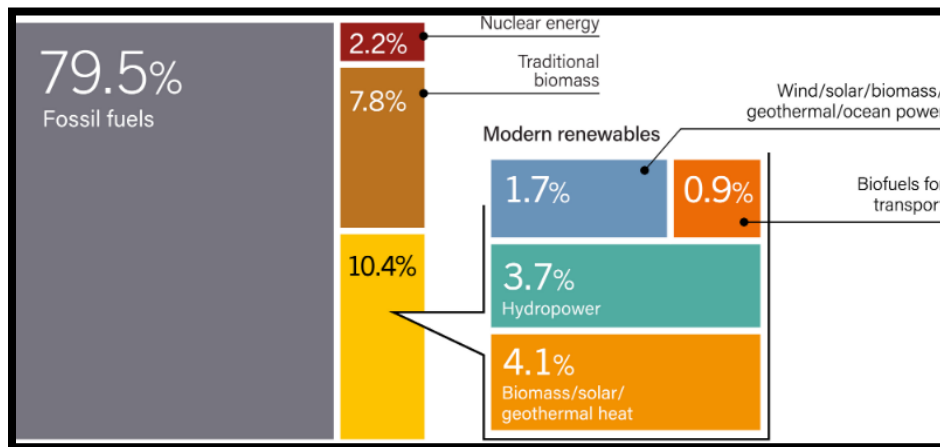


Figura 1.1. Estimación de la producción de energía, proveniente de diferentes fuentes [71].

El acuerdo de París adoptado dentro del marco de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático en 2015 tiene como objetivo la reducción de forma sustancial las emisiones globales, y limitar el aumento de la temperatura a 1.5°C. Por tal motivo, precisa a los gobiernos la implementación de mejores políticas que contemplen la transición al uso de energías renovables que aporten a la causa del acuerdo [72].

Así pues, se prevé una expansión rápida en el uso de este tipo de energías hacia el año 2035. En el caso particular de México, dentro de las acciones a emprender, se busca que sean encaminadas a incrementar el porcentaje de

energías limpias a 40% para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero [42,71,73,74]. Una de las opciones que se debe considerar, que cuenta con aprobación científica y técnica, es el hidrógeno, cuyo estudio y producción ha aumentado en los últimos años, debido principalmente a sus propiedades y beneficios, que lo convierten en la fuente de energía idónea.

1.2. El hidrógeno como vector energético

Las investigaciones de las últimas décadas relacionadas con la disminución del uso de fuentes contaminantes han sido enfocadas a desarrollar tecnologías que tengan como producto sustancias incapaces de generar algún efecto negativo al ambiente, surgiendo la idea de los vectores energéticos. Estos son aquellos con la capacidad de almacenar energía para liberarla posteriormente, entre ellos se encuentran la electricidad, el oxígeno y el hidrógeno principalmente.

El hidrógeno es el vector energético más prometedor, con él, se busca disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Dentro de sus principales ventajas se encuentran su alta densidad energética y poder calorífico, bajas tasas de auto-descarga, que le permiten ser almacenado durante amplios periodos de tiempo a diferencia de otros combustibles, además, sólo produce vapor de agua como subproducto por lo que las emisiones de CO₂ se reducen [9,15,75].

Aunado a lo anterior, se sabe que el hidrógeno cuenta con muchas aplicaciones potenciales, incluyendo su uso en vehículos no contaminantes, celdas de combustibles, sistemas de calentamiento doméstico, en aeronaves, entre otras [4,76].

En ese sentido, se han desarrollado y/o adaptado tecnologías con variedad de enfoques, con la finalidad de producir hidrógeno. Por un lado, se encuentran las que usan combustibles fósiles, cuyo objetivo se ve mermado al terminar generando subproductos no deseados. Mientras que, de igual manera, existen procedimientos a base de fuentes renovables, que puedan participar en la producción de hidrógeno de manera limpia.

1.2.1. Producción de hidrogeno a partir de combustibles fósiles

Los combustibles fósiles son sustancias que se queman para generar calor o energía. Se derivan de procesos naturales a partir de restos de animales y plantas a lo largo del tiempo, por lo que su composición está basada principalmente en carbono [1-2].

A partir de la revolución industrial y la aparición de las máquinas cada vez más complejas, la necesidad energética de la humanidad ha ido en aumento. En la actualidad, aproximadamente el 85% de demanda energética se resuelve con la explotación de combustibles fósiles como lo son el petróleo, el carbón y el gas natural. De igual manera, se prevé que esta demanda aumentará en las próximas dos décadas a una media de 1.6% por año, pasando a ser, aun mas indispensable para el bienestar de la sociedad [1,3].

Es sabido que, debido al tiempo que lleva su formación en la naturaleza, este tipo de combustibles pertenecen a los recursos no renovables que, en la actualidad, resultan insuficientes para satisfacer las necesidades energéticas, además, son menos eficientes, más caros y no amigables con el medio ambiente

[4,5]. Por ello, se ha buscado combatir tal efecto, produciendo y almacenando energía en vectores energéticos, siendo el principal el hidrógeno.

Se han desarrollado diferentes técnicas que son aplicadas para cumplir con el objetivo anterior, siendo las más representativas el reformado de metano y la gasificación de carbón. Son los procesos más utilizados muy probablemente porque son los menos costosos para la producción de hidrógeno, de hecho, el primero de ellos es en el que actualmente se basa el 50% de la demanda y producción industrial de hidrógeno.

El reformado de metano utiliza gases ligeros como alcoholes de cadena corta e hidrocarburos oxigenados en su proceso, el cual se divide en dos etapas.

En la primera de ellas, el hidrocarburo crudo se mezcla con vapor y se alimenta a un reactor catalítico tubular, produciendo una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. La temperatura requerida en la reacción es mejorada adicionando oxígeno o aire hasta lograr la combustión del material crudo dentro del reactor.

En la segunda etapa, el gas enfriado producido se alimenta al convertidor catalítico de CO, donde el carbón es convertido en gran medida en dióxido de carbono e hidrógeno. Para el caso de etanol e hidrocarburos oxigenados se requieren temperaturas regulares de aproximadamente 180°C, mientras que para los hidrocarburos convencionales debe ser mayor a 500°C.

Sin embargo, dicho sistema representa una desventaja ambiental, debido a que concluye con una relación de 13.7 kgCO₂ emitidos por cada kg de hidrógeno

producido, contribuyendo al incremento de las emisiones y problemas de contaminación del aire. [6-8].

1.2.1.1. Efecto de la contaminación por CO₂

A partir de la década de los años 50's, el efecto neto global de las actividades antropogénicas ha aumentado de manera continua las emisiones de los gases de efecto invernadero. De manera general, se puede explicar que, estos gases atrapan parte de la energía saliente de la Tierra, reteniendo el calor de la atmósfera.

El dióxido de carbono se considera el gas de efecto invernadero más importante debido a que tiene una vida más larga en la atmósfera, pudiendo permanecer en el aire después de ser liberado por hasta cientos de años [9,10]. Lo anterior ha provocado un incremento en la temperatura del planeta entre 0.3-0.6°C desde principios del siglo XX. Aunado a ello, se ha generado el derretimiento gradual de los casquetes polares y el aumento del nivel del mar. Además, es posible incluir la acidificación del océano, la alteración de los diferentes ecosistemas y graves problemas a la salud como situaciones consecuentes y vulnerables al cambio climático [11-13].

Según la división de monitoreo de emisiones de la NOAA (*Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos*), el promedio anual de emisiones de CO₂ global va desde las 397 a 417 ppm, en los años 2014 y 2020 respectivamente, con aumento anual en dichas concentraciones durante los años intermedios (ver figura 1.1). El incremento de las concentraciones de CO₂ en el

aire se origina por la dependencia excesiva de los combustibles fósiles para la generación de energía [14-17].

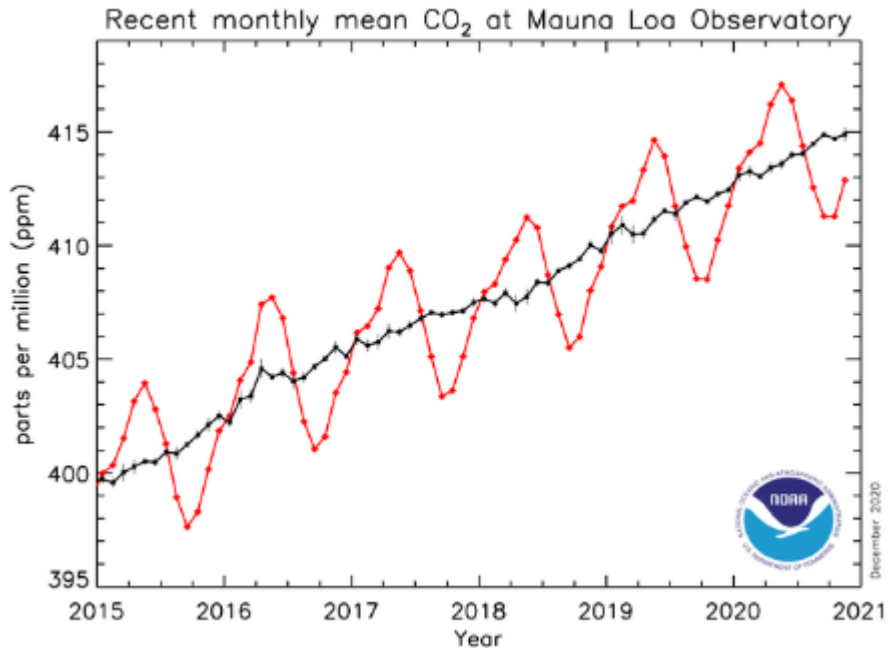


Figura 1.2. Emisiones de CO₂ durante los últimos cinco años [15].

1.2.2. Mecanismos alternos de producción de hidrógeno

Existe otro tipo de energía, la renovable, que se obtiene de fuentes inagotables y cuya característica principal se atribuye a la capacidad para regenerarse.

Desde la crisis energética experimentada a finales de 1970, el desarrollo de tecnologías limpias y accesibles a partir de fuentes renovables de energía ha tomado una importancia crucial a nivel mundial. De tal manera que, en investigaciones recientes en el campo de ingeniería química y de los materiales, se trabajan y exploran recursos energéticos reciclables y verdes, de bajo costo, limpios y sostenibles. Dentro de este grupo de energías renovables se encuentran

la eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica, mareomotriz, la biomasa, la nuclear y los biocombustibles [5,17-19].

Contrario a lo ocurrido con los combustibles fósiles, donde se generaba CO₂ como subproducto de las reacciones de producción de hidrógeno, se ha buscado desarrollar otras tecnologías a base de fuentes renovables, con las cuales se pretende disminuir la expulsión de dicho gas a la atmósfera. Dentro de las alternativas, se han incluido enfoques fotobiológicos y fotoelectroquímicos, los cuáles hacen uso directo de la luz solar y el agua en su proceso. Estos recursos ofrecen: a) la posibilidad de aumentar la eficiencia, b) reducir el costo del sistema, y principalmente c) un método amigable con el medio ambiente que garantice la sustentabilidad [20-24].

1.3. Estado de los recursos hídricos

El planeta Tierra cuenta con aproximadamente 1386 millones de km³ de agua, de la cual, sabemos que solo el 2.5% es agua dulce, sin embargo, cerca del 70% se encuentra en forma de glaciares, y poco menos de 30% es subterránea, descartándose su aprovechamiento. Por ello, menos del 1% del total de agua a nivel mundial está disponible para consumo (ver figura 1.3).

La situación anterior, ha ocasionado que varias regiones y países presenten graves problemas de escasez, considerando menos de 1000 m³ por habitante al año, mientras que en muchos otros se percibe, a corto plazo, un futuro similar en este aspecto [25,80].

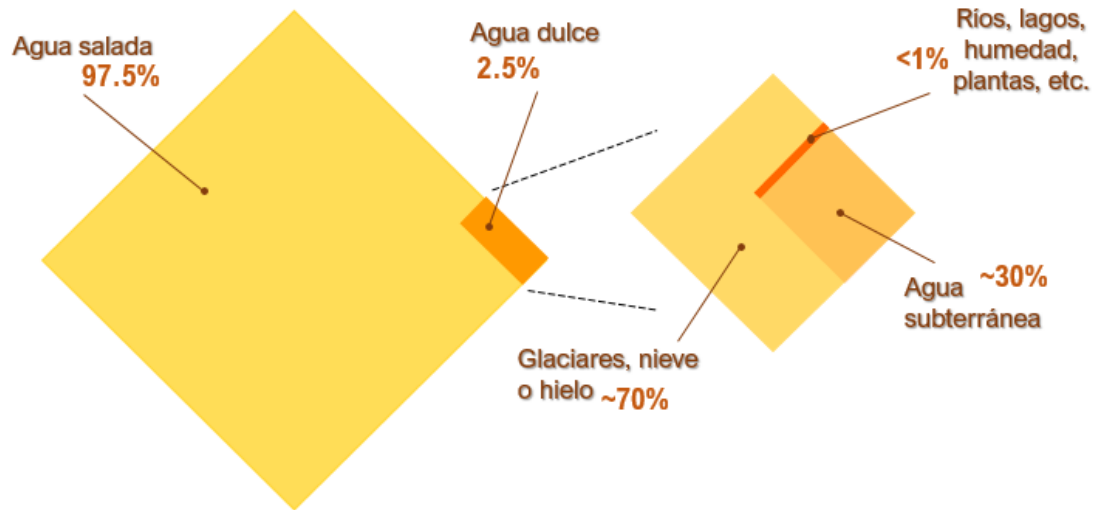


Figura 1.3. Distribución del agua en el planeta [80].

Por otro lado, la alteración del recurso hídrico se asocia con la contaminación generada por la acción del ser humano. Destaca que, la utilización del agua predomine en los sectores agrícola, industrial, doméstico y urbano, siendo precisamente dichas actividades las de mayor impacto, aportando una elevada cantidad de contaminantes a los cuerpos de agua [81].

1.3.1. Contaminación del agua

Aunado al problema de escasez de agua, los datos indican que cerca de 7 millones de muertes al año son provocadas por enfermedades relacionadas con el agua, que se fundamentan en la ausencia de agua potable para consumo, un saneamiento no adecuado de ésta y en la falta de control de desechos de la industria [26].

De forma general, los procesos que se realizan en la industria o cualquier actividad productiva son causantes de dos situaciones que afectan el recurso del

agua. En primer lugar, del total de disponibilidad de dicho líquido, hace uso del 90% y, por otro lado, tienden a generar una gran cantidad de residuos de desecho que, en su mayoría, terminan en los cuerpos de agua cercanos, ocasionando que el 50% de los ríos estén contaminados. Ante esta problemática se ha implementado la estrategia de tratamiento de aguas residuales, con la finalidad de limpiarla y poder reutilizarla [25,26].

Sin embargo, la preocupación en la actualidad sobre el uso del agua para consumo humano radica en la presencia potencial de contaminantes químicos que se han detectado. Dichas sustancias consiguen transportarse a grandes distancias, almacenarse en los organismos y en ciertos casos, modificarlos genéticamente, ya que debido a sus propiedades fisicoquímicas se sabe que pueden ser tóxicos y/o cancerígenos. De igual manera, existen técnicas analíticas para revelar estos compuestos químicos, logrando detectarlos en concentraciones de hasta niveles de nanogramos, los cuales se han clasificado como una nueva clase de contaminantes denominados emergentes [27].

1.3.2. Contaminantes emergentes

Este grupo de contaminantes, son compuestos que recientemente han atraído más la atención, siendo residuos provenientes de industrias textiles y farmacéuticos, hospitales y hogares, así como productos de cuidado personal, los cuales no es posible depurarlos en las plantas de tratamiento ni en las purificadoras de agua debido a que presentan una gran estabilidad química. Además, no están regulados o normados ni cuentan con límites de descarga establecidos [28].

Los productos de uso humano (aseo personal, medicamentos, pesticidas, entre otros) que entran en la clasificación de contaminantes emergentes, lo son principalmente, por la sustancia química o ingredientes activos que los componen, y que resultan tóxicos y/o perjudiciales para los seres vivos.

A pesar de que las concentraciones de dichos contaminantes emergentes actualmente detectadas en los efluentes acuáticos son pequeñas, las organizaciones reguladoras los catalogan como prioritarios, debido a que se ha demostrado que causan un efecto negativo a largo plazo sobre la biodiversidad, los hábitats, desarrollo de resistencias bacteriológicas, entre otras [29]. Lo anterior puede relacionarse específicamente con los medicamentos, debido a que son utilizados a nivel global y sus componentes pueden generar los efectos ya mencionados, en diferentes organismos vivos.

1.3.2.1. Fármacos: *acetaminofén*

Se sabe que el uso y finalidad principal de los fármacos es la preservación de la salud humana y animal, sin embargo, su uso descontrolado y su elevada estabilidad, ha resultado en una acumulación indeseable de sus ingredientes activos en el medio ambiente, principalmente en los cuerpos de agua.

Los fármacos son uno de los contaminantes emergentes que ha supuesto un mayor interés, debido a que son compuestos realmente necesarios para la humanidad. Su desventaja radica en que el cuerpo humano no tiene la capacidad de procesar todo el medicamento y lo desecha, siendo transportados a los

diferentes sitios acuíferos, llegando a filtrarse a las aguas subterráneas y/o acumulándose en el suelo afectando al ecosistema y la salud [30,31].

Las bajas dosis en las que se encuentra generan impactos negativos en los diferentes organismos, por ejemplo, alteración endocrina, toxicidad crónica y resistencia a antibióticos, además de daños al ADN reproductivo, así como estrés oxidativo de los organismos, principalmente algas, peces, moluscos y crustáceos. De igual manera, se sabe que no pueden ser absorbidos o metabolizados totalmente, por lo que, de un 30 al 90% es desechado por el organismo hacia el medio exterior [32].

En los informes sobre los fármacos presentes en los cuerpos de agua en México, se han encontrado niveles considerables, que van desde 1 a 8 mg/L, entre los que se encuentran naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco, eritromicina, trimetoprima, sulfametoxazol, ciprofloxacina y acetaminofén, siendo este último el compuesto de estudio en este proyecto [31].

El acetaminofén o paracetamol es uno de los analgésicos prescritos más usados alrededor del mundo, debido a que es de fácil acceso al no requerir prescripción médica. Por ello también, es de los de mayor detección en las aguas residuales, necesitándose así, mitigar su impacto en dichos efluentes. Químicamente se conforma por un anillo de benceno sustituido por, un grupo hidroxilo y el átomo de nitrógeno de un grupo amino en posición *-para*, como puede observarse en la figura 1.2. Su funcionalidad se centra en su efectividad para el tratamiento de fiebre y dolor desde leve hasta moderado [30,33].

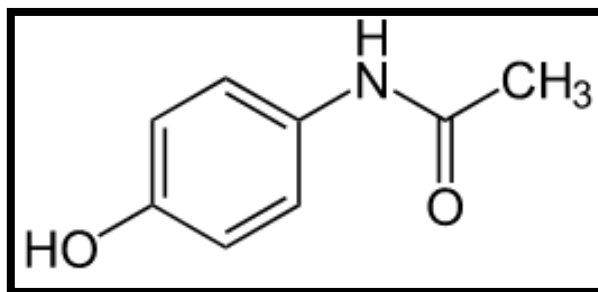


Figura 1.4. Estructura de la molécula de acetaminofén.

Por los problemas anteriormente expuestos, deben adaptarse procesos avanzados que utilicen fuentes de energías renovables y contribuyan a la sustentabilidad de los tratamientos de aguas con presencia de fármacos, así como de los mecanismos que permitan la generación de energías alternas.

1.4. Procesos fotoinducidos: tecnologías para el control ambiental

Dentro de las energías renovables, la energía solar es considerada como la fuente de energía primaria y una de las alternativas más viables para ser utilizada, debido a las siguientes razones: es ilimitada, limpia, se obtiene de manera natural, es muy costeable, no implica la destrucción del entorno y casi todas las formas de energía tienen su origen directa o indirectamente en el sol [9,34,35]. Además, se sabe que inciden sobre la superficie terrestre aproximadamente 1000 W/m^2 en condiciones naturales, es decir, la capacidad energética que tiene es muy alta, como para proveer en una hora la demanda mundial de energía eléctrica consumida en un año [6,36].

La radiación que emite el sol se puede utilizar para producir calor, reacciones químicas y generar energía en celdas de combustibles y paneles solares, por lo que se han desarrollado algunas tecnologías para su

aprovechamiento. El objetivo primordial de éstas es disminuir el consumo de combustibles fósiles, y es posible clasificarlas como procesos fotoinducidos [37-39]. Ejemplos de estos procesos son: la fotocatalisis heterogénea, degradación de sustancias orgánicas en el agua, aire y suelos, fotorreducción de CO₂, procesos fenton y fotoelectroquímica [39-41].

Sin embargo, las investigaciones en el desarrollo de tecnologías capaces de solucionar la problemática ambiental referente a las emisiones causadas por el uso de combustibles fósiles y la contaminación del agua, se ha enfocado en los procesos avanzados de oxidación (PAO's), siendo la fotocatalisis y la fotoelectroquímica unas de las alternativas que más han llamado la atención. Lo anterior debido a que, se dice que son tecnologías limpias y amigables con el ambiente, se han aplicado para obtener materiales de valor agregado, pero principalmente para descontaminar cuerpos de agua y generar vectores energéticos.

1.4.1. Fotoelectroquímica en la descomposición del agua para la producción de hidrógeno

Considerando la importancia del hidrógeno como vector energético, se han desarrollado diferentes mecanismos para su producción. Sin embargo, como se estableció en el apartado 1.1.1, existen procesos que presentan limitantes y terminan siendo fuentes generadoras de contaminación, apareciendo la necesidad de buscar otras alternativas. Por ello, surge la idea de aplicar técnicas que utilicen la luz del sol directamente, proponiéndose la fotoelectroquímica para descomponer el agua en hidrógeno y en oxígeno, a través de materiales

semiconductores con características particulares que permitan un buen funcionamiento.

La configuración más simple involucra un fotoelectrodo semiconductor como principal componente, un contraelectrodo (metal) y el electrolito (ver figura 1.3). El primero, convierte los fotones incidentes en pares hueco-electrón, mismos que se separan por un campo eléctrico.

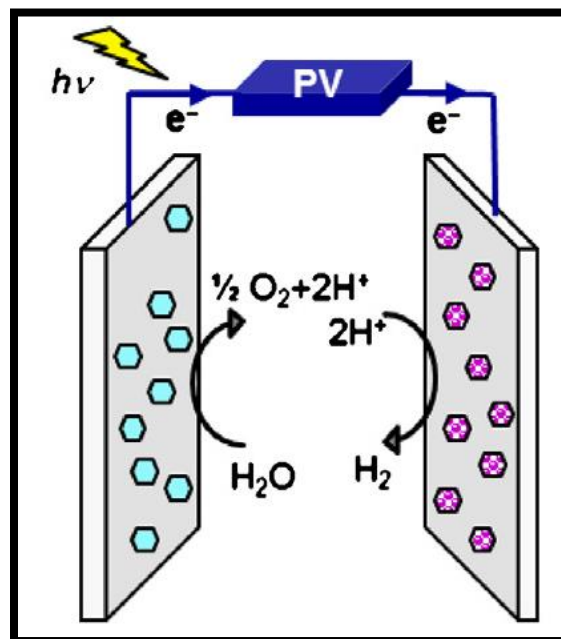


Figura 1.5. Esquema representativo de una celda fotoelectroquímica para descomposición de agua [44].

Los huecos descomponen al agua en la superficie frontal del ánodo para formar iones hidrógeno y oxígeno gas, mientras que los electrones fluyen a través de la parte trasera del ánodo que está eléctricamente conectado al cátodo; los iones hidrógeno pasan a través del electrolito y reaccionan con los electrones en el cátodo para formar el hidrógeno en forma de gas. De tal forma, se tienen los dos gases puros y pudieran procesarse y almacenarse [7,38,43-46].

1.4.2. Fotocatálisis heterogénea en la degradación de contaminantes orgánicos

Una reacción catalítica que implica la excitación de un semiconductor mediante la absorción de luz/fotones, es la definición de fotocatálisis que establece la IUPAC [82]. Es un proceso que se considera ecológicamente amigable y ha exhibido altos porcentajes de eficiencia, por lo que su desarrollo y atención ha incrementado, tras las investigaciones de Fujishima y Honda.

El proceso de fotocatálisis se esquematiza en la figura 1.6. Como puede observarse, basa su funcionamiento en la absorción de energía, lo cual se logra al hacer incidir radiación de luz sobre un material para igualar o superar la energía del salto de banda, provocando la separación de las cargas. Así pues, debido a la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, se crean pares hueco-electrón que migrarán a la superficie donde se llevarán a cabo las reacciones de óxido-reducción al interactuar con otras especies previamente adsorbidas, es decir, aquellas que se quieren eliminar [9,83].

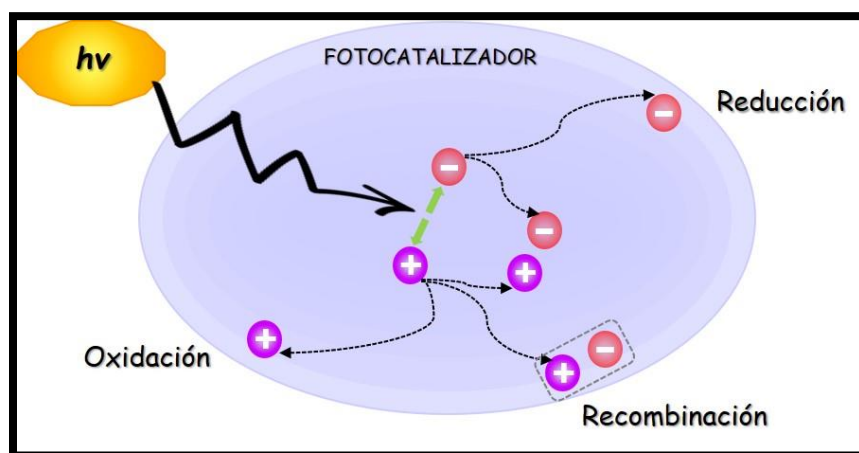


Figura 1.6. Esquema de la fotocatálisis ocurrida en la superficie de un fotocatalizador [9].

Un factor importante para considerar en este proceso es que los materiales puedan activarse para poder realizar el proceso deseado. Para ello requieren la energía suficiente, siendo la ideal aquella que le proporcione una fuente ilimitada, la del sol. Así pues, es indispensable seleccionar fotocatalizadores aptos para dicha tarea.

1.5. Materiales semiconductores aplicados en procesos fotoinducidos

Varias investigaciones han permitido explorar las propiedades de los diferentes tipos de materiales, así como su capacidad para funcionar como fotocatalizadores eficientes, remontándose también, como es sabido a los trabajos de Fujishima y Honda para su aplicación en los procesos fotoinducidos. El principal interés generado en los semiconductores como fotocatalizadores, se debe a la especificidad de energía de las reacciones de estos materiales y a las propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades de los materiales semiconductores están determinadas principalmente por la distancia existente entre sus bandas de energía, la de valencia y la de conducción, que se encuentran ocupada y desocupada respectivamente. En este caso la distancia entre ellas es intermedia, por lo que requiere un agente que genere la transferencia de electrones. Dicha transferencia entre bandas propicia un cambio en el potencial del electrodo semiconductor, lo que produce un gran número de portadores de carga en la interfaz del electrolito.

Entonces, es en los niveles de energía de bandas, donde radica el principal factor de diferencia entre metales y semiconductores. En los segundos afecta la

velocidad de reacción, la cual contribuye a cambios en los portadores libres de carga y una estructura electrónica particular con un número infinito de átomos [47-49].

1.5.1. Dióxido de titanio, TiO₂

El dióxido de titanio es un óxido simple semiconductor, indiscutiblemente el de mayor impacto, tanto en la investigación pura como en la aplicada. Dentro de los rubros donde ha sido utilizado se encuentran, el tratamiento de aguas, la mineralización de contaminantes por fotocatalisis, recubrimientos y construcción civil. Dichas aplicaciones se pueden atribuir a una elevada eficiencia de oxidación, que procede de su estabilidad fotoquímica. Además, otras de las ventajas que presenta son: inerte químicamente, baja toxicidad y económico debido a su abundancia en la corteza terrestre [84,85].

Existen tres fases cristalinas en las que puede encontrarse, brookita, anatasa y rutilo, siendo las dos últimas las más estudiadas. Sin embargo, la anatasa es más activa fotocatalíticamente; cuenta con una energía de banda prohibida de 3.2 eV y presenta una estructura tetragonal de octaedros de titanatos en las que cada titanio se encuentra conectado y rodeado por seis iones de oxígeno, tal y como se muestra en la figura 1.7 [85-87].

A pesar de ser reconocido como un semiconductor ideal para usarse en procesos fotocatalíticos, el TiO₂, exhibe una desventaja que se deriva de la energía de banda prohibida, provocando la recombinación de las cargas, debido precisamente, a la distancia entre las bandas de conducción y valencia. De igual

manera, se puede establecer como aspecto no favorable que, la absorción de luz se ubica en la región UV, la cual representa menos del 5% de la luz solar [88], por lo que se deben considerar ajustes en su estructura, los cuales promuevan la absorción en el visible y permitan un mejor aprovechamiento de la luz solar.

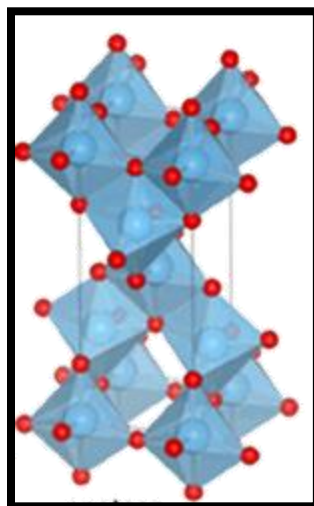


Figura 1.7. Modelo de la estructura tetragonal del TiO₂ anatasa [87].

1.5.2. Óxido de hierro, α -Fe₂O₃

El óxido de hierro es un óxido metálico de transición el cual tiene diferentes estructuras estequiométricas y cristalinas, incluidas la wustita (FeO), hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). La hematita es la fase más estable en condiciones ambientales. Como se puede observar en la figura 1.8, α -Fe₂O₃ tiene una estructura cristalina trigonal-hexagonal que consiste en átomos de hierro rodeados por seis átomos de oxígeno [89,90]. La mayor absorción de fotones de la hematita la obtiene en el espectro visible, de amarillo a UV que, en conjunto con la transmisión de fotones de naranja a infrarrojos, le confieren su característico color rojo [91].

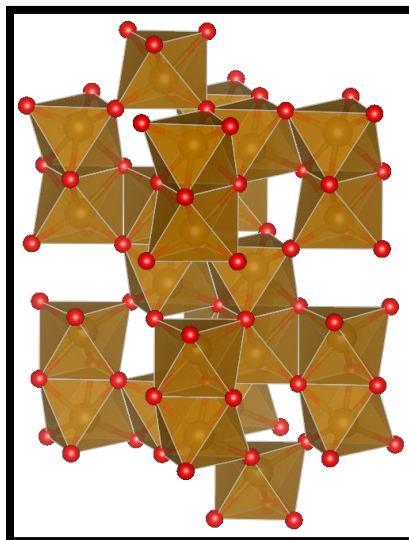


Figura 1.7. Estructura cristalina de la fase hematita del Fe_2O_3 [90].

La hematita es un semiconductor tipo n ambientalmente amigable, es estable en soluciones acuosas y uno de los materiales disponibles más baratos, ha sido extensivamente estudiada y utilizada en baterías ion-litio, sensores gaseosos, en fotocátalisis, tratamiento de aguas y en el rompimiento del agua para la generación de hidrógeno [89,92-94]. Como la mayoría de los óxidos tienen un rango de absorción generalmente en la región UV, la hematita es un candidato prometedor para aplicaciones fotocatalítica debido a que puede absorber la luz en longitudes de onda superiores a los 600 nm, traducándose en una energía de banda prohibida entre 2.0 y 2.2 eV. Además, es capaz de recolectar 40% de la energía del espectro solar [91].

Sin embargo, a pesar de sus propiedades ópticas y eléctricas sobresalientes, su funcionamiento fotocatalítico se ve limitado por otro tipo de factores como la corta longitud de difusión de los huecos y una baja conductividad, provocando bajas eficiencias. Así pues, debe considerarse pertinente el estudio e investigación

de alternativas que permitan inhibir tales limitantes en la hematita, al igual que la recombinación presente en el dióxido de titanio.

1.6. Estrategias para mejorar la actividad de los semiconductores

Debido a las limitantes presentadas en las bandas de los semiconductores, varias propiedades de dichos fotocatalizadores pueden verse restringidas, especialmente por la deficiencia de portadores de carga, que van a inhibir a su vez el suministro en la interfaz electrodo-electrolito y el tiempo de reacción contra el contaminante, promoviendo una posible recombinación en la superficie [49].

Para evitar lo anterior, se han implementado diferentes tipos de arreglos que inhiban dicho comportamiento apoyado de métodos de síntesis simples que coadyuven en las propiedades fotocatalíticas de los materiales.

1.6.1. Modificación de propiedades fisicoquímicas mediante el método de síntesis

Las propiedades fisicoquímicas de un fotocatalizador, tales como la fase cristalina, morfología, tamaño de cristal, energía de banda prohibida y el área superficial, determinan su actividad fotocatalítica. Así pues, dichas propiedades establecen la eficiencia de los siguientes procesos: la absorción de luz, la generación del par hueco-electrón, el mecanismo de transferencia de cargas y la recombinación de éstas, así como el mecanismo de degradación, principalmente.

Por otro lado, se sabe que el método de síntesis o la forma en que se obtengan los fotocatalizadores tiene un rol importante en las propiedades fisicoquímicas, las cuales pueden modificarse en busca de un mejoramiento

fotocatalítico integral. En relación con la forma física de los materiales, pueden obtenerse en forma de películas delgadas o nanopartículas en polvos.

Una película delgada se determina por el espesor logrado sobre un sustrato, sin embargo, no se cuenta con un valor preciso que permita completar tal definición. Existen reportes que clasifican a una película delgada como aquella con un espesor menor a 100 nm, no obstante, algunos autores la consideran hasta 500 nm, e incluso, hasta un micrómetro. Con la fabricación de películas con espesores bajos, se pretende mejorar el transporte de cargas, debido a que la distancia para dicho transporte es menor y, por ende, se disminuye la recombinación de las cargas fotogeneradas [95,96].

El método de sol-gel spin-coating permite obtener películas delgadas como un conjunto de capas debido a la fuerza centrífuga con la que trabaja (ver apartado 2.2). De igual manera, la búsqueda de espesores delgados puede justificarse por el parámetro denominado, distancia de penetración de la luz, el cual es específico para cada material, e indica cual es la distancia máxima que puede penetrar la luz, excluyendo de la reacción fotocatalítica todo lo que se encuentre fuera de ese valor [96].

Por otra parte, las nanopartículas de los materiales obtenidos en forma de polvos son importantes, específicamente, por las características superficiales del sólido, logrando que una gran cantidad de átomos se ubiquen en dicha posición (superficie). Por consiguiente, incrementan los sitios activos en la superficie, ralentizando el proceso de recombinación.

Mediante el método de microondas es posible obtener nanopartículas a través de un calentamiento por radiación (ver apartado 2.3.1). Se ha encontrado que este tipo de calentamiento, menos invasivo, puede generar altos rendimientos de producción y de pureza de los materiales, incrementando el área superficial y los sitios para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas más eficientemente [97,98].

1.6.2. Adición de metales nobles a través del dopaje

Considerando las características mencionadas en los procesos fotoinducidos, se busca mejorar las propiedades fotocatalíticas y las aplicaciones fotovoltaicas de algunos semiconductores. Dichas propiedades, se ven afectadas por el tamaño de partícula, área superficial y porosidad, por lo que se ha implementado el dopado de materiales, utilizando algunos elementos, tales como los metales nobles y los de transición. Este proceso se puede realizar de a) manera homogénea, incluyendo al metal en la solución inicial, o b) injertándolo directamente en la superficie del material ya sintetizado [50-52].

Los metales no solo mejoran las propiedades ópticas necesarias de los semiconductores ampliando el rango de absorción de la luz visible, sino que se consideran una alternativa para inducir una eficiente separación y transferencia de carga en la superficie. De esta manera se reduce la recombinación del par hueco-electrón, dado que el metal atrapa los electrones, aumentando el tiempo de separación de las cargas [51-53,64].

Otro factor que puede participar positivamente en el proceso antirecombinación, es el arreglo en que se presente el material, por lo que es de vital importancia establecer una estructura que permita potenciar sus propiedades fotoelectroquímicas.

1.6.3. Acoplamiento de fotocatalizadores mediante la formación de heteroestructuras

Las diversas investigaciones y estudios fotocatalíticos, electroquímicos y fotoelectroquímicos han reconocido que un solo semiconductor no es competente para la generación eficiente de combustible a base de energía solar, ya que dicha eficiencia en la conversión está determinada por la separación y rápida recombinación de los electrones y huecos fotogenerados. Por lo tanto, se recomienda formar heterouniones o heteroestructuras semiconductoras que permitan un rango más amplio de adsorción de la luz solar y equilibrar los siguientes parámetros: velocidad de reacción superficial, capacidad de recolección de luz, eficiencia de separación hueco-electrón y principalmente, como se mencionó, los niveles de las bandas de valencia y de conducción [54-56].

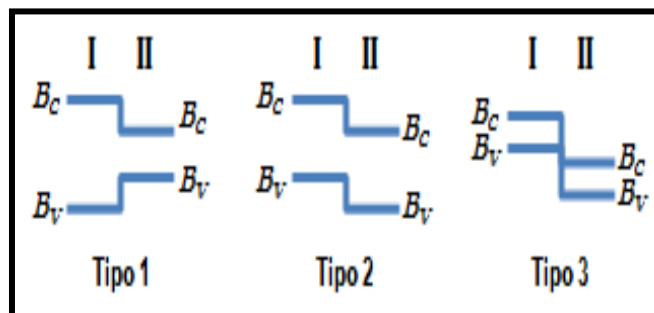


Figura 1.8. Diagramas de energía de los tres diferentes tipos de heteroestructuras [54].

Así pues, dependiendo del intervalo y del nivel de energía de las bandas, las heteroestructuras semiconductoras se pueden dividir en tres tipos (ver figura 1.8): brecha a horcajadas (tipo 1), brecha escalonada (tipo 2) y brecha rota (tipo 3).

En la heteroestructura tipo 1, los niveles de las bandas de valencia y conducción del semiconductor de intervalo de banda más grande se extienden a la del semiconductor de intervalo de banda más estrecho. Para la unión de tipo 2, los niveles de las bandas se escalonan entre dos semiconductores. Mientras que para la unión de tipo 3, el nivel de la banda de conducción del semiconductor II se encuentra por debajo del nivel de la banda de valencia del semiconductor I [54].

En las últimas décadas el desarrollo de fotocatalizadores heteroestructurados ha recibido un gran interés, debido a la mejora en los procesos en los que pueden participar, sin embargo, se deben seleccionar los semiconductores apropiados, considerando las propiedades antes mencionadas, así como: el impacto al ambiente que puede ocasionar, el aspecto económico, que sea abundante y de fácil acceso.

1.7. Antecedentes

1.7.1. Revisión bibliográfica sobre las ventajas y desventajas de los materiales de interés en procesos fotoinducidos

Debido a diversos factores y características que presentan el dióxido de titanio y el óxido de hierro, entre los cuales destacan: su bajo costo, abundancia, baja toxicidad, propiedades semiconductoras y químicamente inertes, se seleccionaron como materiales de estudio.

Ambos han sido empleados con éxito como fotocatalizadores en el tratamiento de diversos contaminantes y en el desarrollo de nuevas energías, sin embargo, se sabe que el TiO_2 es de los semiconductores más interesantes y estudiados para su aplicación en procesos fotoinducidos. A pesar de ello, siguen existiendo limitaciones que dirigen los nuevos esfuerzos hacia el aumento de la fotoeficiencia de éstos para lograr un aumento del rendimiento en cuanto al número de fotones absorbidos. Para ello, se plantea como principal estrategia, la modificación del band gap del TiO_2 (3.2 eV), que permita a su vez, la disminución de la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco y/o la mejora de sus propiedades fisicoquímicas [57-60].

Por otra parte, ha crecido el interés por aquellos fotocatalizadores que son más eficientes en la recolección de luz visible. Entre éstos se encuentra el Fe_2O_3 , que cuenta con un band gap bajo, de 2.2 eV, y que fácilmente podría absorber la mayor parte de la luz visible. Se ha considerado como un semiconductor favorable con aplicaciones potenciales en fotocatalisis, fotoelectrólisis del agua, entre otras. Sin embargo, la mala conductividad y la

dificultad para mantener la separación de los pares hueco-electrón inhiben sus aplicaciones prometedoras, ante la posible recombinación [61-63].

Para abordar estos inconvenientes de ambos materiales, se han propuesto varias estrategias en la investigación de los procesos fotoinducidos. Entre las que se encuentran: controlar la morfología y la cantidad del material, cargar algunas cantidades de metal u óxido de metal conocido como cocatalizador en la superficie del semiconductor, o combinarlo con otro semiconductor para formar una heteroestructura [56, 63].

1.7.2. Revisión, análisis y discusión crítica de la bibliografía sobre el dopado y el desarrollo de heteroestructuras

Muchas de las investigaciones relacionadas con el TiO_2 , están siendo enfocadas en mejorar su fotorrespuesta a la luz visible y por consiguiente la actividad fotocatalítica, esto con ayuda de la incorporación de materiales metálicos que van disminuyendo las diferencias de energía y mejoran la transferencia de cargas.

Se han realizado estudios para producir hidrógeno y degradar contaminantes usando TiO_2 , el cual decidieron dopar con Nb, Cu, Bi y Pt para evitar el defecto de recombinación. Las estructuras se realizaron mediante anodización, dip coating, decorado y reducción electroquímica respectivamente, variando la concentración del metal. Al final obtuvieron mayor eficiencia en la conductividad eléctrica con la presencia de éstos [51,64-66], y una disminución del band gap hasta 1.6 eV [50] y 2.7 eV [64], con el Cu y Bi respectivamente.

Sin embargo, como en el último de los casos, hay ocasiones en los que los resultados no son favorables, y se puede atribuir a las siguientes razones: a) un decorado excesivo que aniquila la interacción de los electrones fotogenerados, y b) la aparición o formación de una fase secundaria que disminuye la disponibilidad de huecos [51,67]. Así pues, cuando con el dopaje no se obtiene el resultado óptimo y se presentan deficiencias tanto en el proceso como en la producción, deben buscarse otro tipo de alternativas que solucionen el problema, siendo la formación de heteroestructuras una de las opciones más estudiadas.

La unión entre semiconductores persigue la disminución de la recombinación del par hueco-electrón gracias a la separación física de los portadores de carga. Sin embargo, para que la separación sea efectiva, las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción de los dos semiconductores deben ser las adecuadas, y los contactos entre ambos lo suficientemente efectivos [54,68].

Los problemas que se buscan solucionar con la mejora de las arquitecturas de los materiales son una baja transferencia de carga y una alta recombinación. En una heteroestructura de sobre mallas semiconductoras de TiSi_2 , se logró mejorar la recolección de las cargas [69].

También se han realizado acoplamientos usando el TiO_2 con SnO_2 , ZnO y CdS , en los cuales se ha logrado la activación del proceso con luz visible y rendimientos fotocatalíticos por arriba del 40%. Esto se explica de acuerdo con las posiciones relativas de las bandas de valencia y conducción de los materiales. Los

electrones fotogenerados de la banda de conducción del TiO_2 (de mayor energía) pueden migrar a la banda de conducción del otro semiconductor (de menor energía), reaccionando los huecos acumulados en la banda de valencia del TiO_2 con las especies donadoras [55,58,68]. Sin embargo, se concluye, al igual que en el dopado, que debe controlarse las concentraciones y arreglo de los materiales para que no se presente la recombinación en la interfaz que forman los dos materiales.

1.8. Justificación

Después de la revisión bibliográfica realizada, se estableció que:

- ❖ Uno de los problemas que existen en los materiales semiconductores es la distancia entre sus bandas de energía, que resulta en poca eficiencia en la generación del par hueco-electrón necesario para que los procesos fotoinducidos se lleven a cabo, y que además puede propiciar la recombinación, mermando el desarrollo de la oxidación y/o reducción al final de dichos procesos.
- ❖ Estudios recientes han basado sus objetivos en encontrar soluciones que disminuyan el efecto de recombinación y al mismo tiempo mejorar la recolección de cargas, por lo que se ha trabajado con materiales heteroestructurados que logran conferir al “nuevo material” características de cada uno de sus componentes, resultando en la mejora de las propiedades.

- ❖ En vista de esto, este proyecto plantea el desarrollo de heteroestructuras basadas en hematita y dióxido de titanio, a través de métodos de síntesis simples, novedosos y económicos, spin-coating y radiación por microondas, con la finalidad de aprovechar sus propiedades estructurales y ópticas, para favorecer la absorción de la luz, la recolección eficiente de cargas, una excelente generación de fotocorriente y una eficiente degradación fotocatalítica de un contaminante.

1.9. Hipótesis

La incorporación controlada de semiconductores en el desarrollo de materiales heteroestructurados basados en TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, evaluados en medio acuoso bajo irradiación, promoverá cambios en la morfología, cristalinidad, tamaño de partícula, etc., con lo cual favorecerá el proceso de absorción de luz, el transporte de cargas y se reducirá la recombinación. De igual manera, logrará incrementar el funcionamiento fotocatalítico en la degradación de acetaminofén, así como la generación de fotocorriente en el proceso fotoelectroquímico como medida de la producción de hidrógeno.

1.10. Objetivo general

Desarrollar materiales heteroestructurados de base TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para ser evaluados en medio acuoso bajo irradiación en forma de películas y de polvos, a través de métodos de síntesis simples, para su uso respectivo como fotoánodos en el proceso de ruptura fotoelectroquímica del agua y como fotocatalizadores en la degradación fotocatalítica de acetaminofén.

1.10.1. Objetivos específicos

- ❖ Obtener películas delgadas de Fe_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-X}$ ($X = \text{Cu}, \text{Bi}, \text{Co}$) mediante el método de sol-gel spin-coating.
- ❖ Desarrollar una heteroestructura funcional de Fe_2O_3 y TiO_2 en polvo, optimizando las relaciones en peso con mejor eficiencia, por microondas.
- ❖ Determinar las propiedades fisicoquímicas de los materiales, por medio de la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica.
- ❖ Evaluar la fotoactividad de los materiales en la generación de hidrógeno bajo luz visible, empleando los electrodos preparados como fotoánodos en una celda fotoelectroquímica.
- ❖ Evaluar las propiedades fotocatalíticas de los polvos sintetizados, en la reacción de degradación del fármaco acetaminofén.
- ❖ Evaluar la estabilidad y reciclabilidad mediante pruebas de ciclos sucesivos de degradación para los polvos y estudiar las especies oxidantes.
- ❖ Establecer los mecanismos de acción que se siguen en las heteroestructuras, tanto en películas como en los polvos.

CAPÍTULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente capítulo se enfoca en la descripción de cada una de las etapas experimentales: la preparación de las soluciones precursoras para la síntesis de los materiales y el acoplamiento en el desarrollo de las heteroestructuras, las técnicas utilizadas para la caracterización de sus propiedades, además de las consideraciones para las pruebas fotoelectroquímicas y fotocatalíticas a las que se sometieron dichos materiales. El esquema general de la experimentación realizada se muestra en la figura 2.1.

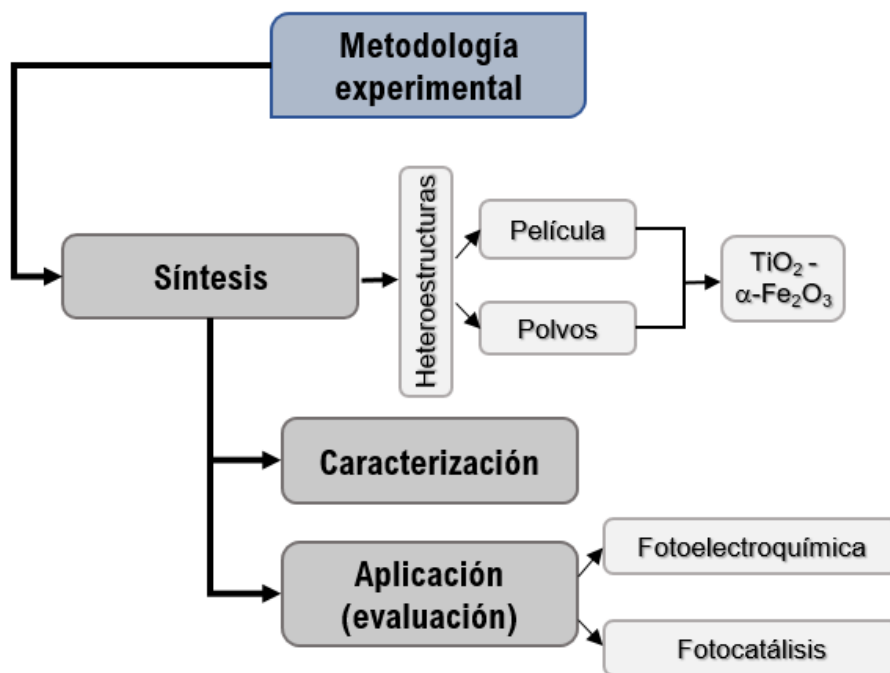


Figura 2.1. Diagrama general de la metodología experimental desarrollada.

2.1. Preparación del sustrato y soluciones

Como sustratos se utilizaron vidrios de ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$) de 2x1 cm, con una resistividad de 10 ohm/sq. En los cuales, para eliminar cualquier residuo de impurezas, se realizó un tratamiento de limpieza mediante lavados con acetona, isopropanol y agua destilada, de manera intercalada por 15 minutos cada uno en un baño de ultrasonido.

Para la síntesis de los diferentes materiales de interés se prepararon soluciones precursoras a base de TiO_2 y Fe_2O_3 . En el caso de la primera, la cual fue dopada con metales de transición, se mezclaron 10 mL de etanol absoluto con 3 mL de dietanolamina, añadiéndose después con base a cálculos obtenidos en porcentaje molar (0.05, 0.1 y 0.2%) de relación estequiométrica, 3 mL en conjunto de butóxido de titanio (97%, Sigma Aldrich) y la sal correspondiente con el metal a dopar ($X = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Bi}$): $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich). Se agitó por 10 minutos y se agregaron 10 mL más de etanol, agitándose durante otra hora. La solución obtenida se dejó reposar durante 24 horas antes de usarse.

La solución precursora de Fe_2O_3 se elaboró con acetilacetonato de hierro (99%, Sigma Aldrich) a 0.5 M, adicionando en relación volumen 36:1:1 de isopropanol, etilenglicol y ácido clorhídrico, respectivamente; se agitó hasta homogeneizar completamente. Cabe mencionar que con la cantidad obtenida de las soluciones y la que es utilizada para cada capa, es suficiente para depositar aproximadamente 100 capas de cada una de ellas.

2.2. Síntesis de los materiales en películas

La formación de películas a base de semiconductores para la generación de energía es uno de los procesos más innovadores y de gran interés en las últimas décadas. Se han desarrollado varios métodos y técnicas que permiten jugar con grosores, arreglos y morfologías, buscando conjuntar la simplicidad con la eficiencia.

La técnica de spin-coating es un método que destaca por su baja complejidad, su bajo costo económico y el grosor de las películas que genera, clasificándolas como películas delgadas, debido a que se logran obtener espesores menores a 300 nm [1]. Sin embargo, la mayor demanda de las películas obtenidas por esta técnica se relaciona con los campos de la óptica y la electrónica, por lo que su aplicación en la generación de energías representa un área de oportunidad muy valiosa.

El fundamento del spin-coating radica en la fuerza centrífuga que actúa sobre el líquido al estar girando (Figura 2.2). Dicho fenómeno físico es el causante de la homogeneidad de la superficie y espesor de las películas. Así pues, se sabe que, a mayor velocidad de giro, mayor fuerza centrífuga, y consecuentemente, menor espesor [2].

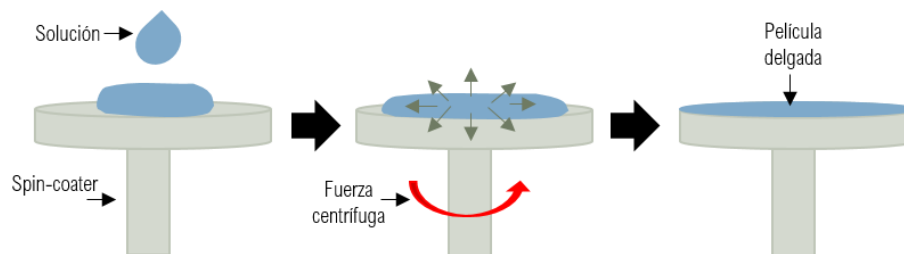


Figura 2.2. Esquema del depósito de películas delgadas por el método de spin-coating.

Para la obtención de las películas se realizó el depósito de los materiales, implementando el método de spin-coating. En primera instancia, se cubrió la mitad de la superficie del sustrato con cinta adhesiva, dejando un área activa de 1 cm². Posteriormente se colocó sobre el rotor del equipo, aplicando vacío para evitar colisiones al momento de la rotación. Se colocó un exceso de la solución precursora de α -Fe₂O₃ sobre el sustrato, se cerró la tapa, aplicándose enseguida una velocidad de giro de 2800 rpm por 20 segundos en el spin-coater.

Se retiró el sustrato del equipo y se le aplicó un tratamiento térmico de secado en una parrilla de calentamiento a 100°C por 10 minutos. Después se sometió a calcinación por 3 horas a 500°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

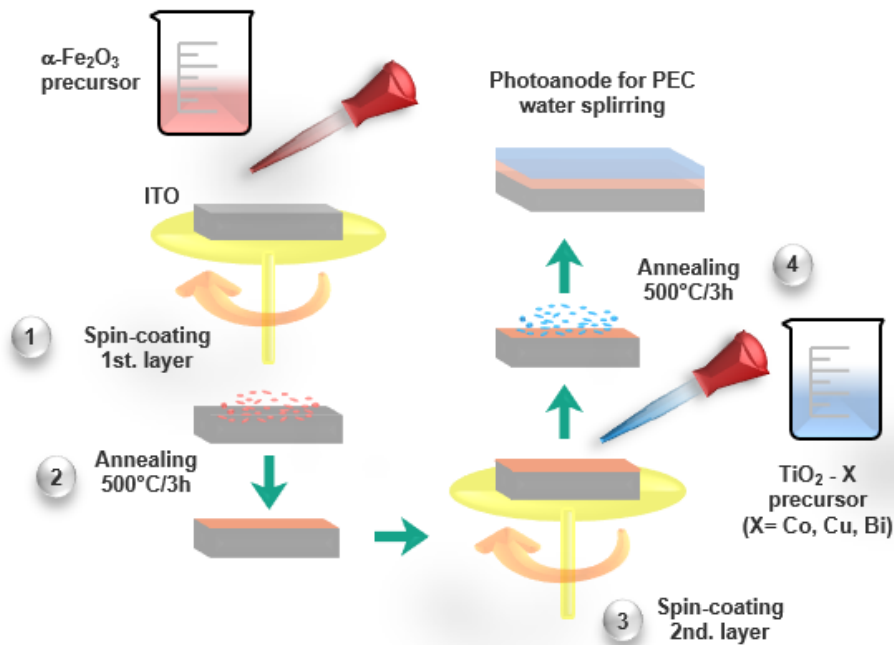


Figura 2.3. Diagrama esquemático de la metodología seguida para la formación de las heteroestructuras de α -Fe₂O₃/TiO₂:X (X=Co, Cu, Bi).

Para la formación de las heteroestructuras, se repitió el procedimiento, sin embargo, el depósito se aplicó a los sustratos con la película (capa) de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ya calcinada. Por lo tanto, la segunda capa consistió en el depósito y posterior tratamiento de calcinación, TiO_2 puro o dopado con Co, Cu y Bi (Figura 2.3).

2.3. Síntesis de los materiales en polvo

Existen diversas maneras de obtener materiales para fotocatalisis, sin embargo, la selección de los métodos es en base a las propiedades que se buscan en los materiales.

2.3.1. Radiación por microondas

Para el desarrollo de la parte fotocatalítica de esta investigación se eligió el método de radiación por microondas. El fundamento de este método se basa en la manera en que lleva a cabo el calentamiento, siendo atribuido a su campo eléctrico alterno, lo que provoca que las especies polares rápidamente traten de alinearse al campo, ocasionando resistencia al movimiento y vibraciones de las moléculas o iones. Lo anterior genera calor, el cual propicia el rompimiento de los enlaces y las reacciones consecuentes, debido a que las ondas con las que trabaja no son suficientemente fuertes [3].

Las ventajas que hacen atractivo a este método son: la minimización del tiempo de síntesis y por consiguiente el ahorro de energía, incrementa el rendimiento del proceso, es reproducible y económico. Los beneficios que aporta a los materiales se relacionan con la no modificación de la morfología, y la estructura cristalina no se afectaría tan fácilmente.

Otro factor importante en la selección de la radiación por microondas como método de obtención es su reciente incorporación en la síntesis de materiales y de nanopartículas, ya que su uso era exclusivamente en el área de la química orgánica [4].

2.3.1.1. Obtención de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Para obtener la heteroestructura de dióxido de titanio y hematita, se utilizará el método de radiación de por microondas. El proceso de elaboración se describe a continuación, se inició con la síntesis del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ seguida de la obtención *in situ* de la heteroestructura con TiO_2 (Figura 2.4).

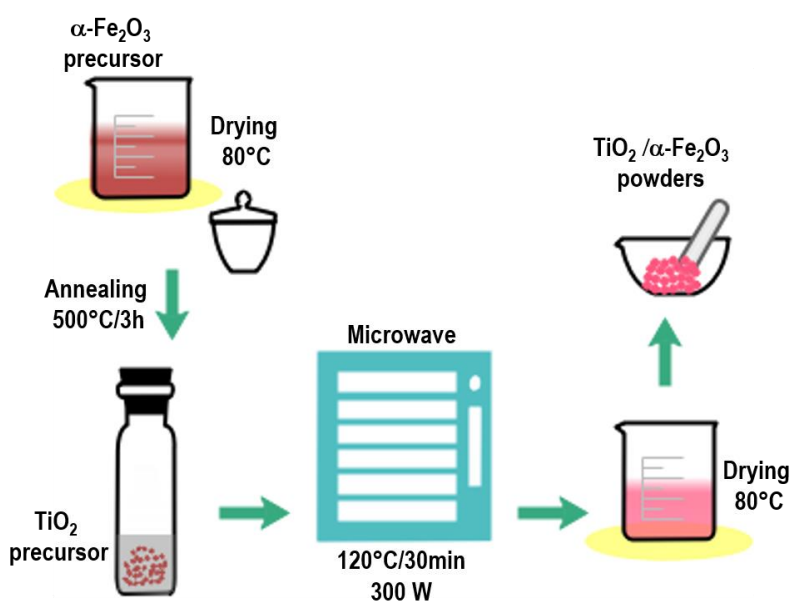


Figura 2.4. Representación de la síntesis por microondas de la heteroestructura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

La solución precursora de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, preparada como se explica con anterioridad en el apartado 2.1, pasó a un reactor de teflón, propio del tratamiento por microondas al que se sometió. Las condiciones que se siguieron para tal

tratamiento son: potencia de 300 W para alcanzar una temperatura de 120°C durante 30 minutos. Terminada esa etapa, se decantó el líquido obtenido y se colocó en un vaso de precipitado sobre una plancha de calentamiento a 80°C para evaporar los solventes. Se recuperó el polvo y se homogeneizó, moliendo en un mortero de ágata. Para corroborar la presencia de la fase buscada, se realizó un tratamiento térmico en hornos de calcinación a 500°C por 3 horas, con una rampa de calentamiento de 3°C/min, finalizando nuevamente con la recuperación y molienda del polvo recuperado.

La heteroestructura se obtuvo *in situ*, preparando una solución precursora de TiO₂, a la cual se le añadieron diferentes relaciones de porcentaje en peso del polvo de hematita previamente obtenido. Se mezclaron 5 mL de isopropóxido de titanio con 10 mL de alcohol etílico manteniendo en agitación durante 15 minutos. Enseguida se añadieron lentamente 25 mL de agua destilada sin detener la agitación. Con base al cálculo de la relación de 1, 5 y 10% en peso, se pesó y agregó α -Fe₂O₃.

Posteriormente, la mezcla se pasó a un reactor de teflón, siguiéndose el mismo procedimiento y condiciones para el tratamiento por microondas, así como para la posterior recuperación del polvo. Omitiendo la etapa de calcinación, debido a que esta metodología permite la obtención de la fase anatasa.

2.4. Caracterización de los materiales

Para la caracterización de los materiales se seleccionaron algunas técnicas, las cuales se utilizaron de acuerdo con la información requerida e interés en las

propiedades físicas y químicas de los fotocatalizadores preparados. Las técnicas se clasificaron en función de la información que proporcionan.

2.4.1. Análisis estructural

2.4.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X puede proporcionar datos relevantes tanto cualitativos como cuantitativos empleándose para identificar sustancias y sus fases cristalinas en muestras sólidas.

El procedimiento se fundamenta en la relación existente entre las intensidades de los picos de difracción de una fase en específico con su propia abundancia en una mezcla y, la intensidad con la que difractan proporciona información promedio del volumen irradiado, lo cual, además, depende de las disposiciones geométricas y las propiedades físicas de dicha muestra.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas transversales producidos cuando un haz de electrones choca y se difractan al atravesar la muestra. Según la ley de Bragg, cuando un haz de rayos X incide en cierto ángulo θ en una estructura, se requiere que la diferencia de distancia recorrida entre éste y las ondas reflejadas sea proporcional a la longitud de onda del primero. Lo anterior se puede expresar con la ecuación 2.1:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

d es la distancia interplanar,

n representa el orden de difracción y,
 λ la longitud de onda de la fuente de rayos X.

El análisis de rayos X de las películas y polvos sintetizados se realizó en un difractómetro de rayos X Bunker D8 Advanced, con radiación Cu $k\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec.

Las muestras se colocaron en un portamuestra de acrílico y las mediciones se registraron en un intervalo de 2θ comprendido de 10° a 70° , con un tamaño de paso de 0.022° . Posteriormente, se llevó a cabo la identificación de las fases de los fotocatalizadores haciendo uso de la base de datos JCPDS [5,6].

2.4.1.2. Espectroscopía Raman

Como complemento del análisis estructural se utilizó la espectroscopía Raman para identificar y/o corroborar las fases que presentan los materiales en función del número, intensidad y posición de las bandas en los espectros. De igual manera, permite conocer los modos vibracionales de los materiales, los cuales dependen del tipo de enlace químico formado.

Esta técnica tiene como fundamento teórico la interacción que ocurre entre el fotón (radiación incidente) y la molécula que resulta excitada. Según el punto en el que termine dicha molécula puede ocurrir que, a) se libere energía igual a la absorbida (dispersión Rayleigh), volviendo al estado energético original o, b) que acabe en un estado energético diferente, donde la energía liberada será distinta, generalmente menor a la absorbida, conocida como dispersión Stokes,

disminuyendo la frecuencia de la radiación y aumentando la longitud de onda, en caso contrario, se denomina dispersión anti-Stokes.

En el desarrollo de este trabajo de investigación los espectros Raman se obtuvieron en un microscopio Raman XRD de Thermo Scientific ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas (Posgrado FCQ-UANL), medidos a temperatura ambiente en el intervalo de 0 a 1000 cm^{-1} , usando un láser de diodo de 785 nm de potencia (excitado con 10.8 mW), con un detector de dispositivo de carga acoplado.

2.4.2. Análisis morfológico

2.4.2.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La caracterización de la morfología, tamaño de partícula y distribución superficial de los componentes de la muestra, se realizará mediante la técnica de Microscopía electrónica de Barrido, debido a que ésta presenta buena resolución, profundidad, microanálisis y permite establecer la composición elemental de los materiales.

De manera general se fundamenta en la interacción de un haz con la muestra, la cual se presenta después de que los electrones son colectados por los detectores y se produce una señal eléctrica, se sincroniza un escaneo de la superficie y se produce una imagen de la muestra [3,6,7].

Para fines de este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM-6490 LV, equipado además con un detector de energía

dispersa, indispensable para determinar la composición elemental por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

El estudio se realizó soportando el material sobre una cinta conductora en un portamuestra metálico, se procedió a recubrirlas con oro-paladio (Au-Pd) para mejorar la conductividad de las muestras y se introdujeron en el equipo a vacío. Se lograron conseguir micrografías a distintas magnificaciones, corroborando a su vez, por EDS, la composición química de los materiales.

2.4.2.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

Con interés en complementar el estudio morfológico de los fotocatalizadores, se realizaron estudios para identificar claramente las morfologías obtenidas y las características cristalinas de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, implementando la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

El fundamento de la técnica es muy similar al microscopio electrónico de barrido, variando el tipo de electrones detectados para la generación de las imágenes. En el caso de SEM son electrones reflejados, mientras que TEM utiliza electrones transmitidos que logran penetrar la muestra, de tal manera que generan detalles de aumento de hasta 1000000X e información sobre la estructura interna y estado de tensión de los materiales.

Para obtener las micrografías de los materiales por esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución FEI TITAN G2 80-300 ubicado en el Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT).

Las muestras se diluyeron en isopropanol y mediante baño de ultrasonido se dispersaron; se colocó una gota de muestra en una rejilla de cobre, dejando secar el solvente para posteriormente realizar el análisis en el equipo, aplicando un voltaje de 300 kv. Dicho análisis, realizado en campo claro y en ángulo alto de campo oscuro, permitió obtener imágenes de la morfología más definida, planos cristalinos, espacios atómicos y distancias interplanares.

2.4.3. Análisis de las propiedades optoeléctricas

2.4.3.1. Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-vis)

La identificación de las propiedades ópticas del material se llevó a cabo mediante Espectroscopía de ultravioleta visible, la cual permitió obtener el espectro de absorción en regiones específicas de longitudes de onda y el valor de banda de energía prohibida de cada material.

Se fundamenta en la transferencia de energía de un fotón a un electrón, provocando transiciones electrónicas que pueden cuantificarse para determinar los niveles de absorción y poder comparar el espectro con variedad de especies. Es decir, determina la cantidad de radiación que puede absorber o transmitir el material según la cantidad en la que éste se encuentre [2,7].

En este estudio los espectros de absorción de los materiales se consiguieron mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 de Agilent Technologies, utilizando aditamentos específicos tanto para sólidos como para películas. Se colocó el material en un portamuestra cilíndrico con fondo de vidrio de sílice, permitiendo la interacción con el haz.

El análisis de las muestras se realizó en modo absorbancia en un intervalo de 200 a 800 nm. De los espectros obtenidos se determinaron las transiciones más definidas, las longitudes de onda de mayor absorbancia y de éstas el valor de banda de energía prohibida (E_g) con ayuda de la expresión 2.2, extrapolando su pendiente hasta la intersección con el eje de la longitud de onda [8].

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

E_g es la energía prohibida,

h la constante de Planck [6.63×10^{-34} J-s],

c la velocidad de la luz [3×10^8 m/s²] y,

λ la longitud de onda que absorbe el fotocatalizador.

2.4.3.2. Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Otra técnica basada en principios optoelectrónicos que se utilizó fue la Espectroscopía de fotoluminiscencia, la cual estudia la emisión de los materiales como parte de las diversas vías de recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados, en función de la concentración de dichos portadores de carga.

Es la radiación que resulta de la excitación por la absorción de fotones, los pares hueco-electrón se relajan y se difunden, mientras que se disocian a través de recombinaciones radiativas y no radiativas [9].

En este proyecto de investigación los espectros de emisión de fotoluminiscencia se obtuvieron mediante un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse de Agilent Technologies. Las muestras se colocaron en una celda-

portamuestra y se aplicó una longitud de onda de excitación de 325 nm, midiéndose en un rango de 350-700 nm .

2.4.4. Análisis superficiales

2.4.4.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Con el objetivo de analizar las características superficiales y cambios ocurridos en ellas, destacando el estado químico, la composición superficial y la microestructura de cada una de las muestras de los fotocatalizadores obtenidos, se utilizó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

El fundamento del método de caracterización radica en la distribución de energía de los electrones superficiales emitidos desde el material. Los fotones de la fuente de rayos X transfieren su energía a los electrones de niveles más internos del átomo, los cuales tienden a emitirse fuera de éste. Tal fotoexcitación detectada en un intervalo de energías, permite establecer la distribución de electrones, generándose el espectro de emisión fotoelectrónica.

Para obtener los espectros correspondientes a esta técnica, se empleó un espectrómetro XPS-Auger Perkin Elmer PHY 560 con una fuente monocromática de emisión de rayos X, Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.7$ eV), que opera con 250 W, ubicado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME-UANL).

El análisis se realizó a una energía de paso de 0 eV a 1000 eV. La calibración empleada fue el pico C1s (284.6 eV), debido a que tal elemento aparece en las muestras, las cuales lo absorben en forma de hidrocarburos del ambiente. Se realizaron deconvoluciones a las curvas obtenidas con ayuda del

programa Origin, seleccionando los mejores ajustes para los picos detectados de cada uno de los componentes, estableciendo mediante una comparación bibliográfica los estados de oxidación y su ubicación en el espectro.

2.4.4.2. Fisisorción de nitrógeno (método BET)

Para completar el análisis de la superficie de los materiales, se empleó la fisisorción de nitrógeno (adsorción-desorción) mediante la técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller), la cual permite determinar los datos de área superficial y de la estructura porosa de los fotocatalizadores. En el caso de la primera, se puede conocer el área de contacto entre el semiconductor y el medio, que es el espacio donde se llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas; en cuanto a la segunda, establece información el tipo, volumen y tamaño de poro.

La técnica de fisisorción de nitrógeno se basa en el proceso adsorción-desorción física, midiendo la cantidad de nitrógeno molecular retenido por el fotocatalizador mientras se aplican presiones diferentes. La manera de representar dicho comportamiento es a través de las isothermas de adsorción. Existe una clasificación donde se enlistan seis tipos de isothermas y su descripción correspondiente (Tabla 1 y Figura 2.5).

El análisis de área superficial de los fotocatalizadores obtenidos se desarrolló utilizando un equipo analizador JAPAN BELLSORP mini II, colocando las muestras en celdas de 9 mm a 77 K, sometidas a desgasificación por 3 h a 70°C. Además, mediante las isothermas de adsorción (Tabla 1 y Figura 2.5) fue posible establecer las características del poro.

Tabla 1.1. Clasificación de las isotermas de adsorción [10].

Tipo de isoterma	Descripción de los materiales
I	Microporosos, extremadamente porosos
II	Macroporosos con una energía de adsorción alta
III	Macroporosos o no porosos
IV	Mesoporosos con alta energía de adsorción
V	Porosos con baja energía de adsorción
VI	Sólidos no porosos uniformes (poco frecuente)

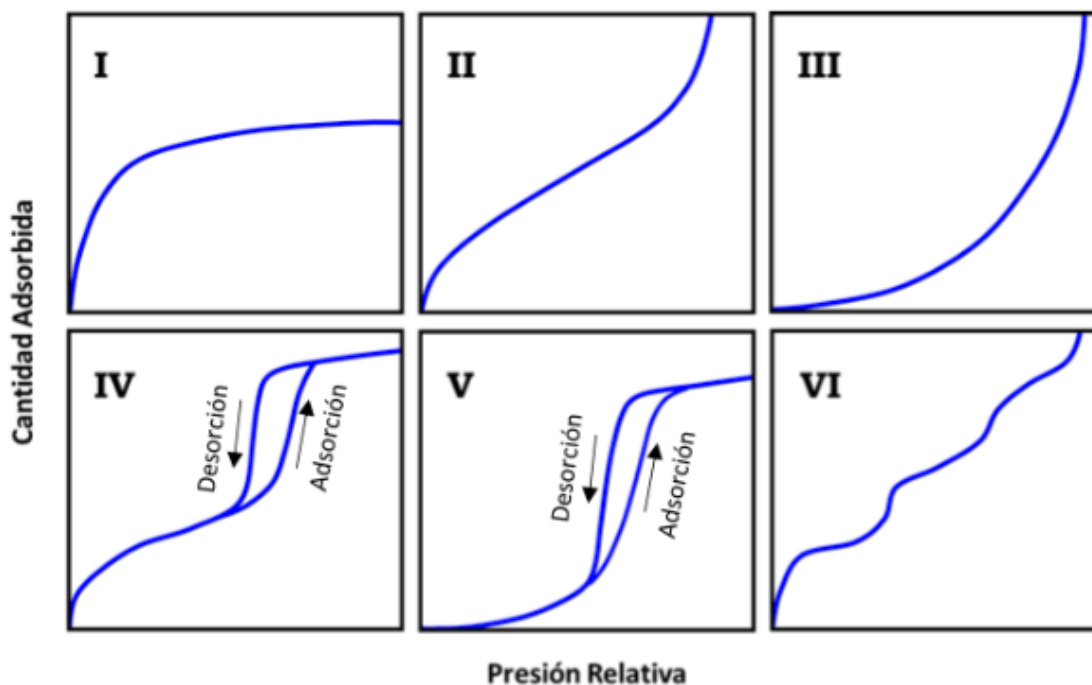


Figura 2.5. Representación de los seis tipos de isotermas de adsorción [11].

2.5. Evaluación fotoelectroquímica

El estudio del comportamiento de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$, en el rompimiento de la molécula de agua, fue desarrollado mediante procesos fotoelectroquímicos que involucran la producción de energía eléctrica por efecto de las reacciones químicas que ocurren en los materiales.

2.5.1. Preparación de los materiales y equipo

Las películas de hematita y dióxido de titanio dopado depositadas sobre ITO, previamente lavado (ver sección 2.1), se transformaron en electrodos (Figura 2.6), utilizando pasta de plata y cable de cobre.

Considerando que la mitad de la superficie del sustrato no tenía ningún depósito, fue en ésta donde se colocó una pequeña cantidad de pasta de plata y sobre ella se presionó el alambre de cobre hasta quedar adherido. Enseguida, se cubrió dicha mitad del sustrato con pegamento termofusible para evitar interferencia de la parte conductora en las mediciones. Con ayuda de un multímetro, se comprobó la conductividad de los electrodos, colocando cada una de las terminales en los extremos del electrodo.

Otro componente primordial que conforma el sistema electroquímico es la disolución acuosa a base de iones conductores en la que se lleva a cabo la transferencia de portadores de carga, denominada electrolito. Para la realización de las pruebas de esta investigación, se seleccionó una solución electrolítica 0.1 M de NaOH, con un pH= 13, tras considerar evidencia que, para el tipo de sustrato utilizado, una solución básica favorece la transferencia de electrones.

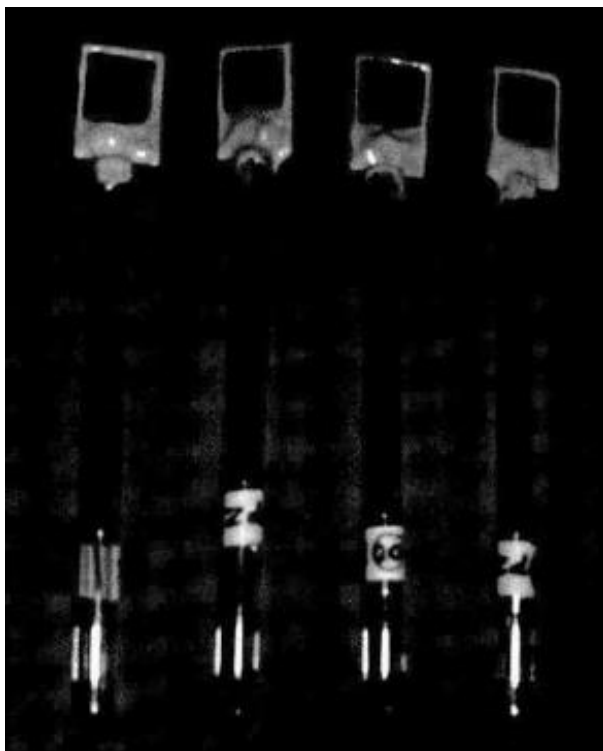


Figura 2.6. Electrodo de las películas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ para las pruebas fotoelectroquímicas.

Para realizar los estudios electroquímicos, ambos componentes (electrolito y electrodo) están contenidos en una celda de cuarzo, denominada *celda electroquímica de tres electrodos* (Figura 2.7). Como su nombre lo dice, consta de tres electrodos, los cuales son:

- Electrodo de trabajo (WE), es el propio de la investigación, películas de hematita y $\text{TiO}_2\text{:X}$, depositadas sobre ITO. Su función es de fotoánodo, es decir, en el ocurre la oxidación.
- Electrodo de referencia (RE), es aquel del que se conoce su comportamiento y composición, ideal para establecer una comparación más precisa. En este caso se utilizó el electrodo de Ag/AgCl 3 M.

- Contraelectrodo (CE), es el encargado de cerrar el circuito del sistema. Se empleó un alambre de platino (Pt) que fungió como cátodo, llevándose en él la reducción.

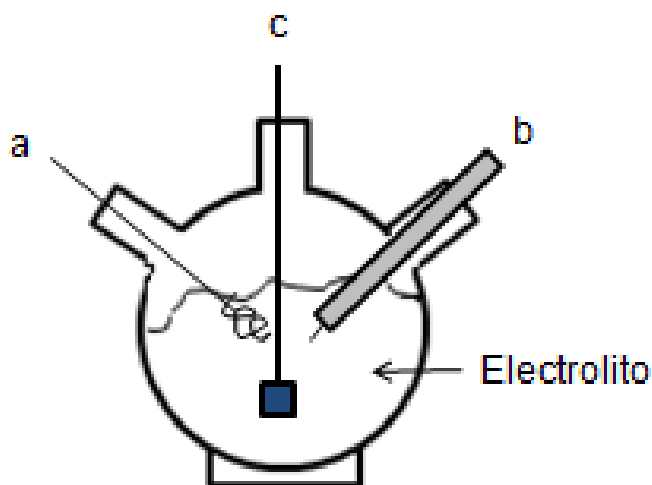


Figura 2.7. Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos: a) contraelectrodo, b) electrodo de referencia, y c) electrodo de trabajo.

Cuando todos los componentes dentro de la celda estuvieron acoplados, se burbujeó gas de nitrógeno durante 10 minutos, buscando evacuar el oxígeno presente que pudiera interferir en las mediciones. Transcurrido ese tiempo, se montó la celda dentro de una caja diseñada para mantener la oscuridad durante las pruebas, y se conectaron los electrodos a un Potenciostato-Galvanostato Metrohm Autolab, que tiene la función de aplicar potencial al electrodo de trabajo en términos del electrodo de referencia.

Teniendo en cuenta lo anterior y con el objetivo de homogeneizar la información, se siguió la recomendación de convertir los potenciales obtenidos con el electrodo de referencia (Ag/AgCl) a potenciales de electrodo normal de hidrógeno (NHE), utilizando la ecuación 2.3 (de Nernst) [12]:

$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0.059 * pH \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

E_{NHE} potencial al que se desea convertir,

$E_{Ag/AgCl}$ potencial obtenido en las mediciones,

$E_{Ag/AgCl}^0$ potencial estándar de Ag/AgCl a 25°C [0.1976 V],

pH valor de pH del electrolito [pH=13].

Finalmente, al tratarse de pruebas fotoelectroquímicas, se aplicaron técnicas que requirieron una fuente de luz, para las cuales se utilizó un simulador solar Orielsol1A Instruments, equipado con una lámpara de Xenón de 450 W. Además, mediante el programa informático NOVA, es posible controlar y almacenar los datos en un equipo de cómputo.

2.5.2. Técnicas electroquímicas

Con la instalación completa de la celda y sus componentes, se pudo iniciar con el desarrollo de las pruebas para analizar el comportamiento de las heteroestructuras en el proceso de oxidación del agua. Las técnicas electroquímicas aplicadas a los electrodos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ fueron: voltamperometría cíclica y lineal, potencial de circuito abierto, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia.

2.5.2.1. Voltamperometría

La técnica de voltamperometría incluye dos métodos de medición, los cuales reportan la dependencia de la corriente sobre un intervalo de potencial aplicado. Los picos obtenidos en los voltamperogramas dan información cualitativa y cuantitativa, la naturaleza del material y su concentración, respectivamente.

Como se planteó con anterioridad, se aplicaron dos métodos analíticos de voltamperometría, cíclica y lineal. Con la voltamperometría cíclica fue posible aplicar potenciales tanto en la dirección anódica como catódica, para identificar los procesos de oxidación y reducción. Las mediciones se realizaron a potenciales de 0.5 a 1.9 V_{NHE} con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , incluyendo ciclos completos en luz y oscuridad. Por otro lado, la voltamperometría lineal se realizó intercalando luz y oscuridad cada 5 segundos, con un barrido a potenciales de oxidación de 0.9 a 1.9 V_{NHE} .

2.5.2.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica que, al igual que la voltamperometría lineal presenta resultados transitorios de corriente, pero con respecto al tiempo, aplicando un potencial fijo. También, de acuerdo con la fotorrespuesta en corriente generada, permite identificar la estabilidad de los materiales. Las mediciones por esta técnica se llevaron a cabo a un potencial de 1.4 V_{NHE} con intervalos de luz y oscuridad cada 30 segundos.

2.5.2.3. Espectroscopía de Impedancia

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se define como el cociente entre un potencial aplicado y la intensidad de corriente medida. Entre la información que es posible obtener de la técnica se encuentran, las propiedades de la interfase material-electrolito y la consecuente resistencia a la transferencia de cargas.

La EIS engloba varios métodos analíticos que permiten obtener la información antes descrita, sin embargo, para fines de este trabajo de investigación, se seleccionó como medio de respuesta las gráficas de Nyquist. Dichas mediciones se realizaron a un potencial de 1.23 V_{NHE} (potencial de oxidación del agua), exponiendo los electrodos a la luz de la lámpara.

2.5.2.4. Mott Schottky

Los gráficos de Mott Schottky son resultado de la medición de la impedancia en función de un potencial aplicado, se dice entonces, que es una técnica relacionada con la EIS. Con dichas gráficas obtenidas por esta técnica, es posible establecer el valor del potencial de *flat-band* (V_{fb}), es decir, el potencial en el que la banda de valencia o de conducción se estabiliza. Para ello se traza una pendiente a la curva, siendo el V_{fb} aquel donde corta el eje de las abscisas (eje x). De igual manera, dicha pendiente también permite determinar el tipo de semiconductor de los materiales:

- Si es positiva, es un semiconductor tipo **n**, y se dice que favorece la transferencia de electrones;
- Si es negativa, es un semiconductor tipo **p**, y se dice que favorece la conducción de los huecos.

Otro de los datos importantes que pueden obtenerse con esta técnica, es la densidad de donadores de carga (N_D), los cuales permiten establecer los portadores disponibles para mejorar el desempeño fotoelectroquímico. Así que,

conociendo los valores de capacitancia y del potencial de banda se utiliza la ecuación 2.4 [13]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left[E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right] \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde

C es la capacitancia,

ϵ la constante dieléctrica del semiconductor,

ϵ_0 la permitividad del vacío [8.85×10^{-12} F/m],

E el potencial aplicado,

e la carga del electrón,

T es la temperatura absoluta,

k la constante de Boltzmann [8.62×10^{-5} eV K⁻¹].

Las mediciones por esta técnica se realizaron en un intervalo de potenciales de 0.5 a 1.9 V_{NHE} con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹, a una frecuencia de 100 Hz.

2.5.3. Prueba de eficiencia (*scavengers*)

Las pruebas de scavengers se utilizan para establecer la eficiencia máxima de los materiales, otorgándoles las condiciones favorables necesarias, mediante la inclusión de otra sustancia.

En el caso de las pruebas fotoelectroquímicas se presenta el problema de la recombinación de los materiales, lo que impide un mejor desempeño. Para ello se planteó la eliminación de tal proceso, añadiendo peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

como secuestrador de los huecos, impidiendo que los electrones se recombinen y permitiendo mayor disponibilidad para seguir participando en las reacciones.

Las mediciones por este método se realizaron en la misma celda de tres electrodos, se modificó la composición del electrolito 0.1 M de NaOH, mezclándolo con H₂O₂ a 0.3 M. La técnica empleada fue la voltamperometría, con la intención de establecer la comparación de fotocorriente generada, realizando un barrido a potenciales de 1 a 1.8 V_{NHE} con irradiación de luz. Finalmente, para calcular la eficiencia de separación de carga en la superficie se utilizó la ecuación 2.5 [12]:

$$\eta_{sep} = j_{H_2O} + j_{H_2O_2} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde:

η_{sep} eficiencia de separación de carga,

j_{H_2O} fotocorriente generada en NaOH 0.1M,

$j_{H_2O_2}$ fotocorriente generada en NaOH 0.1M + H₂O₂ 0.3M.

2.6. Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de la heteroestructura formada por el óxido de hierro, hematita y por el dióxido de titanio en fase anatasa, se estableció mediante la degradación de acetaminofén (ACE) como modelo de contaminante emergente.

Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico tipo *batch* de borosilicato con volumen aproximado de 100 mL. En la parte superior incluye una tapa de plástico dotada con un orificio, en el cual se coloca un tubo de ensayo transparente donde se introduce la lámpara de Xenón, de tal manera que ésta se encuentre protegida del contacto con el líquido,

pero que no se impida el paso de radiación de luz hacia la solución. Además, el equipo cuenta con un mecanismo para enfriamiento en forma de una cubierta, donde se conecta a un flujo de recirculación de agua a temperaturas bajas (Figura 2.8).

La descripción detallada de la metodología seguida en el desarrollo de las pruebas fotocatalíticas, tiene como primera instancia la selección de tres cantidades diferentes de fotocatalizador heteroestructurado $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, tomando 50, 100 y 200 mg para los experimentos. Dicha cantidad se agregó a un vaso de precipitado, en conjunto con una solución preparada de 100 mL de acetaminofén, a una concentración de 15 ppm, colocándose en un baño de ultrasonido para dispersar el fotocatalizador en la solución; tras lo anterior, la dispersión se pasó al reactor fotocatalítico, colocándose, además, un agitador magnético.

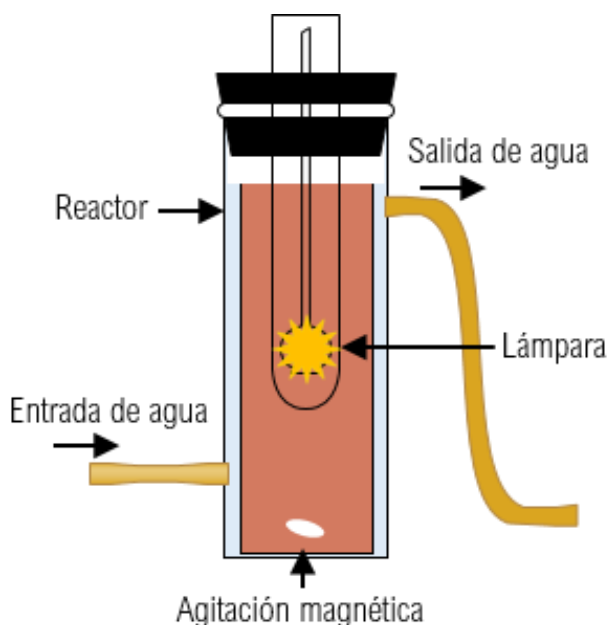


Figura 2.8. Diseño esquemático del reactor usado en las pruebas fotocatalíticas.

Se acopló el reactor sobre una parrilla de agitación, dentro de una caja diseñada para tales pruebas; enseguida se conectó al mecanismo de recirculación de agua, se colocó la tapa al reactor y la lámpara de Xenón de 35 W, necesaria para la irradiación de luz. Así pues, con la instalación concluida, se encendió la agitación de la parrilla y el reactor se dejó en ausencia de luz durante una hora para favorecer el equilibrio de adsorción-desorción.

Pasado ese tiempo, con ayuda de una pipeta se tomó una muestra de la solución, colocándola en tubos de ensayo para su posterior análisis, y se continuó con el encendido de la lámpara. En la primera hora de reacción con irradiación de luz, se tomaron alícuotas en periodos de 20 minutos, mientras que durante las siguientes dos horas se tomaron cada 30 minutos. Dichas alícuotas muestreadas se centrifugaron a 3500 rpm durante dos periodos de 10 minutos, con la intención de separar el fotocatalizador de la fase líquida.

Finalmente, el sobrenadante se analizó mediante espectroscopía de UV-vis en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35, a 254 nm de longitud de absorberancia máxima, la cual es característica del acetaminofén, en un intervalo de medición de 400 a 200 nm.

En base con los resultados obtenidos y buscando entender el funcionamiento de las heteroestructuras, se realizó el siguiente conjunto de pruebas complementarias, que permitieron relacionar los conceptos y establecer la explicación correspondiente al proceso fotocatalítico de degradación y el comportamiento de cada una de sus partes.

2.6.1. Pruebas de reproducibilidad

El estudio de reproducibilidad o de estabilidad, consiste en realizar una serie de pruebas, denominadas también ciclos, a un mismo material, bajo las mismas condiciones, específicamente aquellas descritas en el apartado anterior 2.6.

El objetivo de la técnica es determinar qué tan estable (de ahí el nombre del estudio), es el material analizado, es decir, permite establecer si su eficiencia en el proceso fotocatalítico de degradación no se alteró con cada uno de los ciclos. Lo anterior puede indicar si el material mantiene las propiedades fisicoquímicas que promueven la actividad fotocatalítica, o si las pierde debido a fenómeno de fotocorrosión.

El material seleccionado fue el $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que presentó el mayor porcentaje de degradación de la molécula de acetaminofén. Se aplicaron tres ciclos consecutivos, recuperando, lavando y pesando el material al final de cada prueba, para utilizarlo nuevamente y para conocer la posible pérdida en peso.

2.6.2. Determinación del grado de mineralización mediante el análisis de Carbono Orgánico Total (TOC)

La mineralización se relaciona con la descomposición de las moléculas orgánicas contaminantes hasta dióxido de carbono, principalmente. El análisis TOC, permite cuantificar el carbono presente en una muestra después de una reacción fotocatalítica.

Para realizar esta prueba, se utilizó el equipo Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer, considerando las siguientes condiciones de operación: flujo de entrada de aire de 150 mL/min y presión interna de 200 kPa.

Se midió un volumen aproximado de 7 mL de las alícuotas tomadas al tiempo 0 y a los 180 minutos, de una prueba de degradación. En dicha prueba fotocatalítica se evaluó también el mejor fotocatalizador, $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y se siguió la metodología del apartado 2.6, con la diferencia que se utilizó una concentración más elevada de acetaminofén, de 50 mg/L, en busca de disminuir el error de medición del equipo.

2.6.3. Pruebas de secuestradores de especies (*scavengers*)

Para identificar la o las especies que participan en la oxidación de la molécula orgánica contaminante, se realizaron las denominadas pruebas de *scavengers*. Éstas consisten en agregar a la solución contaminada, algunos reactivos promotores de ciertas especies con la capacidad de oxidar, entre las que se encuentran los huecos (h^+), radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), peróxido (H_2O_2) y radical superóxido (O_2^-).

Se evaluó el fotocatalizador con la mejor eficiencia de degradación, $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, siguiendo el mismo procedimiento utilizado en las pruebas fotocatalíticas, el cual se describe en el apartado 2.6. Sin embargo, se modificó la composición de la solución contaminada, añadiendo las sustancias seleccionadas para cada caso, como se muestra en la tabla 1.2, que incluye, además, la relación con la especie que favorecen, así como la proporción o cantidad añadida.

Tabla 1.2. Reactivos correspondientes para la evaluación de las especies oxidantes en el proceso de degradación.

Reactivo	Especie oxidante	Concentración
EDTA	h^+	0.1 mmol
Isopropanol	$OH\cdot$	mmolx1000
Catalasa	H_2O_2	935 unid/L
Benzoquinona	O_2^-	0.9mmol/L

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

En este capítulo se describen, analizan y discuten los resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación, con el objetivo de comprender el efecto de la síntesis de los materiales, tanto en las características fisicoquímicas como en su comportamiento en los procesos fotoinducidos en los que se evaluaron.

De acuerdo con la finalidad de cada uno de esos procesos, la sección se dividió en dos partes (figura 3.1), estructurándose de la siguiente manera: la primera parte, presenta los resultados de la evaluación fotoelectroquímica, mientras que la segunda, incluye lo obtenido por fotocatalísis.

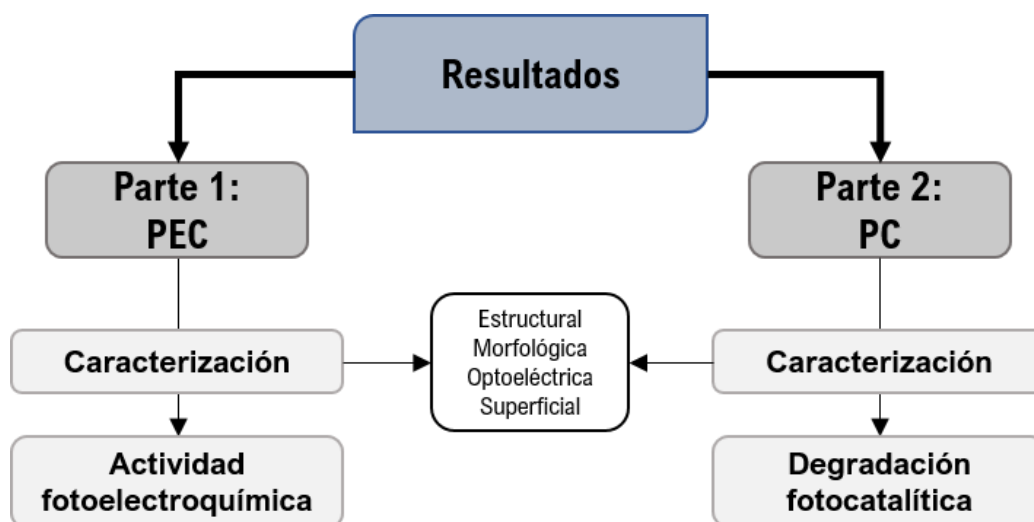


Figura 3.1. Diagrama representativo de la estructura de los resultados obtenidos.

3.1. Parte I: Evaluación de películas delgadas obtenidas por spin-coating base α -Fe₂O₃/TiO₂:X (X = Co, Cu, Bi), en la ruptura fotoelectroquímica de la molécula de agua

En este primer apartado se describen e interpretan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de las heteroestructuras semiconductoras de α -Fe₂O₃ - TiO₂:X (X = Co, Cu, Bi), obtenidas en forma de películas por el método de spin-coating y su posterior arreglo en forma de fotoánodos para las mediciones fotoelectroquímicas.

De igual manera, para estudiar sus propiedades fisicoquímicas, estructurales, morfológicas, optoelectricas y superficiales, se analizaron mediante distintas técnicas de caracterización. Finalmente, se evaluó su desempeño en el proceso fotoelectroquímico de rompimiento de la molécula de agua.

3.1.1. Difracción de rayos X

Los patrones de rayos X de la heteroestructura de α -Fe₂O₃ -TiO₂:X (X = Co, Cu, Bi) medidos en 2θ dentro de un intervalo de 10 a 70°, se presentan en la figura 3.2. Las cuatro muestras evaluadas exhiben el patrón característico de la fase cristalina anatasa del TiO₂, correspondiente con la tarjeta JCPDS: 01-089-4921. De igual manera, presentan los picos característicos de la hematita α -Fe₂O₃, comparados con la tarjeta JCPDS: 00-002-0915.

La fase anatasa presenta mayor cristalinidad que la hematita, teniendo sus picos típicos en 25°, 33.3°, 35.7°, 40.9°, 62.7° y 64.1°. Mientras tanto, en las muestras dopadas es posible observar pequeñas reflexiones de óxidos de cobalto,

de cobre y de bismuto, que suponen que trazas de dichos compuestos se formaron en la superficie del TiO_2 .

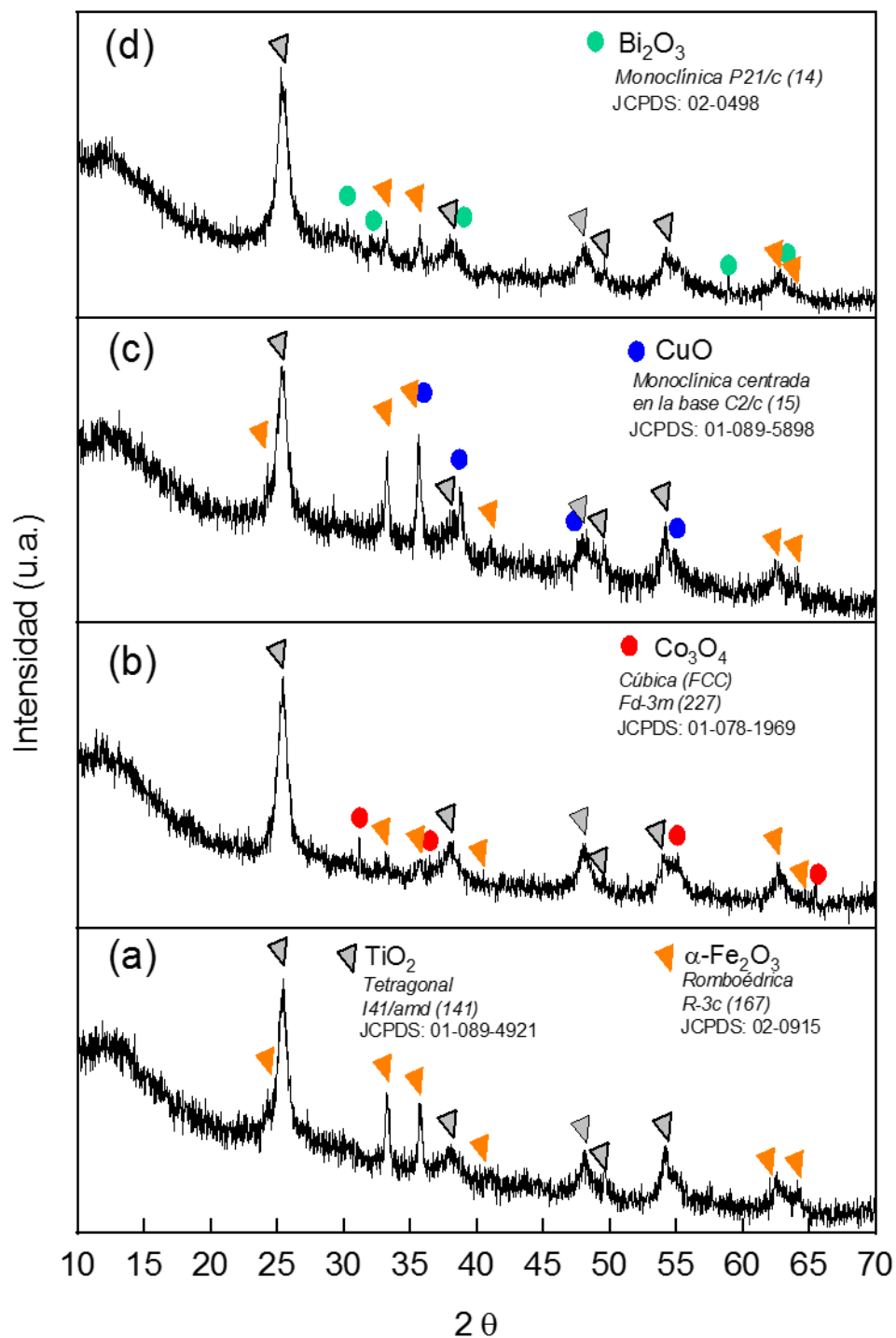


Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos X de las heteroestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$, a) sin dopar, b) $X = \text{Co}$, c) $X = \text{Cu}$, y d) $X = \text{Bi}$.

Por lo anterior, para explicar el efecto del dopado al TiO₂ con los metales en cuestión, fue posible calcular el tamaño de cristalito, la distorsión de red y los parámetros de celda, utilizando los datos obtenidos en los patrones de difracción. Los parámetros de la celda requirieron refinamiento de Rietveld para mayor precisión en los cálculos. La distorsión de red y el tamaño de cristalito se determinaron utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2 (de Scherrer), respectivamente (tabla 3.1). [1,2]

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

ε es distorsión de la red,

β representa el valor de FWHM (anchura a media altura),

θ es el ángulo de difracción de rayos X,

d es el tamaño de cristalito,

λ es la longitud de los rayos X.

Para ambas debe considerarse el pico más intenso, el cual se proyecta en 25° para la fase anatasa. Después de realizar los cálculos, los resultados determinaron que los valores de tamaño de cristalito disminuyen en las muestras dopadas. Se puede observar que, en la heteroestructura sin dopar, α -Fe₂O₃/TiO₂, el tamaño de cristalito es igual a 14 nm, mientras que en la muestra dopada con

bismuto mide 10 nm. Lo anterior indica que la introducción de iones de los metales de transición afecta el crecimiento del cristal de TiO_2 en su fase anatasa.

Tabla 3.1. Valores y parámetros de celda unitaria de las heteroestructuras basadas en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$, calculados con los datos de XRD.

Muestra	d (nm)	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	ϵ
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	14	3.783	9.480	2.506	135.67	0.0111
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Co}$	12	3.785	9.506	2.511	136.18	0.0130
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Cu}$	11	3.787	9.508	2.511	136.36	0.0146
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Bi}$	10	3.797	9.516	2.506	137.19	0.0150

De igual manera, la distorsión de la red es mayor en las muestras dopadas (tabla 3.1 y figura 3.3a), lo que puede ser provocado por la inserción de los iones metálicos de Co, Cu y Bi en la red cristalina, así como, por la variación en los radios iónicos de los iones presentes en cada muestra dopada: Bi^{3+} (1.17 Å), Co^{2+} (0.89 Å) y Cu^{2+} (0.87 Å), en comparación con el Ti^{4+} (0.745 Å) que funciona como átomo huésped [3,4]. Por ello, se puede determinar que la mayor distorsión de la red se presenta en la muestra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Bi}$ debido a que presenta el ion metálico de mayor tamaño.

Aunado a lo anterior, los parámetros de red, a y c de la fase anatasa cristalina presentan una longitud mayor en las muestras dopadas, y consecuentemente el volumen de celda también exhibe un incremento (tabla 3.1 y figura 3.3b), lo que ocasiona un desplazamiento del pico principal hacia ángulos 2θ menores (figura 3.4).

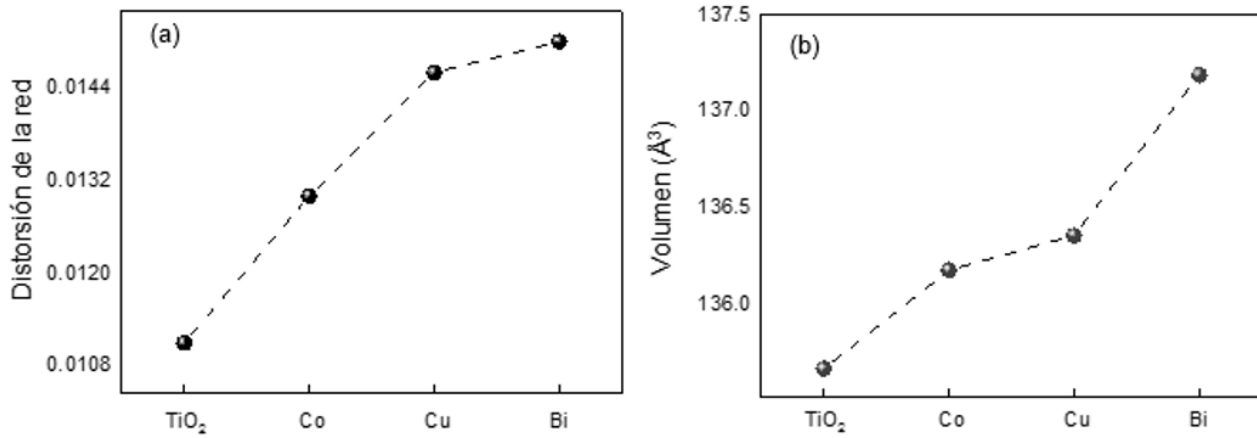


Figura 3.3. Efecto del dopaje con los metales (Co, Cu y Bi) en, a) la distorsión de la red cristalina del TiO₂, y b) el volumen de la celda unitaria.

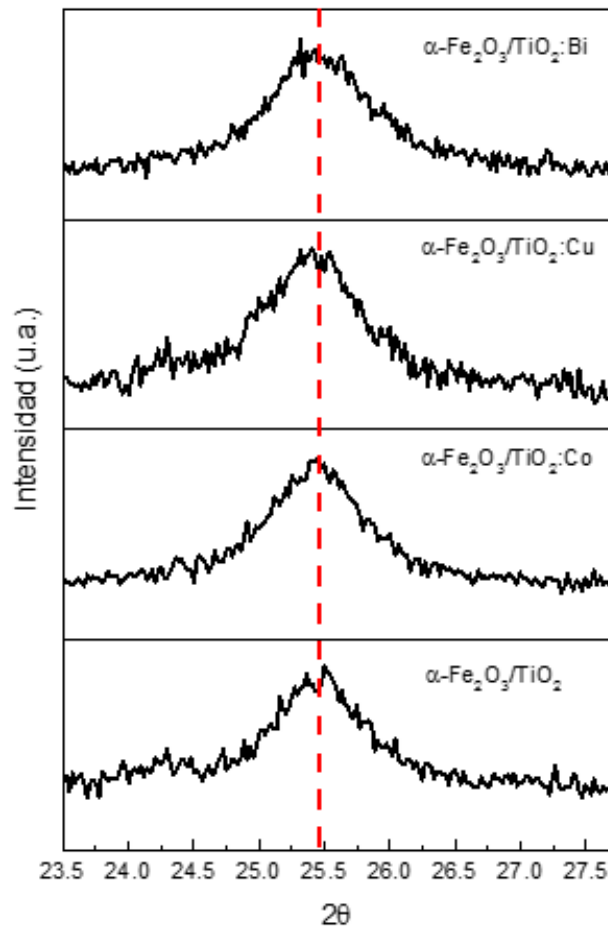


Figura 3.4. Ensanchamiento del pico principal de difracción, por acción de los metales dopantes.

3.1.2. Espectroscopía Raman

Las muestras dopadas y sin dopar de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ se evaluaron por espectroscopía Raman para identificar su estructura. La figura 3.5 corrobora la presencia de la fase anatasa tetragonal del TiO_2 , correspondiente con los patrones de difracción de rayos X y relacionándose con los picos del espectro Raman a 139 cm^{-1} , el cual es el principal, además de los ubicados a 396 , 509 y 631 cm^{-1} con menor intensidad [5]. Por otro lado, en los números de onda 221 , 243 y 290 cm^{-1} también es posible observar señales, las cuales se identifican como típicas de la fase hematita del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [6]

Las señales correspondientes al TiO_2 , se identifican como sus modos activos Raman que se presentan debido a la unión O-Ti-O y se relacionan con la simetría y vibraciones de los enlaces, sugiriendo una relación entre las vacancias de oxígeno y confinamiento de fonones. Las vacancias de oxígeno afectan la vibración del enlace de Ti-O, mientras que el confinamiento de fonones puede ser influenciado por el tamaño de cristalito, modificando la intensidad, posición y amplitud de la señal Raman [5,7,8].

Los espectros de las figuras 3.5b-d muestran desplazamiento y ampliación de los picos de la fase anatasa, atribuidos a la incorporación de los metales dopantes en la red cristalina del TiO_2 . Por ello, se observan pequeños picos adicionales en los espectros, los cuales son característicos de los óxidos de cobalto, cobre y bismuto; lo que comprueba su presencia en pequeñas trazas. [9-11]

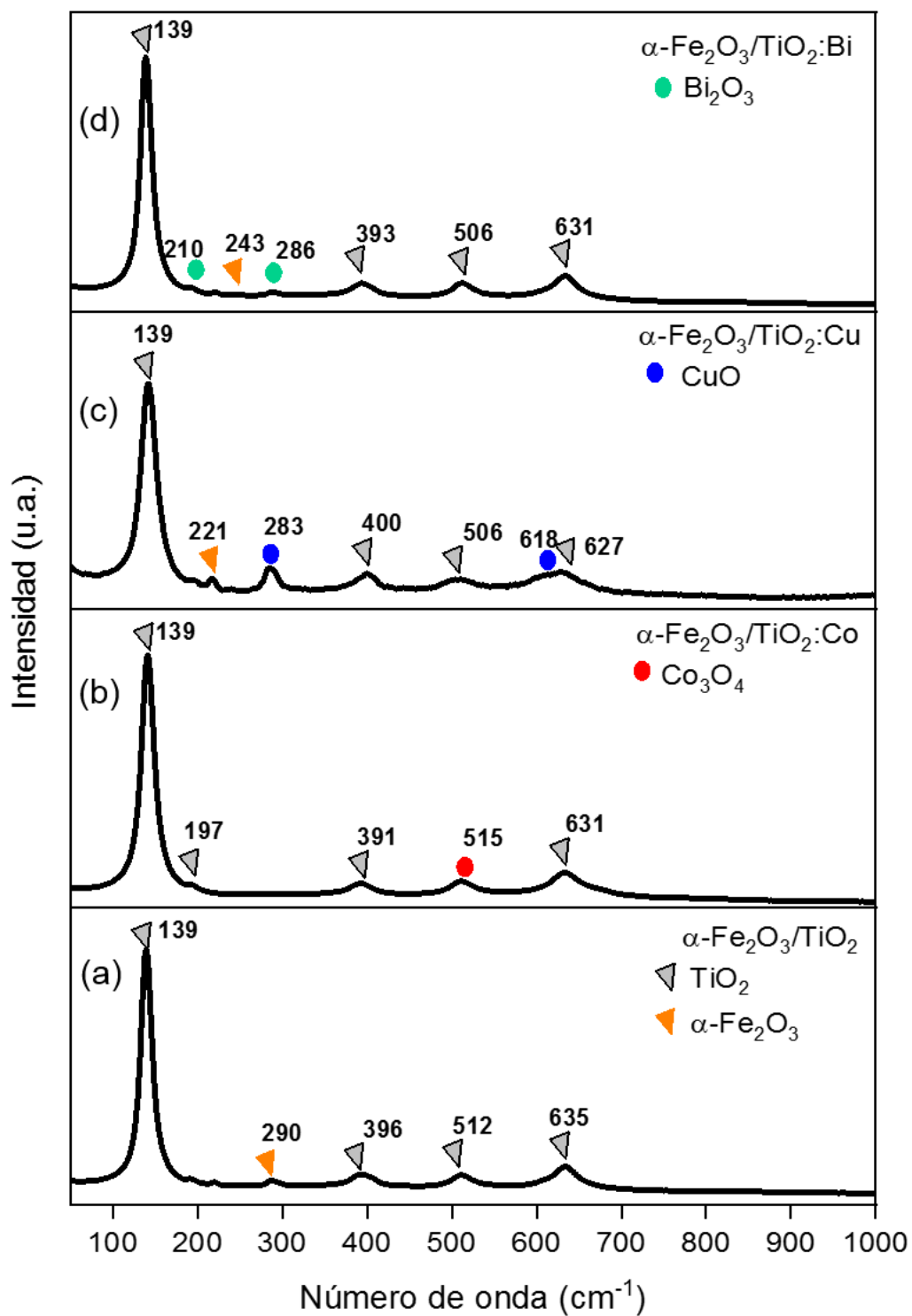


Figura 3.5. Espectro de las señales Raman de las muestras heteroestructuradas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$.

3.1.3. Microscopía electrónica de Transmisión

La figura 3.6 presenta las características morfológicas y cristalinas de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, medidas por microscopía electrónica de transmisión. La figura 3.6a exhibe en estrecho contacto, la presencia de nanopartículas alrededor de estructuras en forma de *nanorods* (varillas). De tal manera que, considerando el método de síntesis, las nanopartículas pueden identificarse como TiO_2 , mientras que las varillas como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figura 3.6b).

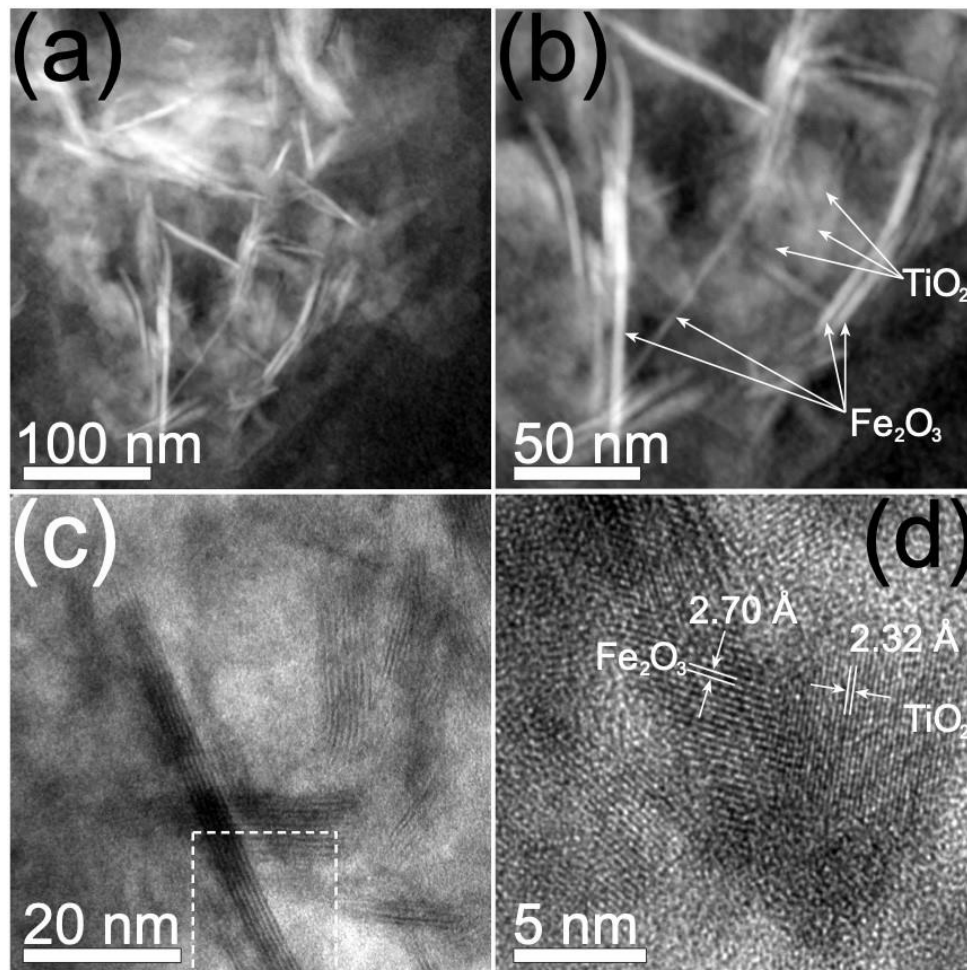


Figura 3.6. Imágenes obtenidas por TEM de la morfología y rasgos cristalinos de la muestra $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$: a) morfología de los materiales, b) identificación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y del TiO_2 , c) zona seleccionada de (a); d) espaciado atómico.

Las características de la red cristalina (figura 3.6c-d), permiten comprobar el arreglo y composición de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Las franjas de red presentes en las varillas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestran un espaciado regular, el cual concuerda con lo reportado para los planos cristalinos (104) de la hematita en la tarjeta JCPDS 01-088-2359. Además, entre las partículas se puede observar un espaciado atómico regular de 2.32 Å, que coincide con la distancia interplanar (112) entre los planos reportados para la fase anatasa del TiO_2 en la tarjeta JCPDS: 01-089-4921.

3.1.4. Espectroscopía de Ultravioleta Visible

La absorbancia de las muestras dopadas y no dopadas de la heteroestructura se muestra en los espectros de absorción de la figura 3.7. La muestra sin dopar presenta una absorción entre 390 y 400 nm, atribuida a la energía de banda prohibida del TiO_2 . Además, exhibe una pequeña transición a los 550 nm, la cual corresponde a la absorción de la fase hematita. Por otro lado, los espectros de absorción de las heteroestructuras dopadas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ muestran un comportamiento similar. Sin embargo, la absorción se desplaza hacia longitudes de onda menores, indicando la reducción en la energía de banda prohibida debido al dopaje de los metales en la red del TiO_2 . Lo anterior, permite la mejora de la absorción de luz en el espectro visible [12].

En la ampliación de las gráficas, es posible identificar una pequeña transición alrededor de los 650 nm; dicha longitud de onda se relaciona con la absorción de los óxidos de cobalto, cobre y bismuto [13]. Además, de acuerdo con

las mediciones, se puede observar que incrementó la absorción de las muestras dopadas en el visible. Así pues, se puede establecer una mayor capacidad de las muestras para recolectar la luz solar, producir un mayor número de cargas fotogeneradas y participar más efectivamente en los procesos de óxido-reducción.

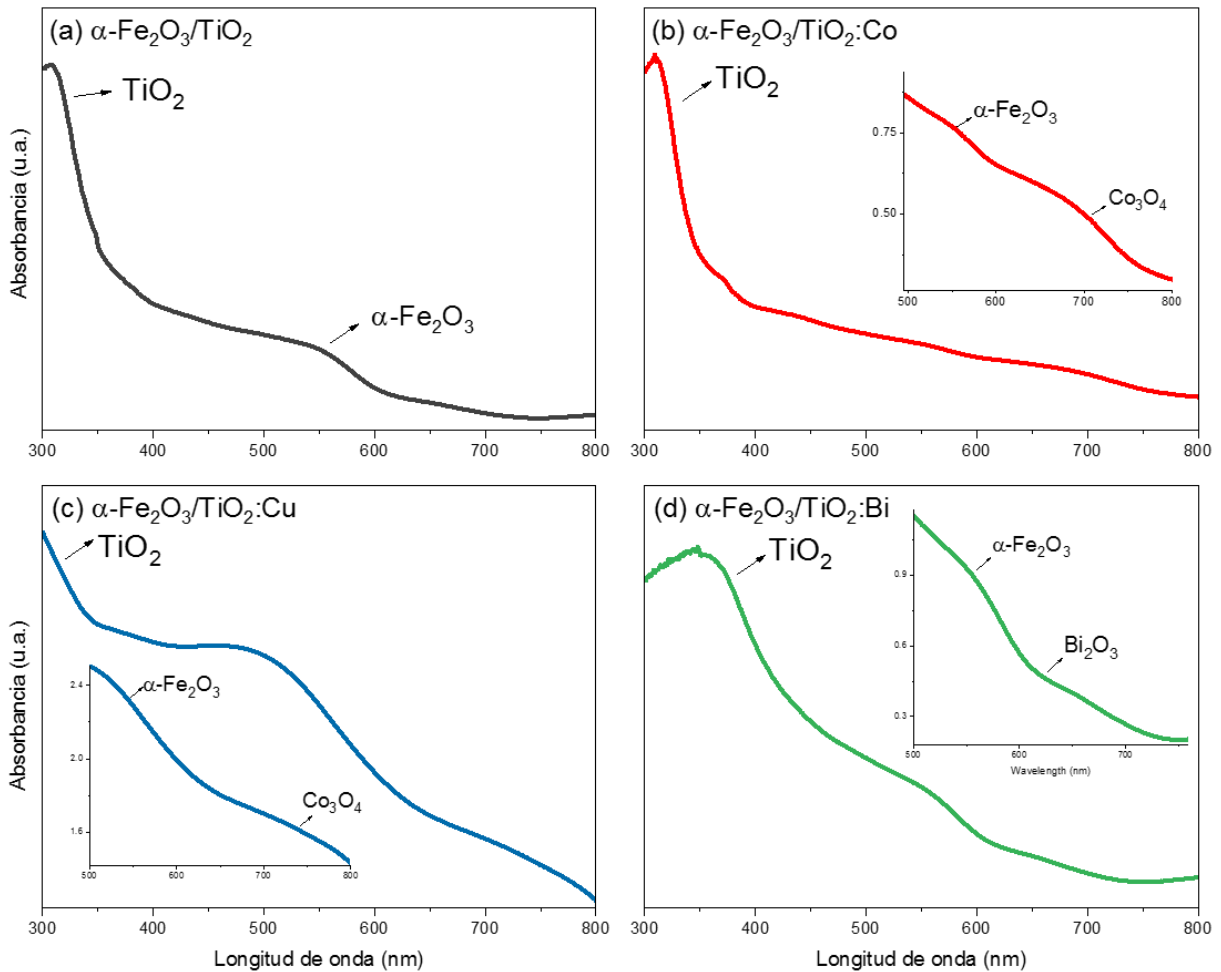


Figura 3.7. Espectro de absorción de las muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$, a) sin dopar, b) $\text{X}=\text{Co}$, c) $\text{X}=\text{Cu}$, y d) $\text{X}=\text{Bi}$.

3.1.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia

Para completar el análisis de las características optoeléctricas de los fotocatalizadores se realizaron pruebas de fotoluminiscencia, las cuales se

muestran en la figura 3.8. Además, dichas mediciones se usaron para estudiar la transferencia de cargas y los procesos de recombinación en el sistema heteroestructurado de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$.

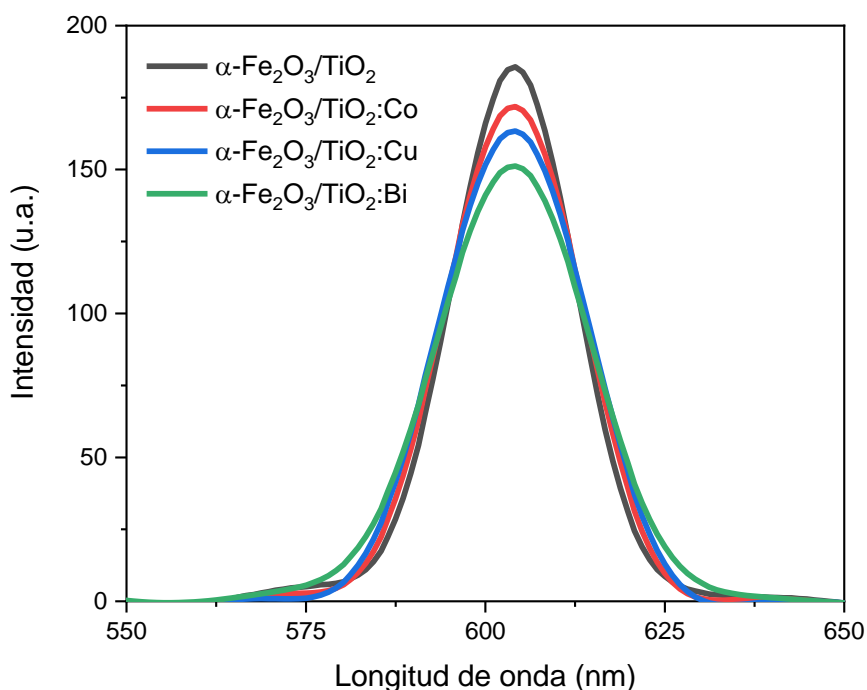


Figura 3.8. Espectro de fotoluminiscencia de las muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$, excitadas a 364 nm.

En el espectro de fotoluminiscencia se puede observar un pico principal a los 604 nm, el cual corresponde a la transición banda-banda del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14]. En relación con el comportamiento de las muestras dopadas durante este análisis, la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia se ve reducida (figura 3.9), demostrando que la separación de las cargas mejoró y que se dificultó el proceso de recombinación después del dopaje del TiO_2 con los iones de los metales de transición (Co, Cu y Bi).

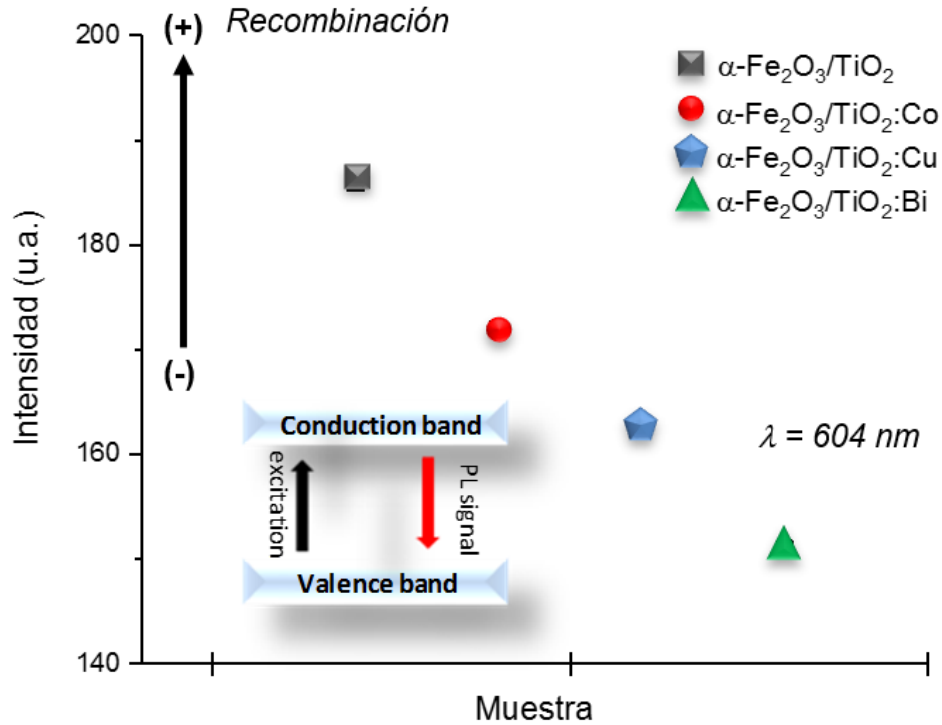


Figura 3.9. Intensidad de emisión del pico principal de las heteroestructuras.

La disminución en la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia también puede indicar que los portadores de carga tienen un tiempo de vida más largo y un transporte de carga más rápido en las muestras dopadas, lo que sugiere que los electrones y los huecos se transportan efectivamente y obstruyen el proceso de recombinación.

3.1.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se utilizó para estudiar la composición química y estructura electrónica de la superficie de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$. Los resultados se muestran en la figura 3.10.

El espectro de estudio de la heteroestructura no dopada, representado en la figura 3.10a, permite identificar la presencia de los elementos Ti, Fe y O. Los picos característicos de Ti $2p_1$ y $2p_3$ se observan a 464 eV y 458 eV, respectivamente. Mientras que a 63 eV y 102 eV se muestran dos picos más, estos correspondientes a Fe $3p$ y $2s$. Adicionalmente, se relacionó un pico a 530.6 eV al enlace entre titanio y oxígeno (Ti-O), y otro más a 531.9 eV al enlace entre hierro y oxígeno (Fe-O) [15].

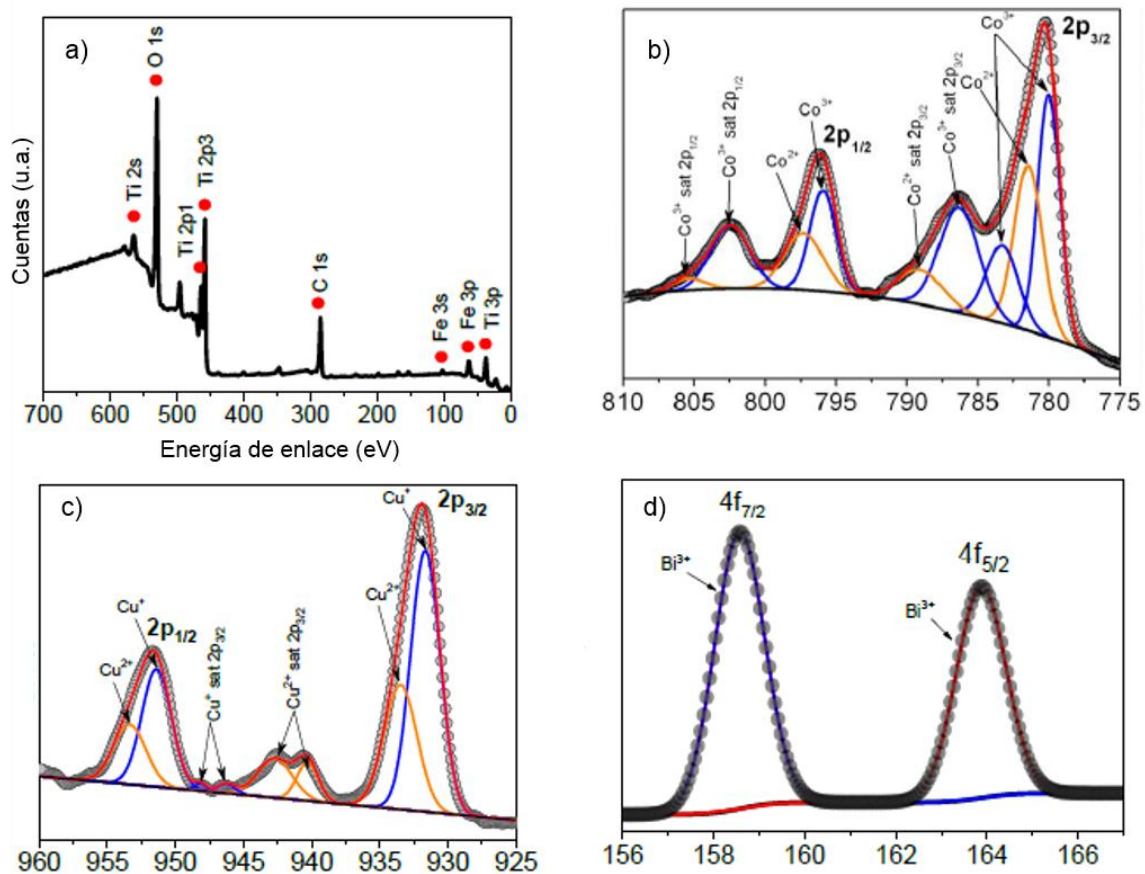


Figura 3.10. a) Espectro de XPS de la heteroestructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, y deconvoluciones de los picos obtenidos en el escaneo de XPS, b) Co $2p$, c) Cu $2p$, y c) Bi $4f$, en las muestras dopadas.

Los espectros de estudio de las muestras dopadas presentaron un comportamiento similar para los componentes Ti, Fe y O, incluyendo los picos de los metales dopantes. Las figuras 3.10b-d presentan las deconvoluciones realizadas a los espectros de las muestras dopadas.

En la heteroestructura con cobalto se identificaron dos picos (figura 3.9b), a los cuales se les atribuye la contribución de Co^{2+} y Co^{3+} [16,17], correspondiendo al perfil espectral del Co_3O_4 , cuyos satélites, además, indican la coexistencia de dichos iones. Los picos principales se atribuyen a $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, y se encontraron a 780 eV y ~797 eV, respectivamente [17,18].

La figura 3.10c muestra los picos característicos de Cu^{2+} , los cuales se observaron a 932 eV y 953 eV, adjudicándose a $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente. Por otro lado, los picos satélites a una energía de enlace de 943 y 960 eV indican la existencia de Cu^{2+} en fase CuO , mientras que los picos satélites observados a 932 eV y 951 eV revelan la presencia de Cu^{1+} en fase Cu_2O [19].

Finalmente, la figura 3.10d presenta los picos para el Bi_2O_3 , los cuales son característicos del Bi^{3+} . Se ubican en una energía de enlace de 158.6 y 164, y es posible relacionarlos con $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, respectivamente [20,21].

Cabe señalar que las especies de cobalto, cobre y bismuto no fueron detectadas en estado metálico en las muestras. Sin embargo, se encontraron formando óxidos, lo que concuerda con las pequeñas trazas encontradas en los patrones de difracción de rayos X.

3.1.7. Oxidación fotoelectroquímica del agua (Actividad PEC)

La evaluación fotoelectroquímica de los fotoánodos preparados se realizó bajo iluminación de una lámpara de Xe de 450 W. La figura 3.11 muestra los resultados de los estudios de fotocorriente versus potencial, además se incluye la comparación de la fotocorriente obtenida en condiciones de oscuridad, la cual es demasiado baja. Por otro lado, aplicando voltaje y exponiendo a irradiación se obtuvo un incremento de fotocorriente, que se atribuye a la oxidación del agua en los fotoánodos y a la generación de electrones. Lo anterior también demuestra que la densidad de fotocorriente incrementa en las muestras dopadas.

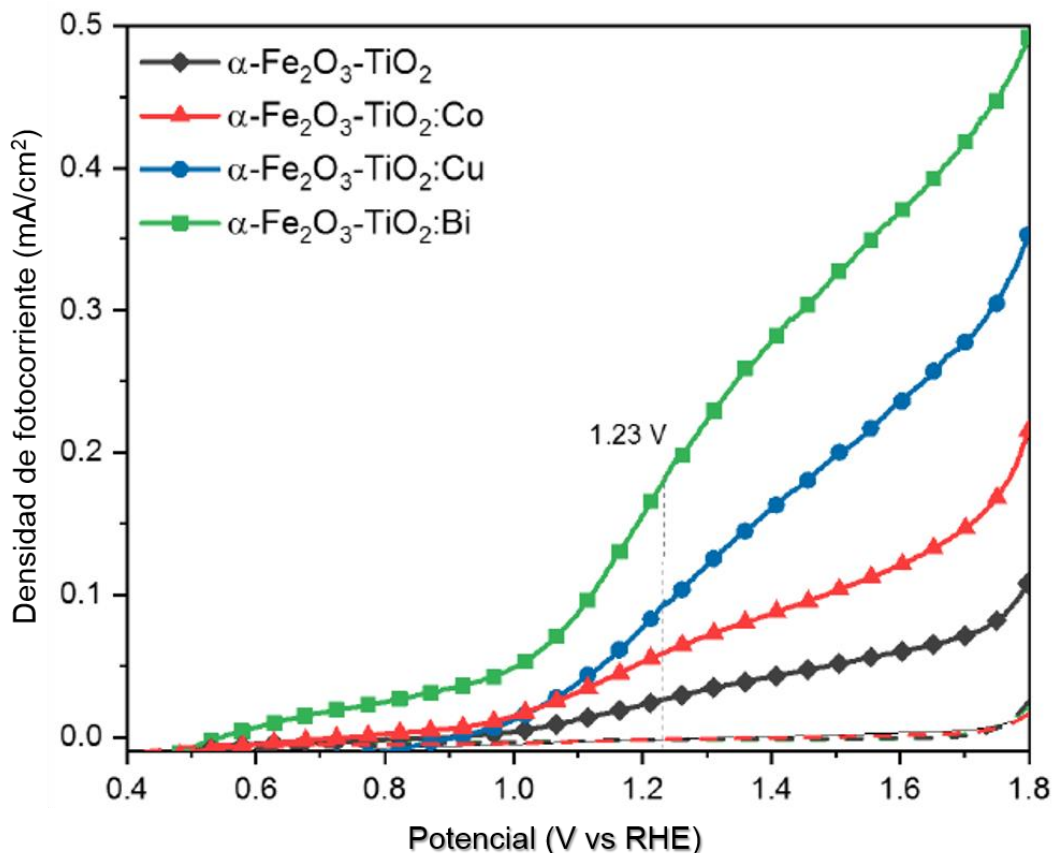


Figura 3.11. Densidad de fotocorriente generada por los fotoánodos heteroestructurados $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ en el barrido oxidativo de la voltamperometría.

La densidad de fotocorriente de los fotoánodos estudiados incrementó considerablemente a un potencial de 1.23 V, lo que representa el punto de oxidación del agua, favoreciendo dicha reacción. Los fotoánodos dopados con cobalto, cobre y bismuto, generaron densidades de fotocorriente iguales a 0.09, 0.10 y 0.18 mA/cm², respectivamente. Tal rendimiento, resulta más eficiente que lo generado en el fotoánodo sin dopar α -Fe₂O₃/TiO₂, con un total de 0.04 mA/cm².

La eficiencia de fotoconversión es un valor porcentual que establece la capacidad de un sistema para aprovechar la energía suministrada en forma de luz, y su relación con la producción máxima de energía que se puede obtener, a partir del hidrógeno y oxígeno generados en el proceso de oxidación del agua [22]. La tabla 3.2 muestra la eficiencia de fotoconversión de las heteroestructuras, la cual se calculó aplicando la ecuación 3.3 y utilizando los valores de densidad de fotocorriente obtenidos a 1.23 V.

$$\eta = J_{ph} \left[\frac{1.23 - V_{app}}{I_0} \right] * 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde:

η es la eficiencia de fotoconversión en %,

J_{ph} representa la densidad de fotocorriente producida,

I_0 es la intensidad de la luz incidente [mW/cm²],

V_{app} representa la diferencia entre el potencial medido en el electrodo de trabajo y su potencial de circuito abierto.

Tabla 3.2. *Onset potencial* y eficiencia de fotoconversión.

Muestra	E_{ons} (V vs RHE)	% η
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	1.152	0.08
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Co	1.093	0.13
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Cu	1.066	0.22
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Bi	0.863	0.44

El fotoánodo a base de la heteroestructura α -Fe₂O₃/TiO₂:Bi mostró una eficiencia de fotoconversión de 0.44%, siendo 5.5 veces más alta que la eficiencia producida por el fotoánodo sin dopar (0.08%). De igual manera, la heteroestructura α -Fe₂O₃/TiO₂:Bi presentó un *onset potencial* con desplazamiento catódico y 0.863 V, menor a los 1.152 V de la heteroestructura pura. Dicho valor, representa el potencial de inicio de reacción, por lo que requiere menor cantidad de energía para iniciar el proceso fotooxidación, relacionándolo con la separación efectiva de las cargas fotogeneradas [23,24].

La eficiencia de fotoconversión fue mayor en los tres casos de los fotoánodos dopados, lo que permite demostrar que el dopaje del TiO₂ con Co, Cu y Bi, mejora la conductividad, el transporte de cargas y la cinética de oxidación de agua, promoviendo un mejor desempeño fotoelectroquímico. Tal mejoramiento se atribuye a la creación de estados de superficie en el TiO₂, causados por los metales dopantes, impulsando el transporte de cargas, suprimiendo la recombinación de los portadores e incrementando la densidad de fotocorriente [25].

Es posible establecer la existencia de un efecto complementario entre el dopaje con metales y el mejoramiento de la dinámica del flujo de cargas en la heteroestructura dopada. Ambas situaciones representan un rol positivo en el mejoramiento de la transferencia de carga y, consecuentemente, en el comportamiento fotoelectroquímico.

Cómo ya se había establecido, la mayor fotorrespuesta fue la generada por la heteroestructura α -Fe₂O₃/TiO₂:Bi. Lo anterior se puede relacionar con una mayor distorsión de la red cristalina del TiO₂, debido a que el radio iónico del bismuto es mayor que el del cobalto y el cobre, además de presentar una mayor cantidad de estados de superficie. Aunado a ello, se incluye como factor determinante la posición de las bandas de valencia y de conducción del Bi₂O₃, lo que sugiere que la transferencia de carga en dicha heteroestructura es más simple y rápida (ver apartado 3.1.14).

3.1.8. Potencial de circuito abierto (OCP)

La figura 3.12 muestra las mediciones de potencial de circuito abierto de los fotoánodos en condiciones de luz y de oscuridad. El OCP hace referencia al potencial establecido entre el electrodo de trabajo y el ambiente, con respecto al electrodo de referencia. De igual manera, se dice que es el potencial en el que no se aplica corriente [26].

Los valores de OCP de las heteroestructuras en la oscuridad incrementan en aquellas que fueron dopadas con cobalto, cobre y bismuto; siendo el fotoánodo con Bi el que presentó un incremento mayor.

Al encender la lámpara e irradiar las muestras, el OCP de los fotoánodos disminuyó, presentando valores alrededor de 0.7 V - 0.6 V vs RHE. La diferencia de voltaje que se genera al exponer bajo condiciones de oscuridad y de luz un material, se conoce como fotovoltaje. Este se define como la capacidad de los fotoánodos para llevar a cabo el proceso de rompimiento fotoelectroquímico del agua. Por ello, se ha reportado que un incremento en el fotovoltaje conlleva a la reducción del potencial de inicio de dicha reacción.

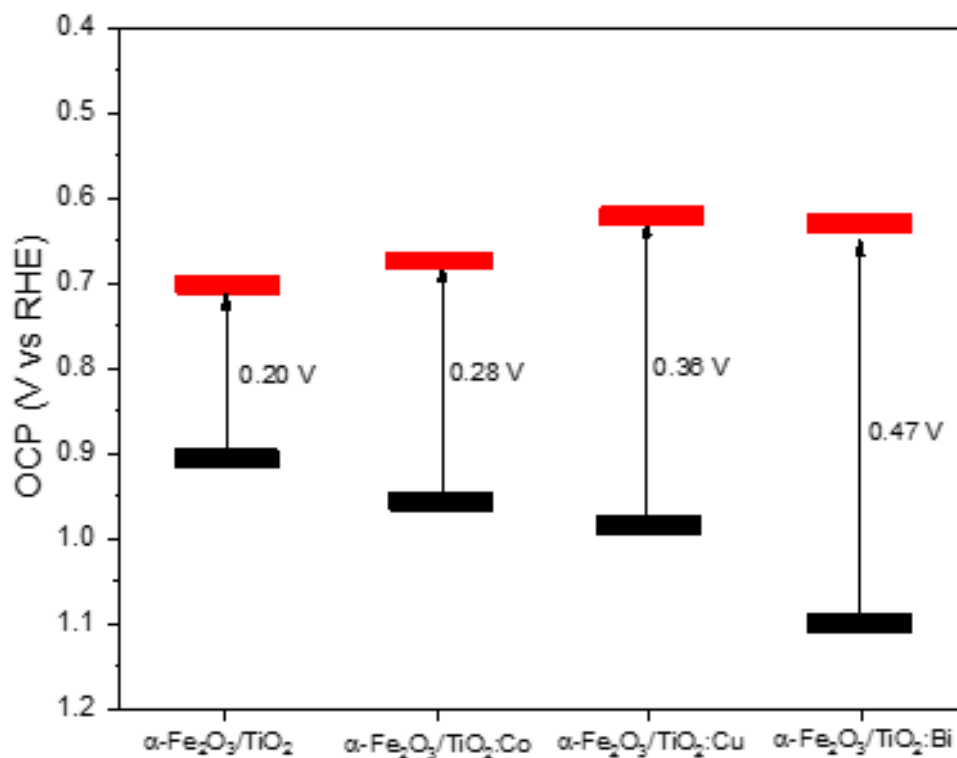


Figura 3.12. Potencial de circuito abierto (OCP) de los fotoánodos basados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$, en oscuridad (línea negra) y con iluminación (línea roja).

3.1.9. Eficiencia de separación de carga

Se realizaron pruebas de *scavengers*, correspondientes a mediciones de eficiencia de separación de cargas para estudiar el efecto del dopado de TiO_2 sobre la

eliminación de la recombinación. El fundamento de la prueba radica en la rapidez de la cinética de oxidación del peróxido, y en la eficiencia total de inyección (100%).

Las pruebas se realizaron según lo indicado en el apartado 2.5.3, utilizando un electrólito a base de 0.1 M NaOH y 0.3 M H₂O₂. La figura 3.13 muestra la densidad de fotocorriente generada de los fotoánodos basados en α -Fe₂O₃/TiO₂:X. A pesar de que todas las muestras presentan incremento en la densidad de fotocorriente, tras agregar peróxido al electrolito original, aquella dopada con Bi, exhibió el mayor y mejor desempeño.

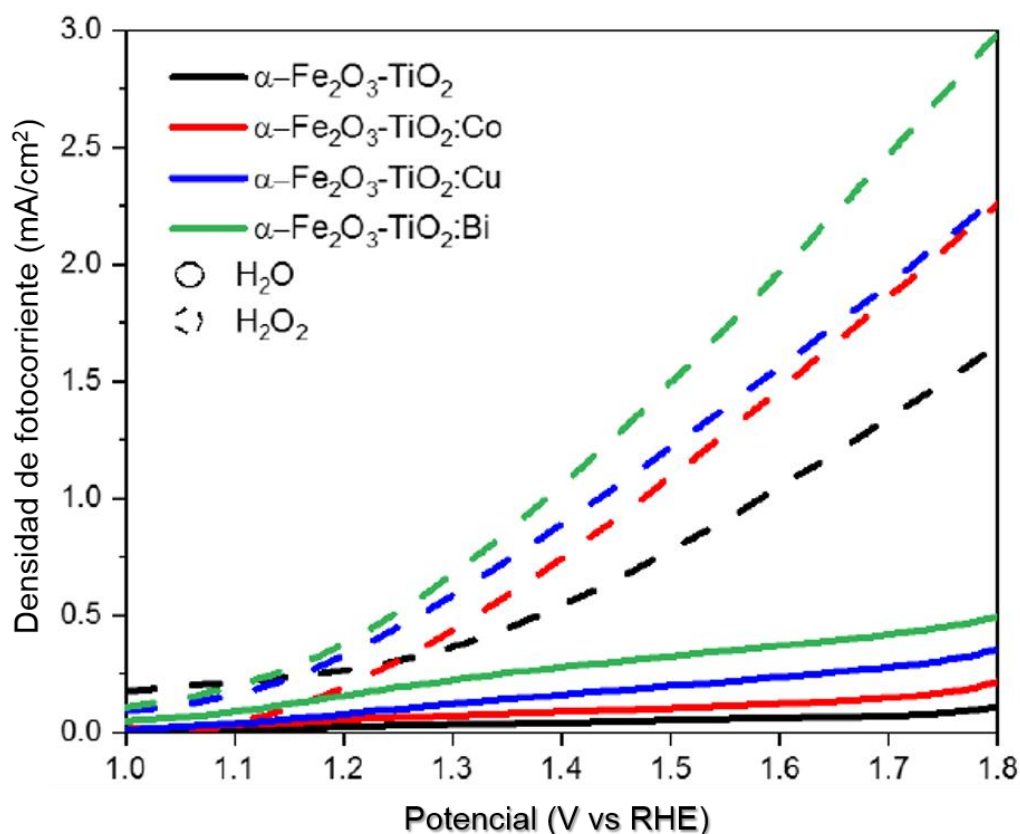


Figura 3.13. Voltamperometría de barrido realizada en 0.1 M NaOH - 0.3 M H₂O₂ para las muestras dopadas y sin dopar.

De acuerdo con la figura, es posible suponer que la recombinación fue suprimida. El peróxido actuó como secuestrador de huecos y la ocupación de éstos permitió el flujo prolongado de los electrones, aumentando la generación de fotocorriente.

La eficiencia de separación de carga en la superficie está dada en la ecuación 2.5. El fotoánodo de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Bi}$ presenta la eficiencia de separación de carga más alta, con un total de 7.5%. Tal eficiencia es 2.5 veces mayor que la eficiencia de separación de carga obtenida por el fotoánodo sin dopar. De igual manera, los fotoánodos dopados con cobalto y cobre, también incrementaron su eficiencia en 1.1 y 1.8 veces, respectivamente (tabla 3.3 y figura 3.14).

Tabla 3.3. Eficiencia de separación de carga en las heteroestructuras basadas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ (X= Co, Cu, Bi).

Muestra	$J_{ph} \text{H}_2\text{O}$ (1.23 V vs RHE)	$J_{ph} \text{H}_2\text{O}_2$ (1.23 V vs RHE)	% η_{sep}
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	0.04	1.31	3.0
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{: Co}$	0.06	1.79	3.3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{: Cu}$	0.10	1.87	5.3
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{: Bi}$	0.18	2.39	7.5

Como se ha comprobado por otras técnicas, los resultados obtenidos en este análisis se atribuyen a la supresión que sufre el proceso de recombinación, el cual es inducido por i) los estados de superficie y la distorsión de la red provocados por el dopaje con metales, los cuales incrementan la conductividad de

las muestras, y ii) el flujo defectivo de cargas en la heteroestructura formada entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 y las trazas de óxidos metálicos de Co, Cu y Bi. Así pues, se demuestra que el TiO_2 dopado con metales influye positivamente en el funcionamiento de los fotoánodos, mejorando significativamente la separación de cargas en comparación con el fotoánodo sin dopar.

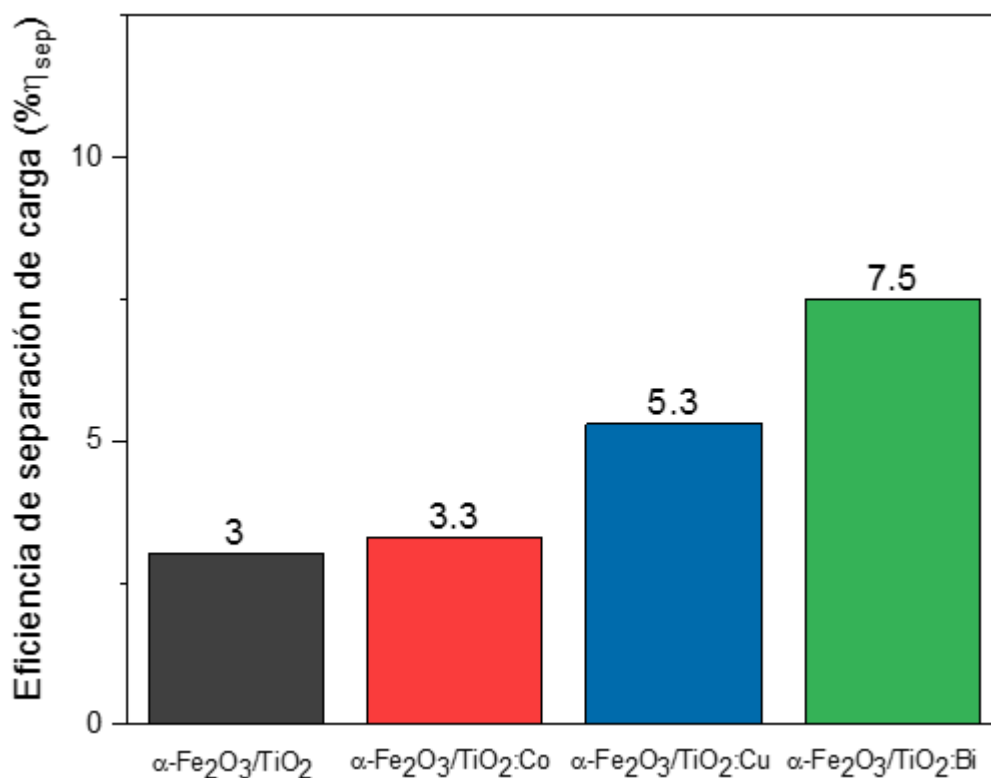


Figura 3.14. Eficiencia de separación de carga de los fotoánodos preparados.

3.1.10. Cronoamperometría

Los materiales heteroestructurados también se evaluaron para determinar la respuesta de la fotocorriente generada en cada uno de los fotoánodos. La figura 3.15 muestra el comportamiento transitorio de la fotocorriente en potencial de equilibrio, medidos mediante la técnica de cronoamperometría.

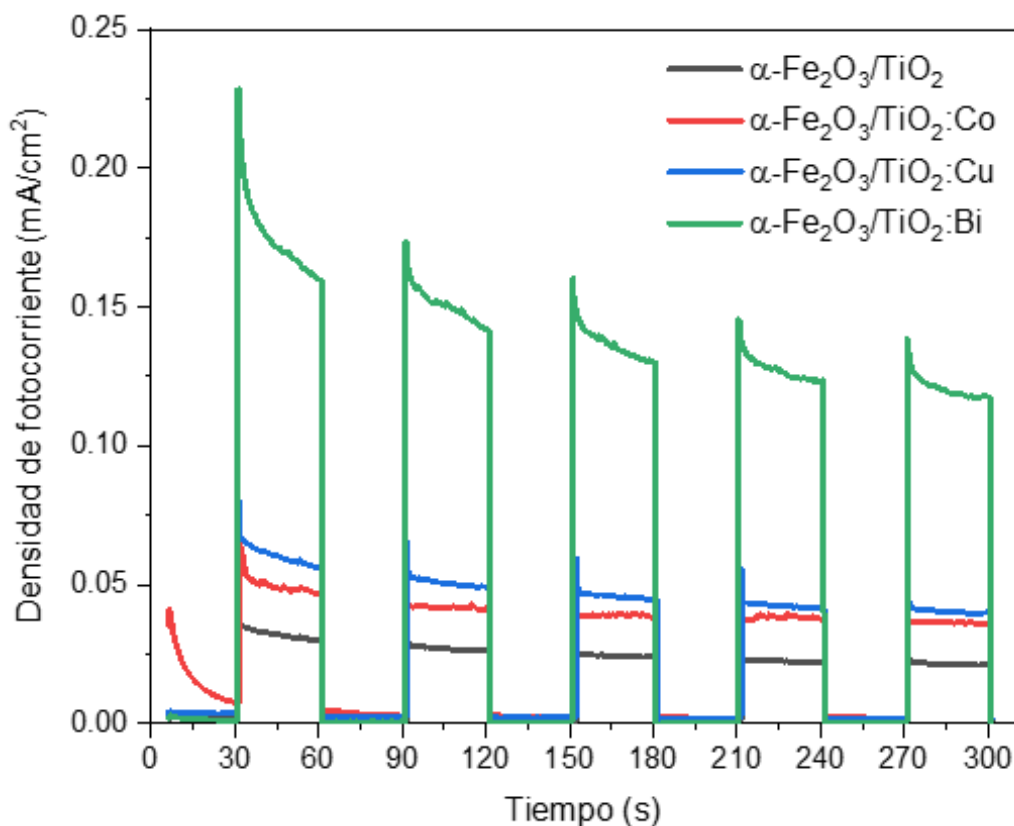


Figura 3.15. Respuesta transitoria de la fotocorriente a potencial de equilibrio en cronoamperometría para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$ (X= Co, Cu, Bi).

Todas las muestras analizadas presentaron fotocorrientes positivas cuando fueron irradiadas, por lo que se clasifican como semiconductores tipo *n* [27]. Al estar bajo potencial de equilibrio, los semiconductores no cuentan con un factor externo que los active, por lo que su actividad se rige por sus propias características. Lo anterior puede ser indicativo de que un mayor número de electrones van del electrodo de trabajo al contraelectrodo de platino, donde se estarán llevando a cabo los procesos de reducción. Por el contrario, los huecos restantes en la superficie del semiconductor se encargarán de los procesos de fotooxidación [28].

Puede distinguirse que las muestras dopadas presentan mayor fotocorriente que la heteroestructura pura, siendo la de bismuto la que genera la más alta, seguida de la de cobre y cobalto. Por otro lado, es posible observar un comportamiento estable de las muestras y una fotorrespuesta efectiva al exponer las muestras a irradiación en la lámpara de 450 W.

3.1.11. Voltamperometría de barrido lineal

La figura 3.16 presenta la fotocorriente transitoria obtenida mediante la técnica de voltamperometría lineal, aplicando un barrido de potencial oxidativo a los semiconductores e intercalando la irradiación de luz cada 5 segundos. Como se había demostrado en la cronoamperometría, los materiales se identificaron como tipo n , presentando mayor fotocorriente a potenciales más positivos.

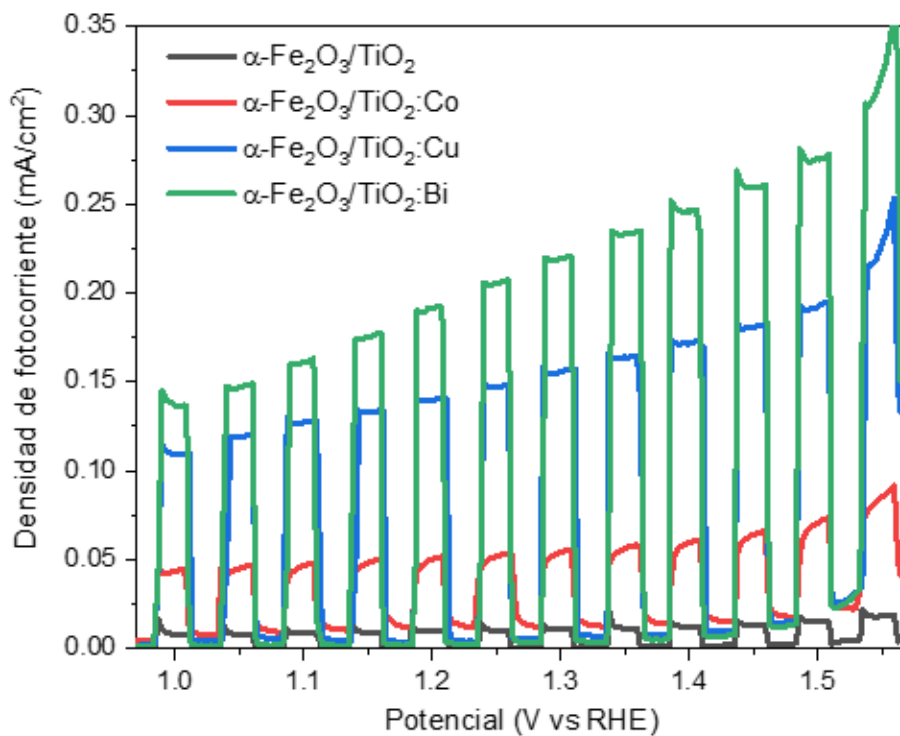


Figura 3.16. Voltamperograma de respuesta transitoria de la fotocorriente con barrido de potencial oxidativo, para los fotoánodos heteroestructurados dopados y sin dopar.

La oxidación produce una mejor separación y transporte de los portadores de carga (electrones), inhibiendo el efecto de recombinación, y dejando menor cantidad de huecos en la superficie del fotocatalizador para que se realice eficientemente el mecanismo de fotooxidación.

Se puede observar también por esta técnica, que la muestra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Bi}$ presenta la más alta generación de fotocorriente a potenciales más altos, lo que puede relacionarse con mayor facilidad para generar radicales $\bullet\text{OH}$ de la molécula de agua [29], mejorando así, el proceso fotoelectroquímico de *water splitting*.

3.1.12. Espectroscopía de Impedancia electroquímica

El mecanismo de resistencia a la transferencia de carga en la interfase semiconductor-electrolito se analizó por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Las condiciones y procedimientos que se siguieron se describen en el apartado 2.5.2.3, en el capítulo II.

En las gráficas de Nyquist se obtienen semicírculos que relacionan la parte real de la función de respuesta de la frecuencia contra su parte imaginaria como variable implícita [30]. Los semicírculos de diámetros menores implican una menor resistencia a la transferencia de cargas y, por consiguiente, un mejor transporte de portadores [31]. En el desarrollo de este proyecto, las gráficas de Nyquist se obtuvieron en un intervalo frecuencial de 100 kHz a 1 Hz a un potencial de 1.23 V.

En la figura 3.17 se presenta el comportamiento de los semiconductores heteroestructurados basados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:X}$ (X= Co, Cu, Bi), observándose

que la muestra dopada con bismuto exhibe la más baja resistencia a la transferencia de cargas, presentando el semicírculo de menor diámetro.

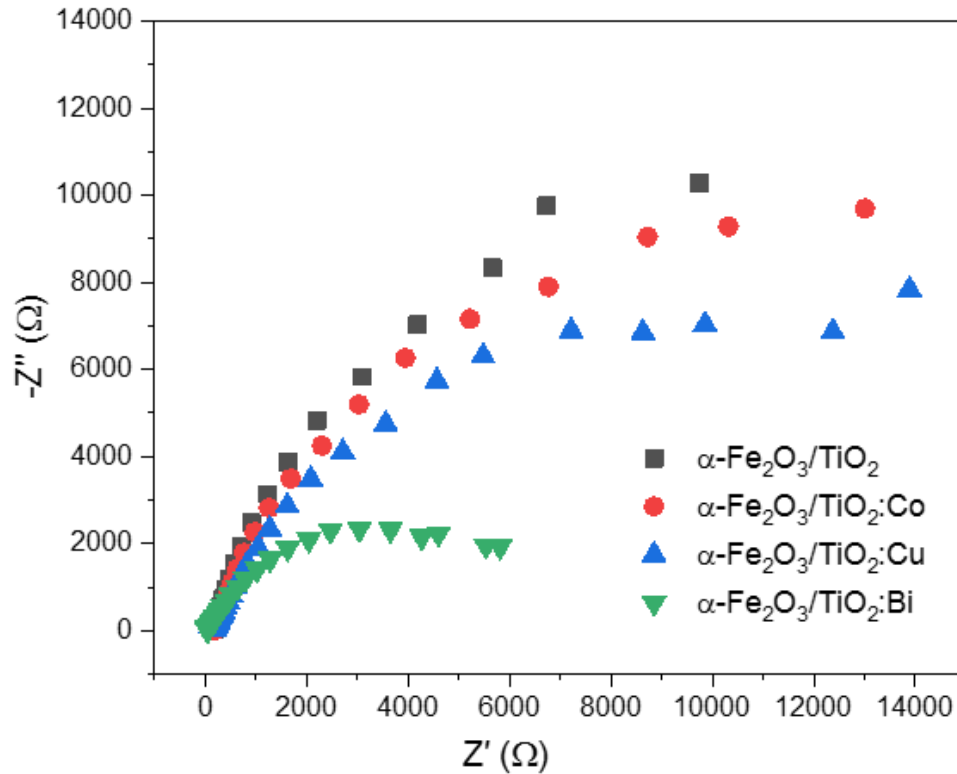
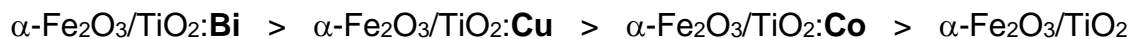


Figura 3.17. Resistencia a la transferencia de carga de los fotoánodos heteroestructurados $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{X}$. Gráficas de Nyquist.

Las mediciones realizadas por EIS, no hicieron más que confirmar el comportamiento de las heteroestructuras, ya que la generación de fotocorriente requiere poca resistencia para el flujo, transporte y transferencia de electrones. Si se relacionan todos los resultados obtenidos hasta el momento, la muestra dopada con bismuto ha producido la mayor concentración de fotocorriente, y es precisamente la que presenta menor resistencia a la transferencia de electrones.

La tendencia exhibida en todas las pruebas se puede ordenar de mejor a menor desempeño, quedando de la siguiente manera:



3.1.13. Mott-Schottky

La determinación del potencial de banda plana (V_{fb}) y el cálculo de la concentración de portadores de carga (N_D) se realizaron mediante las gráficas en Mott-Schottky, cuyos resultados se muestran en la figura 3.18.

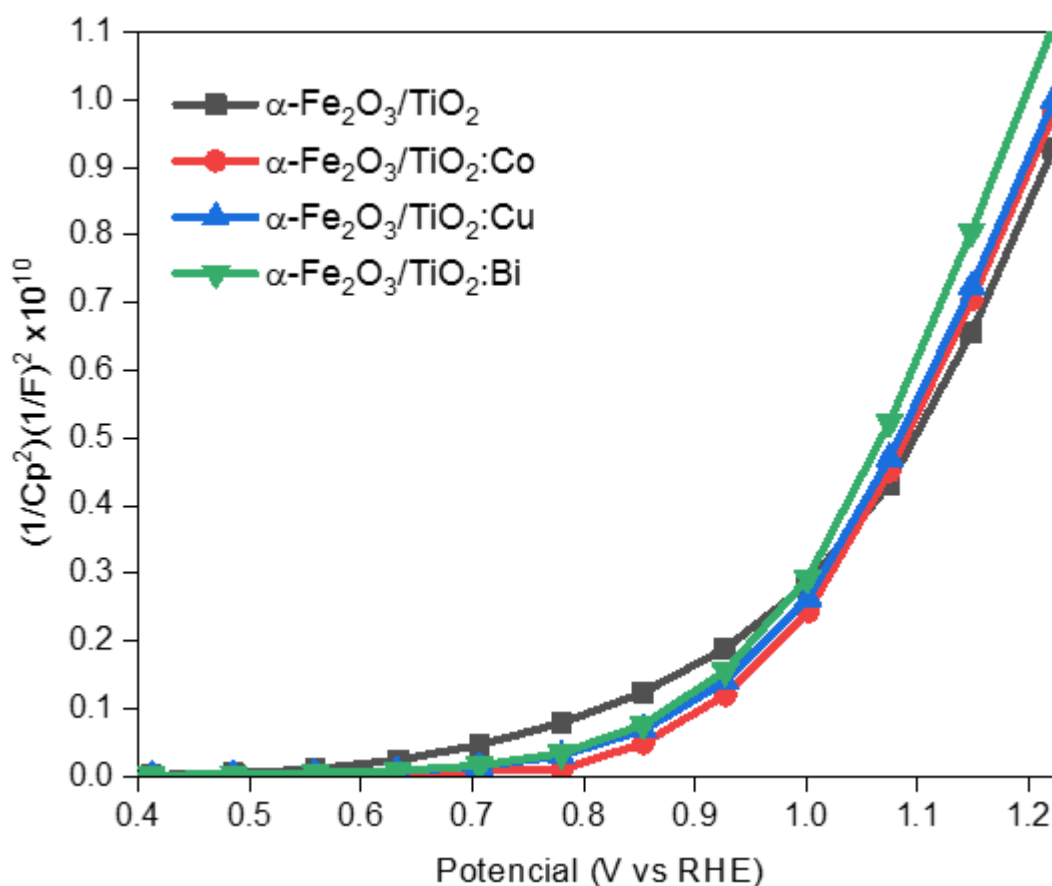


Figura 3.18. Curvas de Mott-Schottky de los semiconductores heteroestructurados dopados y sin dopar.

Se puede observar que todas las curvas presentan una pendiente positiva, confirmando lo establecido en las pruebas de cronoamperometría y voltamperometría lineal, donde se señala que el comportamiento de las muestras

es de semiconductores tipo n , lo cual indica su afinidad para el transporte de electrones [32].

La tabla 3.4 presenta el potencial de banda plana y la concentración de portadores de carga, obtenidos de la gráfica de Mott-Schottky y la intersección correspondiente con el eje X, aplicando, además, la ecuación 2.4.

Tabla 3.4. Potencial de banda plana o *flat band potential* y concentración de portadores de carga de las heteroestructuras.

Muestra	Potencial banda plana V_{fb} (V vs RHE)	Concentración portadores N_D (V vs RHE)
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	0.700	8X10 ⁹
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Co	0.790	1X10 ¹⁰
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Cu	0.780	1X10 ¹⁰
α -Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ : Bi	0.795	2X10 ¹⁰

El potencial de banda plana obtenido para cada una de las muestras se puede establecer como el valor de una de las bandas de los materiales, relacionándolo con su cercanía al nivel de Fermi. En este caso, al ser semiconductores tipo n , el V_{fb} puede ser tomado como la banda de conducción [33]. Como ya se ha mencionado, su número de electrones es mayor que el de huecos, por lo que tienen mayor probabilidad de ocupar los niveles de energía de la banda de conducción, favoreciendo la conductividad y el transporte de portadores de carga. Esto último, también se confirma con los datos de N_D de la tabla 3.4, donde la heteroestructura α -Fe₂O₃/TiO₂:Bi presenta una mayor

concentración, traducido, de igual manera, en un mayor número de electrones para realizar los procesos electroquímicos de oxido-reducción de manera más eficiente.

3.1.14. Dinámica de los portadores de carga en las heteroestructuras

En el fotoánodo sin dopar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (figura 3.19a), la irradiación inducida por el simulador solar produce la fotoexcitación de los semiconductores. Los electrones generados en el TiO_2 se transfieren al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y los huecos producidos en este último se mueven hacia el TiO_2 , lo cual concuerda con la dinámica de flujo de carga en una heteroestructura tipo II.

La oxidación del agua se lleva a cabo por los huecos en la superficie del fotoánodo y los iones hidrógeno se reducen en el contraelectrodo de platino.

Los fotoánodos dopados con cobalto y cobre (figura 3.19b-c) presentan el mismo flujo de electrones, del TiO_2 hacia el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo, los electrones generados en los óxidos de cobalto y cobre no pueden transferirse debido al bajo potencial que presenta la banda de conducción de dichos óxidos. Mientras tanto, los huecos se mueven del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al TiO_2 y los óxidos metálicos, donde la oxidación del agua se lleva a cabo. A pesar de que la transferencia de cargas mejoró en comparación con el fotoánodo sin dopar, la recombinación presente es significativa debido a una acumulación de electrones producida en los óxidos de cobalto y cobre.

Finalmente, la figura 3.19d muestra la dinámica de los portadores de carga del fotoánodo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{Bi}$. Los electrones generados se mueven del Bi_2O_3

hacia el TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que el flujo de huecos se realiza en la dirección opuesta. Lo anterior se atribuye a potenciales adecuados, tanto de la banda de conducción como la de valencia. La fotooxidación del agua se realiza en el óxido de bismuto y la reducción en el contraelectrodo de platino. La alineación apropiada de las bandas de los semiconductores en esta heteroestructura promueve una mejor y más rápida transferencia de carga, ralentiza la recombinación de cargas y promueve un mejor desempeño fotoelectroquímico.

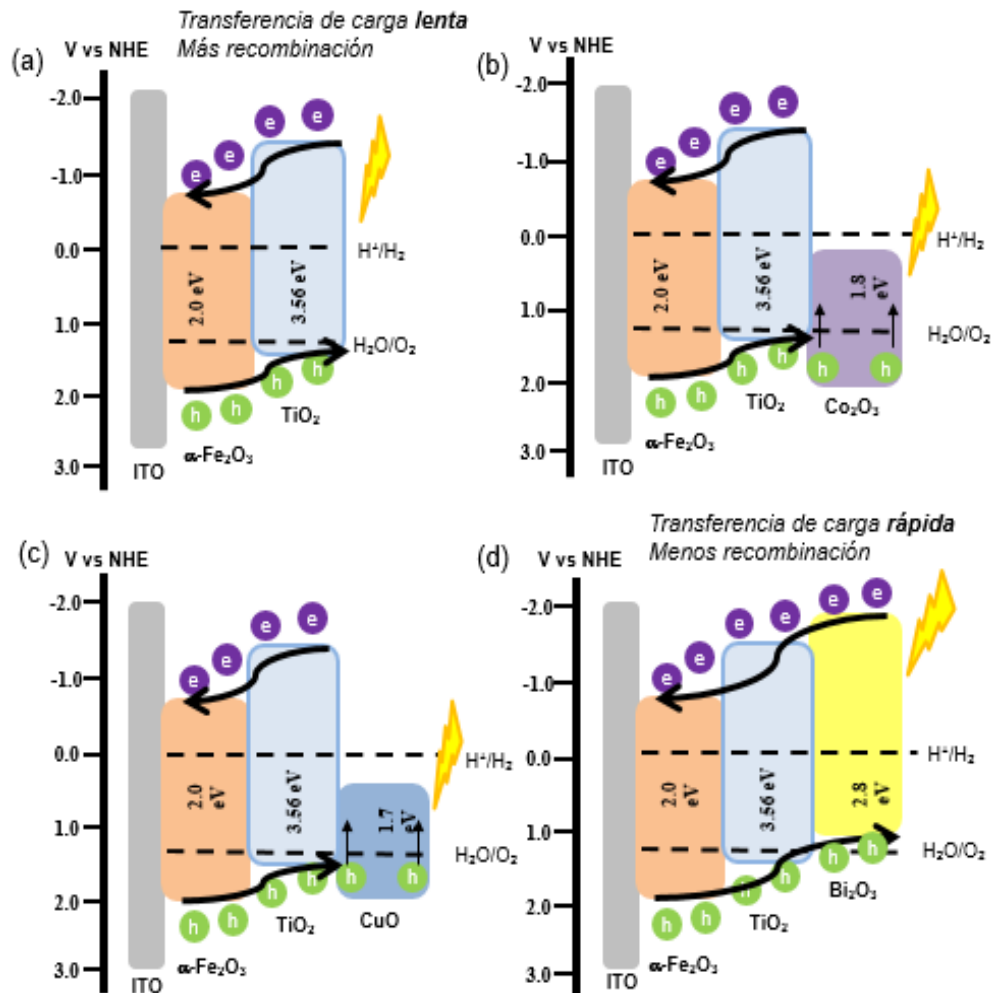


Figura 3.19. Esquema representativo de los mecanismos de transferencia de carga, propuestos para las heteroestructuras preparadas: a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{Co}$, c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{Cu}$, y d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2:\text{Bi}$.

3.2. Parte II: Evaluación de polvos heteroestructurados por microondas base $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en la degradación fotocatalítica de acetaminofén

La segunda parte de este capítulo contiene el análisis y discusión de los resultados de las heteroestructuras $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenidas en forma de polvos por el método de microondas. Se incluye desde la caracterización y su evaluación fotocatalítica, degradando el fármaco acetaminofén. Además, se complementó el estudio con pruebas adicionales que permitieron establecer la estabilidad de los materiales y el mecanismo de degradación.

3.2.1. Caracterización

3.2.1.1. Difracción de rayos X

La figura 3.20 muestra los patrones de difracción de rayos X de los polvos obtenidos por microondas sugieren la preparación del TiO_2 y del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros. En el caso del primero, se muestran los picos característicos en 25.2, 37.8, 48.1, 53.9, 55.0, 62.7 y 68.8° en 2θ , de tal manera que incluyen los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204) y (116), respectivamente.

De igual manera, se muestran los patrones de difracción de las heteroestructuras, los cuales confirman que los materiales sintetizados incluyen la fase anatasa del TiO_2 , correspondiente con la tarjeta JCPDS 01-089-4921, con fracciones de la fase hematita del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se relaciona con la tarjeta JCPDS 02-0915. Las reflexiones de la hematita se representan bien desarrolladas en los picos 24.2, 33.3, 35.6, 41.1, 49.6, 54.1 y 64.0° en 2θ , con planos respectivos (012),

(104), (110), (113), (024), (116) y (300), lo cual confirma la estructura romboédrica del α - Fe_2O_3 .

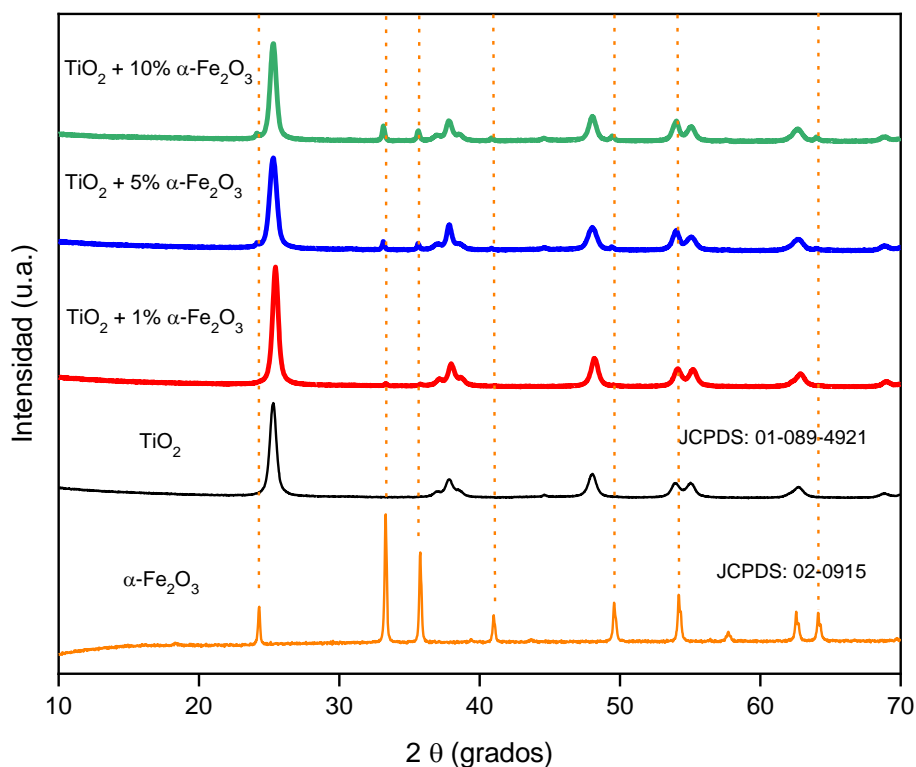


Figura 3.20. Patrones de difracción de rayos X de los materiales base TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros y heteroestructurados, sintetizados por microondas.

Así también, en la figura 3.21 se puede observar la ampliación de los picos principales de ambos semiconductores en las heteroestructuras. La reflexión del TiO_2 disminuye en intensidad conforme aumenta la cantidad de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ agregado, identificando además un ligero crecimiento en las reflexiones típicas de la hematita al incrementar el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ añadido.

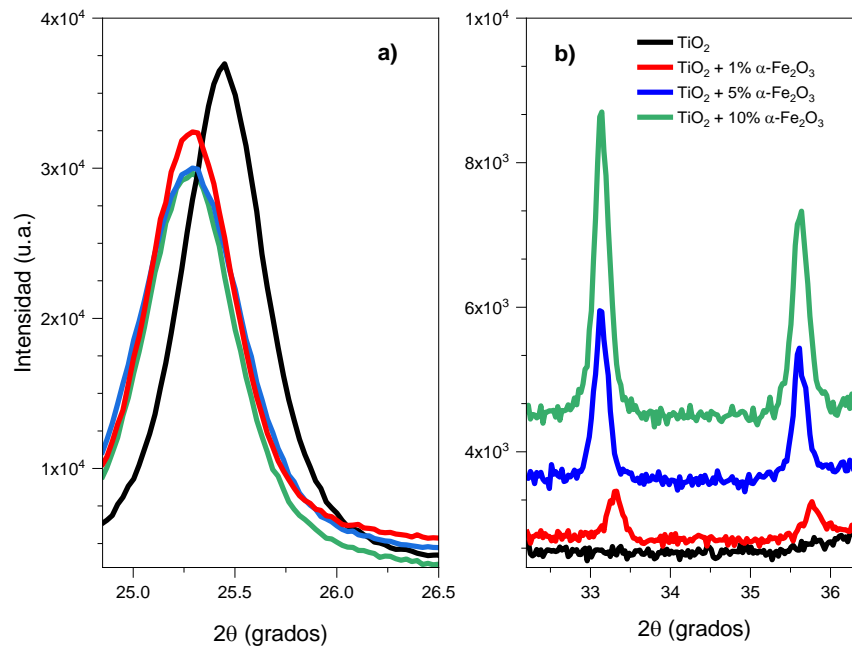


Figura 3.21. Magnificación detallada de la ubicación de los picos principales de las heteroestructuras, correspondientes con a) el TiO_2 y b) el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El tamaño de cristalito se calculó utilizando la fórmula de Scherrer (Ecuación 2.1) considerando el pico de intensidad máxima. Así pues, se calculó en el plano (101), cuyos resultados se muestran en la tabla 3.5, que incluye, además, la información correspondiente a la celda unitaria. El TiO_2 puro presenta un tamaño de cristalito promedio de 15.8 nm, el cual aumenta a 17.1, 16.9 y 17.3 nm en las heteroestructuras de 1, 5 y 10% respectivamente. Los parámetros de red $a = b$ y c , considerando una estructura tetragonal del TiO_2 puro y de las heteroestructuras se evaluaron para los planos de los 25.2 y 37.8° , usando la relación [34]:

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{4}{3} \left\{ \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \right\} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

h, k, l son los índices de Miller,

n representa el orden de difracción,

θ es el ángulo de difracción de rayos X,

d es la distancia interplanar,

λ es la longitud de los rayos X.

Tabla 3.5. Tamaño de cristalito y valores de los parámetros de celda unitaria de los materiales sintetizados.

Muestra	D (nm)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ϵ
TiO ₂	15.8	3.790	9.496	136.43	0.0090
TiO ₂ +1% α -Fe ₂ O ₃	17.1	3.790	9.498	136.50	0.0088
TiO ₂ +5% α -Fe ₂ O ₃	16.9	3.790	9.501	136.54	0.0093
TiO ₂ +10% α -Fe ₂ O ₃	17.3	3.789	9.502	136.56	0.0091

Dichos parámetros de red presentados, $a = b = 3.790$ Å, y $c = 9.496$ Å, en la muestra de TiO₂ puro, concuerdan sistemáticamente con los valores estándar del TiO₂ en según la tarjeta JCPDS 01-089-4921. Para el caso de las heteroestructuras, c fue el parámetro que presentó un cambio en sus valores, traducido, además, en pequeños incrementos en el volumen de celda y en la distorsión de red (utilizando la ecuación). Sin embargo, esta última variación es mínima, y permite establecer que la alteración de la celda no es significativa, e incluso descartar la introducción de α -Fe₂O₃ en la red del TiO₂, sino más bien que,

simplemente se da la conexión interfacial entre ellos, y por ende la formación de la heteroestructura [35].

3.2.1.2. Espectroscopía de UV visible

El espectro de absorción de UV-vis de los polvos sintetizados se muestra en la figura 3.22. Las heteroestructuras con 1, 5 y 10% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentaron un mejoramiento en la absorción comparándolas con el dióxido de titanio TiO_2 puro en orden $\text{TiO}_2 + 5\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 + 1\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 + 10\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. En este trabajo, el mejoramiento observado en la absorción de luz visible de la muestra con 5% representa la generación de más electrones fotoexcitados y la posibilidad de incrementar la eficiencia fotocatalítica.

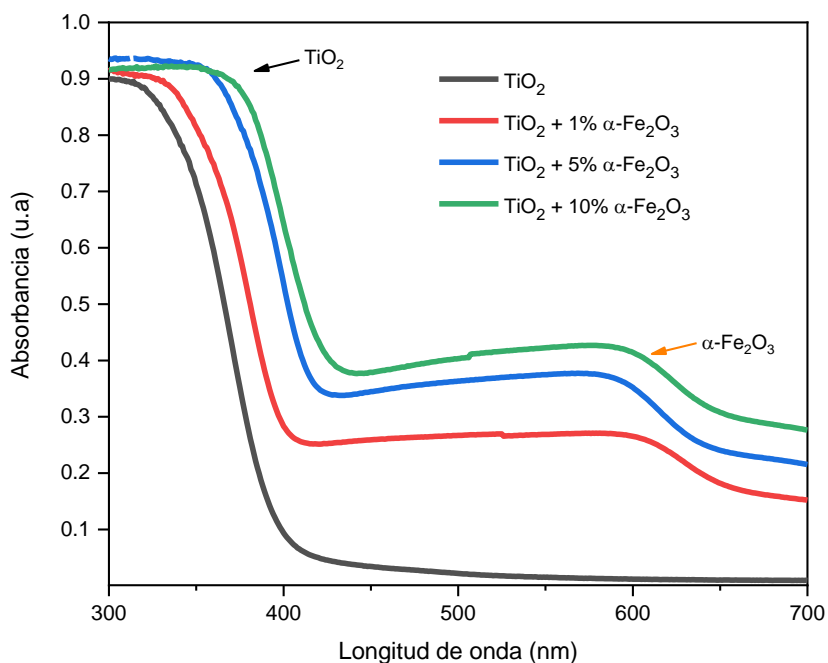


Figura 3.22. Espectro de absorción de UV-vis de los diferentes fotocatalizadores base $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenidos por microondas.

La absorción de los polvos heteroestructurados se ubica aproximadamente en un rango de 400 a 430 nm, superando los 385 nm típicos que se obtienen con el TiO_2 . De igual manera, aproximadamente en 620 nm aparece una transición, la cual puede relacionarse con la presencia del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

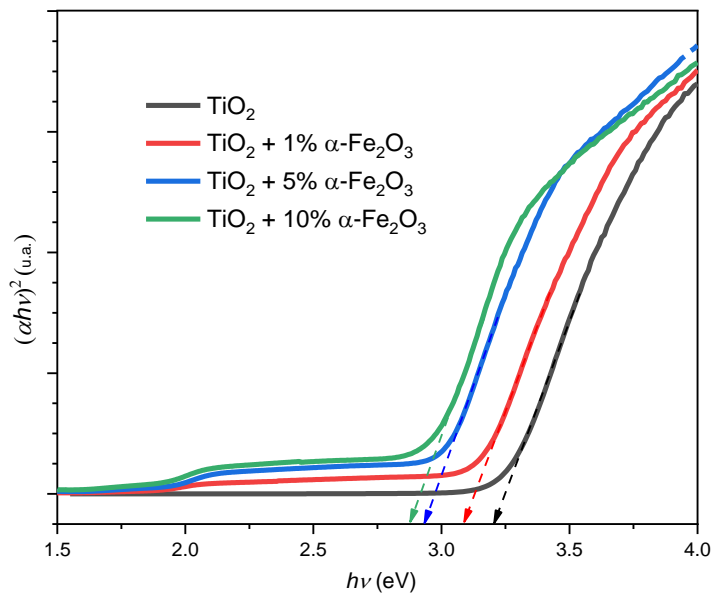


Figura 3.23. Gráfico de Tauc obtenido con la información de absorción de UV-vis de los polvos de TiO_2 y de las heteroestructuras con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La figura 3.23 muestra la energía de banda prohibida de los materiales puros y las heteroestructuras, obtenidas de la relación $\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$, que corresponden con las gráficas de Tauc [36]. La muestra de TiO_2 puro en su fase anatasa presentó un E_g típico de 3.2 eV (ver tabla 3.6). Mientras que las heteroestructuras lograron reducir su energía de banda prohibida hasta 2.8 eV. De esta manera, se puede corroborar la mejora en la absorción en la región de la luz visible por parte de dichas heteroestructuras, es decir, el agregar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al

TiO₂, se desplaza o recorre de la región ultravioleta al visible, permitiendo una mayor eficiencia de degradación de acetaminofén, como pudo comprobarse en las pruebas fotocatalíticas.

Tabla 3.6. Energía de banda prohibida del TiO₂ y de las heteroestructuras, determinada mediante los gráficos de Tauc.

Muestra	<i>E_g</i> (eV)
TiO ₂	3.22
TiO ₂ +1% α-Fe ₂ O ₃	3.08
TiO ₂ +5% α-Fe ₂ O ₃	2.92
TiO ₂ +10% α-Fe ₂ O ₃	2.88
α-Fe ₂ O ₃	1.92

3.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Para establecer la morfología de los materiales sintetizados se realizó un análisis por medio de microscopía electrónica de barrido de todas las muestras. Las imágenes de los materiales puros y de las heteroestructuras se presentan en las figuras 3.24.

El óxido de hierro presentó partículas de gran tamaño del rango de micras, sin una forma específica definida (figura 3.24a). Por otro lado, el TiO₂ puro se obtuvo en forma de esferas nanométricas muy bien definidas (figura 3.24b), cuya independencia y/o separación entre cada una de ellas se va perdiendo conforme se añade α-Fe₂O₃ en las heteroestructuras, esto debido a que tienden a formar

aglomerados o depositarse sobre la superficie del α -Fe₂O₃. Así pues, no se altera la morfología del TiO₂, lo que sugiere la eficacia del método de síntesis [37], como se observa en la figura 3.25.

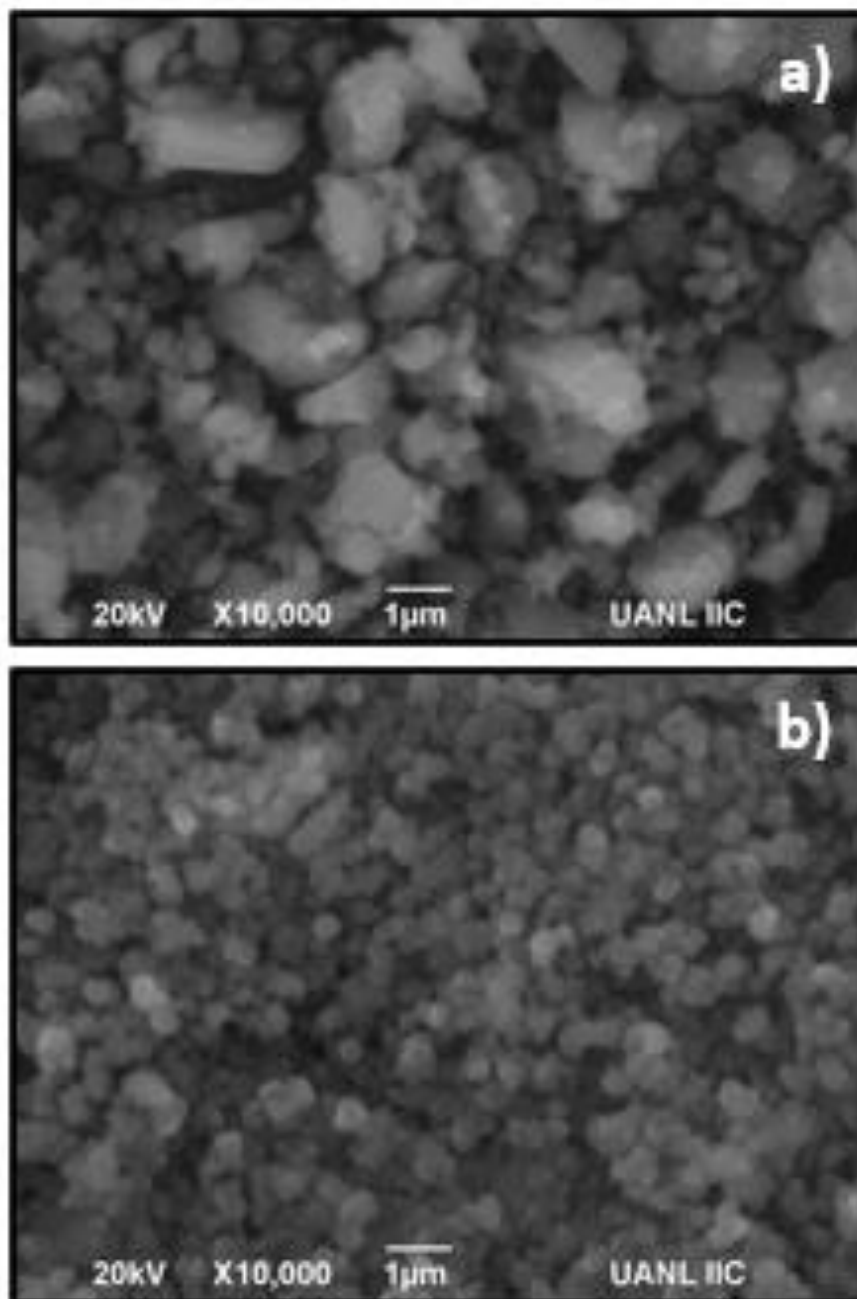


Figura 3.24. Micrografías obtenidas por SEM de los materiales puros, sintetizados por microondas: a) α -Fe₂O₃ y b) TiO₂.

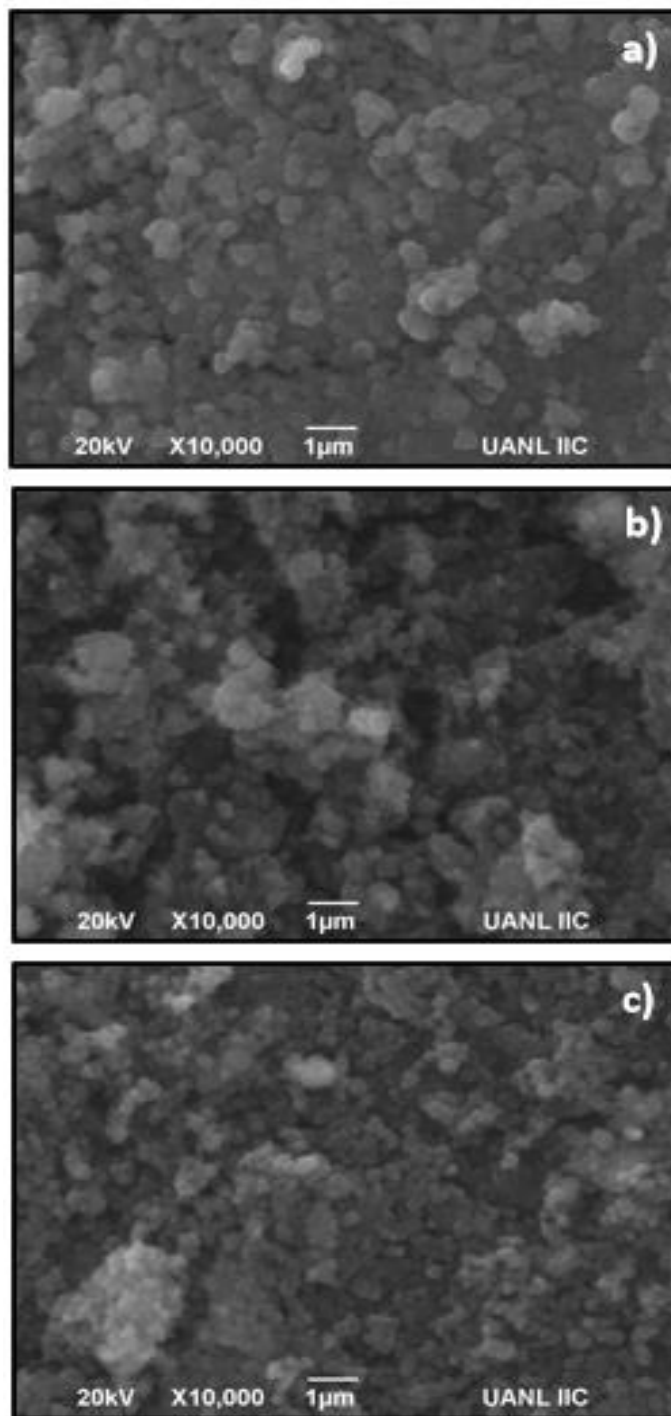


Figura 3.25. Imágenes de SEM de las heteroestructuras con variación en el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ añadido: a) 1%, b) 5%, y c) 10%.

Además, los aglomerados esféricos en las heteroestructuras revelan la presencia de ambos materiales, sugiriendo también que la morfología obtenida en conjunto representa cambios significativos en la actividad fotocatalítica de los materiales. Igualmente, es posible corroborar la obtención de las heteroestructuras de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por medio de análisis de EDS, como se muestra en la figura 3.26, identificándose la composición elemental de dichas heteroestructuras, tanto de titanio como cantidades mínimas de hierro.

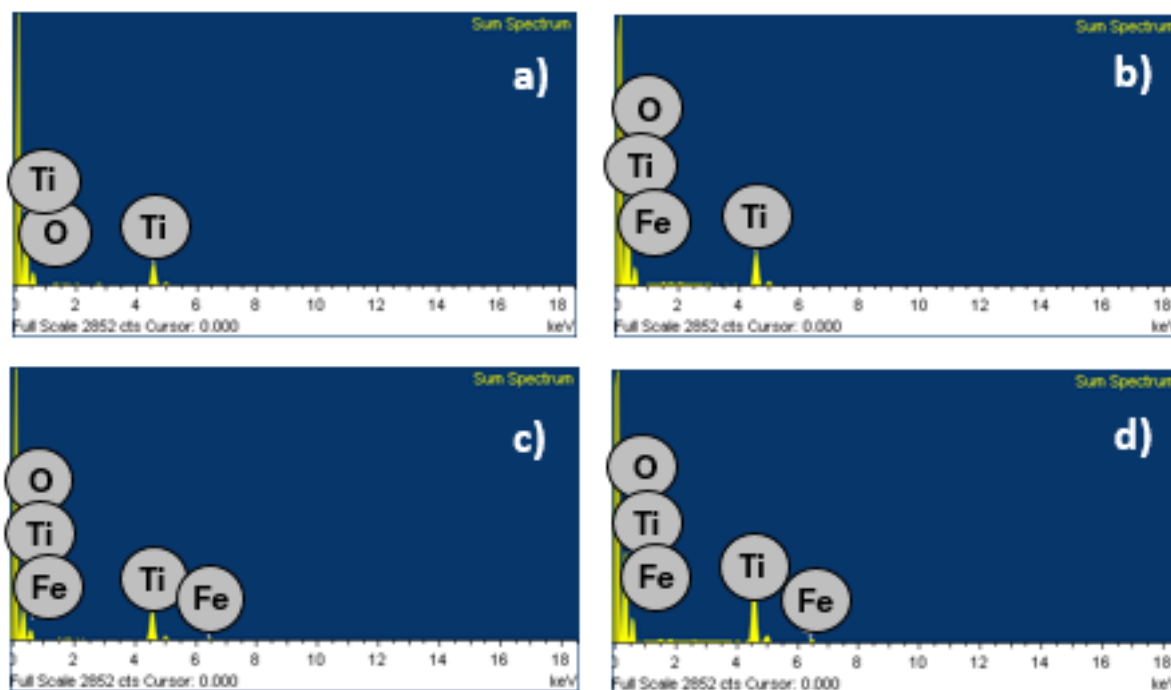


Figura 3.26. Espectro EDS con la composición elemental de a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2 + 1\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, c) $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y d) $\text{TiO}_2 + 10\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.2.1.4. Fisisorción de nitrógeno (método BET)

El análisis BET se llevó a cabo para determinar el área superficial, el tamaño y volumen de poros de las muestras de los materiales sintetizados. Las isothermas

de adsorción-desorción de nitrógeno del TiO_2 puro y de las heteroestructuras se presentan en las figuras 3.27 y 3.28, respectivamente. El área superficial del TiO_2 puro obtenido por el método de microondas es de $128.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Mientras que el diámetro y volumen de poro son 12.83 nm y $0.1869 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, como puede observarse en la tabla 3.7. De igual manera, en la figura 3.27 se confirma que el TiO_2 presenta una isoterma tipo IV con histéresis tipo H3 a presiones relativas de 0.55-0.95, indicando la presencia de una estructura mesoporosa, la cual es útil para aplicaciones fotocatalíticas.

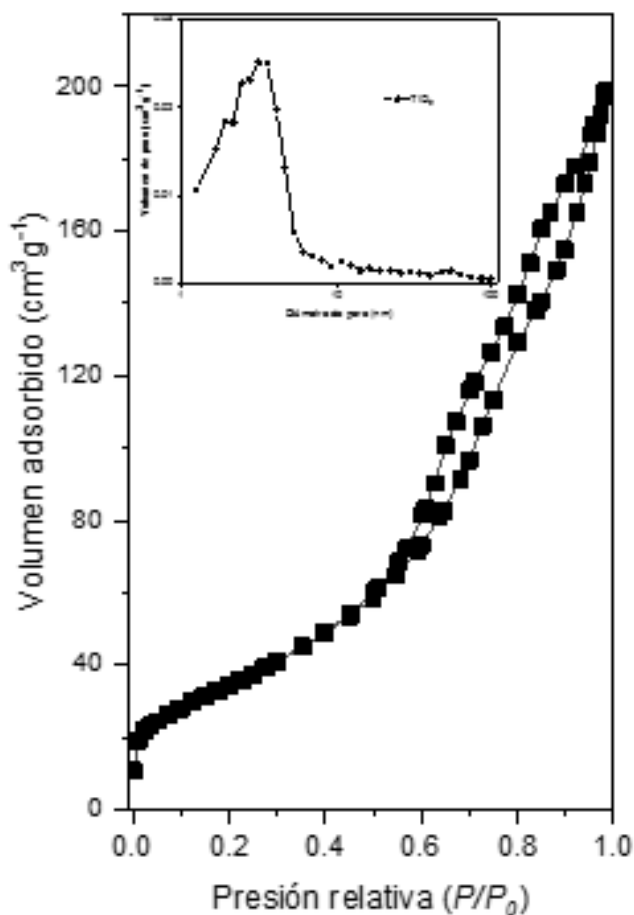


Figura 3.27. Análisis BET de área superficial del TiO_2 puro. *Recuadro:* Perfil correspondiente de distribución de tamaño de poro.

Por otro lado, la figura 3.28a incluye las isothermas de las heteroestructuras, mostrando un comportamiento correspondiente a isothermas del tipo IV, lo que revela que la estructura mesoporosa no se alteró. Sin embargo, las heteroestructuras $\text{TiO}_2+1\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2+5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exhibieron un ciclo angosto de histéresis H1 en el que la adsorción y desorción fueron paralelas entre sí. Además, se sabe que dicha clase de histéresis es correspondiente a materiales con aglomerados de partículas esféricas, comprobándose con la morfología observada por SEM (ver figura 3.25).

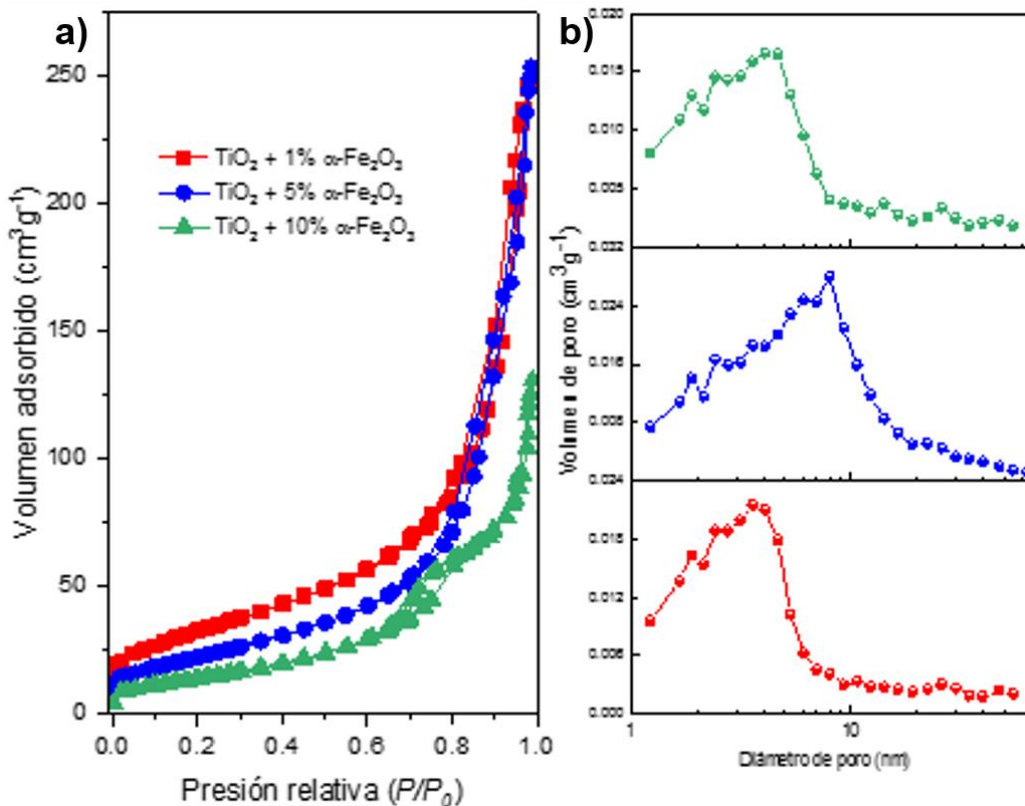


Figura 3.28. Análisis de adsorción-desorción de N_2 en las heteroestructuras preparadas: a) área superficial, y b) distribución del tamaño de poro.

Por otra parte, la heteroestructura $\text{TiO}_2+10\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta un ciclo de histéresis tipo H2 en el intervalo de 0.6-0.8 de presión relativa, el cual se puede

atribuir a la presencia en exceso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que incrementa el tamaño de los aglomerados perdiéndose la definición esférica del TiO_2 .

La figura 3.28b indica que la distribución del tamaño de poro es homogénea, según se observa, se localizan principalmente en intervalos específicos, desplazando el promedio del tamaño de poro por arriba de los 12.83 nm que presenta el TiO_2 puro.

La tabla 3.7 resume los datos obtenidos por el método BET, en ella se puede identificar que las heteroestructuras presentaron área superficial mayor que el TiO_2 puro. Además, el tamaño y volumen de poro máximo encontrados incrementan 50 y 100% en la muestra con 5% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. Lo anterior representa sitios activos más grandes, permitiendo que los portadores de carga cuenten con mayor superficie para llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas, lo cual es congruente con la eficiencia de degradación lograda por dicho fotocatalizador.

Tabla 3.7 Área superficial y medidas del poro de los fotocatalizadores, obtenidas por fisisorción de nitrógeno.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro .poro (nm)	V (cm^3)
TiO_2	128.8	12.83	0.1869
$\text{TiO}_2 + 1\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	118.1	15.80	0.2151
$\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	194.8	19.14	0.3919
$\text{TiO}_2 + 10\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	51.1	16.97	0.2101

3.2.2. Actividad fotocatalítica

3.2.2.1. Degradación fotocatalítica de acetaminofén

La actividad fotocatalítica de los materiales puros y las heteroestructuras fue evaluada contra el fármaco acetaminofén bajo irradiación de luz visible por un periodo de tres horas, y los resultados se muestran a continuación.

En primer lugar, la solución de acetaminofén se irradió bajo luz de Xenón de 35 W, revelando una degradación o fotólisis mínima de aproximadamente 2%. Enseguida, evaluando el TiO_2 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puros, mostraron una degradación máxima del 29 y del 10%, respectivamente para el mismo periodo.

Además, se puede observar que los materiales heteroestructurados mostraron un mejoramiento en la eficiencia de degradación, superior a la de los materiales puros. Lo anterior se atribuye a la formación de la heteroestructura como tal.

Dichos materiales, es decir, el TiO_2 con 1, 5 y 10% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contra la degradación de acetaminofén, tuvieron los resultados que se muestran en la figura 3.29 mostrando una degradación máxima de 52, 91 y 48%, respectivamente. De esta manera se puede decir que, la cantidad añadida idónea de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es de 5% ya que permite una mejora en las diferentes propiedades del material, las cuales favorecen su desempeño fotocatalítico, como se reportó por Yanyan y colaboradores [40], y por Lu y colaboradores [41].

Lo anterior indica que una mejora en la absorción de luz visible, una menor emisión de fotoluminiscencia traducida en menor resistencia a la transferencia de

cargas, mayor área superficial y mejores características de poro, comprueban la eficiencia de la muestra $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

De igual manera, se establece que, a concentraciones menores, en este caso 1% no permite desplazar hacia el visible la absorción de luz, por lo que el flujo y transporte de cargas no es suficiente; por otro lado, un porcentaje elevado, como por ejemplo el 10%, puede promover la recombinación, al encontrarse una concentración elevada de portadores de carga.

Cabe resaltar que, las muestras presentaron una adsorción bastante aceptable, debido a que la máxima fue de 8% con el TiO_2 puro, mientras que con las heteroestructuras alcanzaron entre el 2 y 3%,

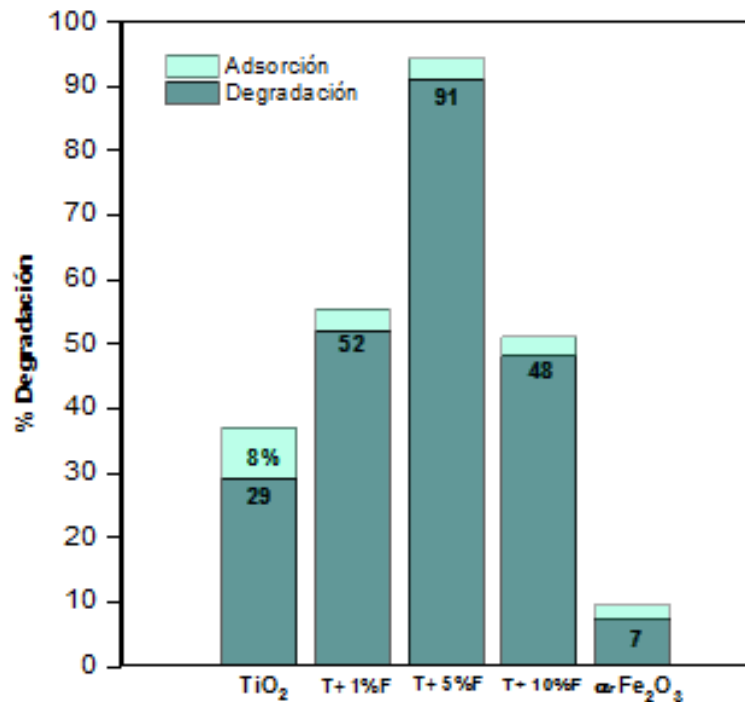


Figura 3.29. Degradación y adsorción de los materiales sintetizados, en el proceso de degradación fotocatalítica de acetaminofén bajo irradiación de luz visible.

3.2.2.2. Efecto de la cantidad de fotocatalizador

La degradación fotocatalítica del fármaco acetaminofén se llevó a cabo usando 50, 100 y 200 mg de cada uno de los materiales por separado, en una solución de 100 mL con 15 mg/L de la molécula orgánica en cuestión.

Las figuras 3.30-3.33 corresponden a los resultados de dichas pruebas de degradación donde se varió la dosis de fotocatalizador utilizado. En ellas se puede observar una tendencia similar de degradación, sin embargo, la eficiencia de ésta varía considerablemente (figura 3.30).

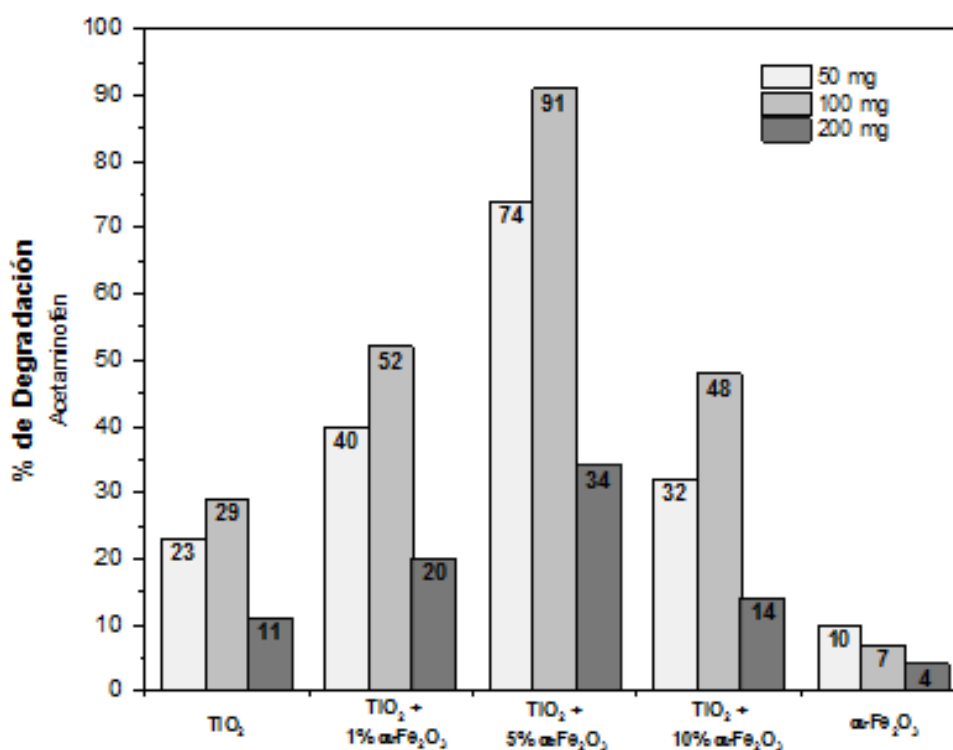


Figura 3.30. Efecto de la dosis de cada fotocatalizador en la eficiencia de degradación de acetaminofén.

La evaluación del α-Fe₂O₃ puro en la degradación de ACE mostró una degradación de 10% o menos, siendo el material menos efectivo para tal

aplicación. Por otro lado, el TiO_2 puro presentó también un desempeño bajo, pero sí superior al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, presentando eficiencias entre 11 y 29%. En cuanto a las heteroestructuras, la figura 3.30 demuestra que los tres fotocatalizadores heteroestructurados presentaron un mejoramiento considerable en la eficiencia de degradación del fármaco.

De la misma manera, se puede determinar que 100 mg de material utilizado representa el valor óptimo para mejorar y obtener las eficiencias máximas contra la molécula de ACE en cada caso (ver también figura 3.31). Por ello, si se considera dicha cantidad como la dosis óptima, la actividad fotocatalítica de las heteroestructuras con 1, 5 y 10% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fue de 1.8, 3.1 y 1.7 veces más alta, respectivamente, comparándola con el TiO_2 en estado puro.

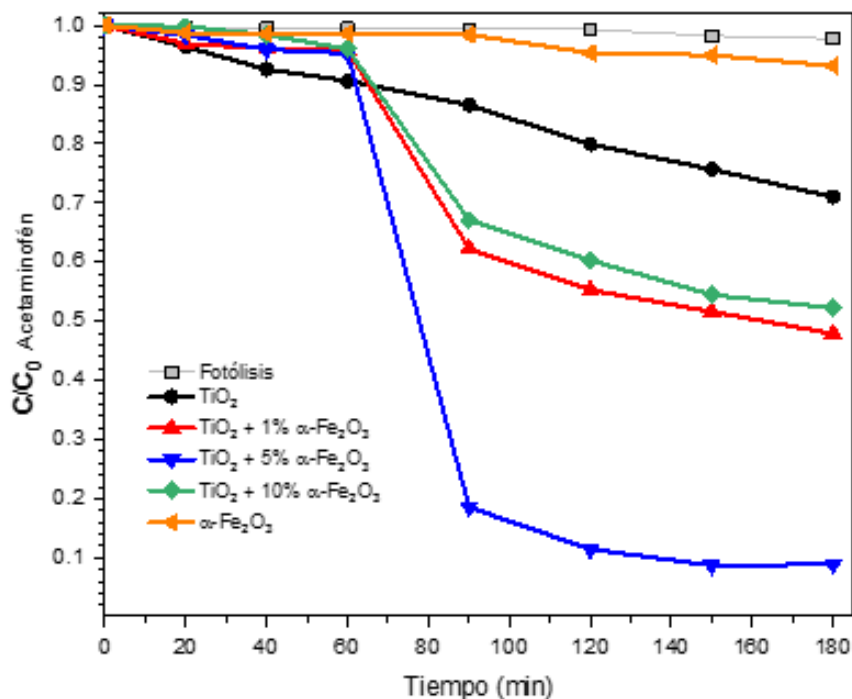


Figura 3.31. Comparación de la eficiencia de degradación, con 100 mg de cada uno de los fotocatalizadores en sus respectivas pruebas.

Analizando el comportamiento con una cantidad mayor de fotocatalizador, en la figura 3.32 se puede observar el desempeño de los materiales al ser añadidos en la que fue la dosis con menor rendimiento, 200 mg.

Se exhibe una disminución en la eficiencia de degradación contra el fármaco. Así pues, se sabe que una cantidad excesiva de catalizador puede reducir la penetración de la luz sobre él, generando un efecto escudo con las partículas suspendidas, de tal manera que disminuye la degradación del fármaco [42].

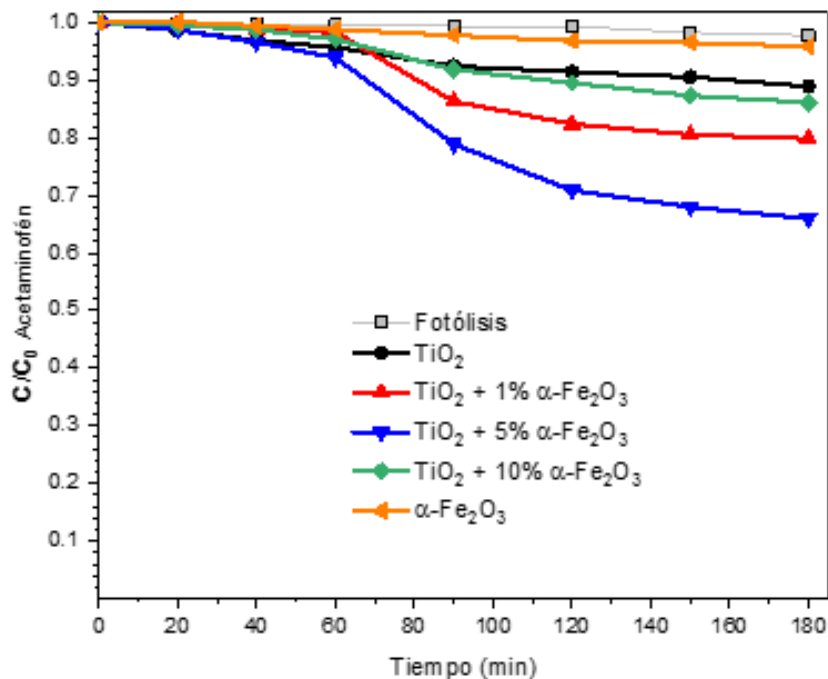


Figura 3.32. Eficiencia de degradación fotocatalítica de acetaminofén, utilizando 200 mg de los materiales sintetizados.

Por otro lado, se pudo dilucidar que, aunque un objetivo en la fotocatalisis es la optimización de costos y materiales, la figura 3.33 demuestra que, utilizando

cantidades menores de fotocatalizador (50 mg) no permite obtener resultados favorables de degradación.

Lo anterior se atribuye a que la eficiencia de fotodegradación de contaminantes orgánicas está fuertemente influenciada por el número de sitios activos de los catalizadores y la habilidad de fotoabsorción de los mismos [43], los cuales en este caso se encuentran en menor cantidad que los casos previos.

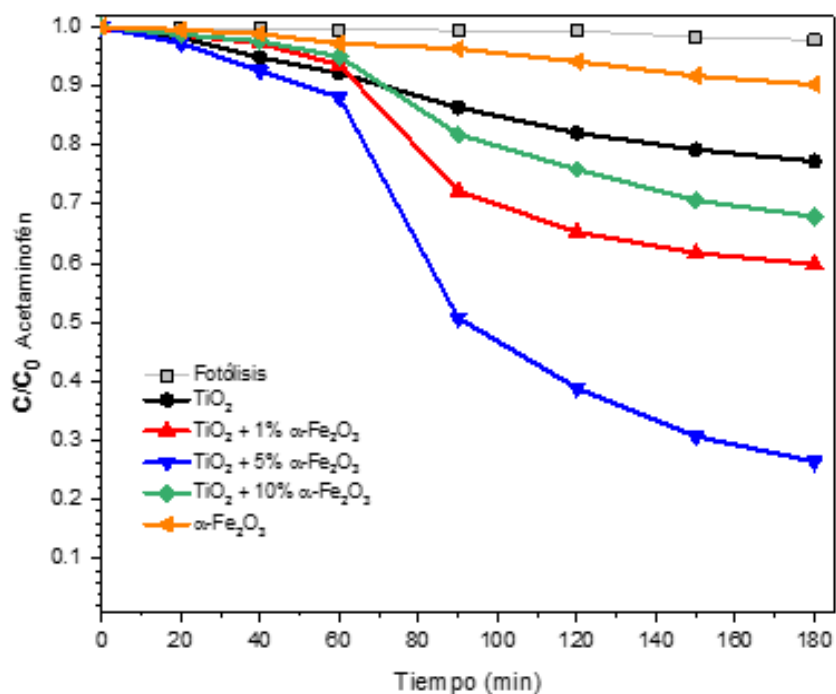


Figura 3.33. Porcentaje de degradación de acetaminofén en presencia de 50 mg de los materiales puros y de las heteroestructuras.

3.2.2.3. Efecto del transporte de carga

El espectro de emisión de fotoluminiscencia del TiO₂ puro comparado con las heteroestructuras se presenta en la figura 3.34. Se puede observar que la

intensidad de la emisión disminuye al formarse las heteroestructuras, logrando el mayor descenso con la muestra con 5% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El espectro de emisión presenta una intensidad predominante en el intervalo de los 350 y 400 nm de longitud de onda, teniendo el pico máximo alrededor de 385 nm, el cual corresponde al valor de banda prohibida de la fase anatasa del TiO_2 (3.2 eV). Además, se establece que el origen de tal emisión se debe a excitones atrapados y estados superficiales generados por la acción del campo cristalino y que pueden relacionarse con la velocidad de recombinación del par hueco-electrón [44-45]. Para ello, se requiere la captura de electrones de la banda de conducción, contribuyendo en eso las vacancias de oxígeno creadas en las heteroestructuras [46].

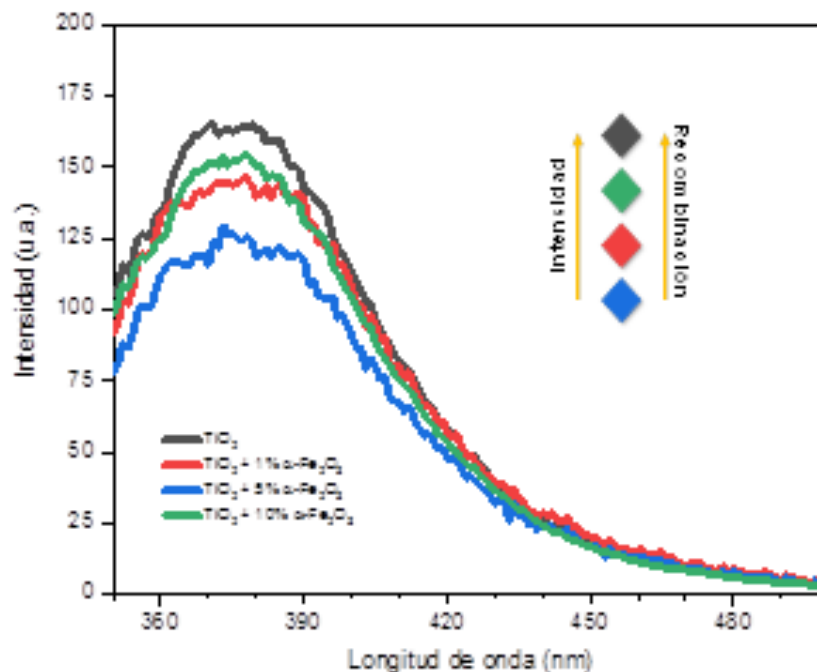


Figura 3.34. Relación del espectro de fotoluminiscencia de las muestras de TiO_2 y de las heteroestructuras, con la recombinación de cargas.

Por otro lado, la figura 3.35 muestra la comparativa de emisión de las heteroestructuras, pero con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, exhibiendo la misma tendencia en la emisión de fotoluminiscencia de los materiales.

El pico atribuido al valor de banda prohibida del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se muestra aproximadamente en 620 nm, lo que representa ~ 2.0 eV. Dicha transición se produce por la transferencia de carga de los átomos de oxígeno a los de hierro [47].

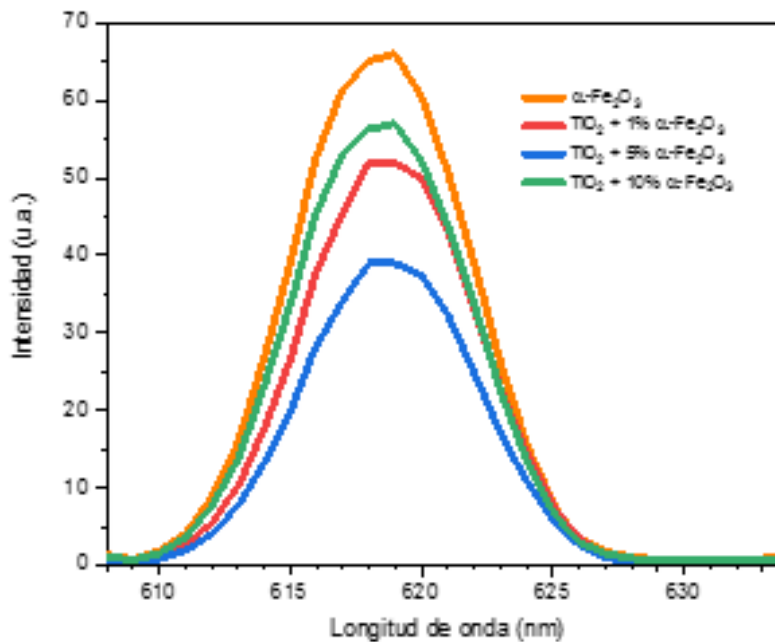


Figura 3.35. Emisión de fotoluminiscencia del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de los materiales heteroestructurados, en la longitud de onda típica del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La disminución de las emisiones de fotoluminiscencia sugiere que, a menor emisión, la recombinación del par hueco-electrón se inhibe más eficientemente, y en este caso se debe a la adición de un segundo semiconductor para la formación

de heteroestructuras, las cuales poseen comportamientos ópticos y de fotoluminiscencia mucho mejores que los materiales puros.

La formación de heteroestructuras conlleva la creación de niveles de energía dentro de la banda prohibida, siendo posible la generación de aceptores cerca de la banda de valencia (BV) y donadores cerca de la banda de conducción (BC), interactuando y transportando energía por la red cristalina, lo cual permite retardar la recombinación [44-47].

Para complementar en análisis del efecto en la transferencia de cargas en los materiales sintetizados, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica por espectroscopía de las muestras pura y heteroestructuradas, presentando en la figura 3.36 las gráficas de Nyquist correspondientes.

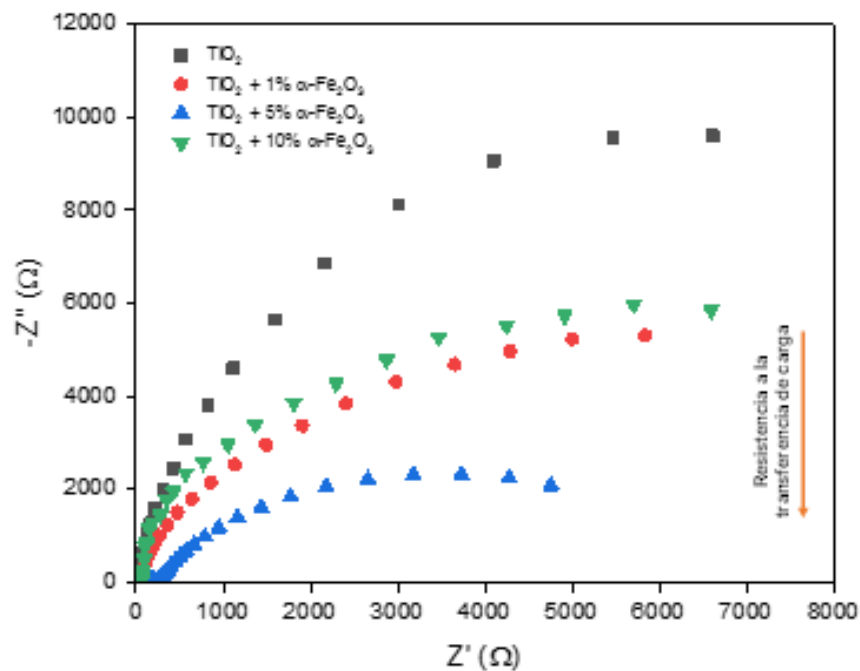


Figura 3.36. Espectro de impedancia para estudiar la resistencia a la transferencia de cargas en la muestra de TiO_2 y en las heteroestructuras.

Las mediciones de impedancia de las muestras de TiO_2 puro y de las tres heteroestructuras se exhiben en forma de un semicírculo, cada punto que los compone representa una frecuencia a la cual fue medida. Las frecuencias intermedias, es decir, aquellas que se ubican en la parte superior de los semicírculos, se asocian con la resistencia a la transferencia de cargas [48], por lo que un semicírculo de menor tamaño se relaciona con una menor resistencia.

Así pues, se puede constatar que las heteroestructuras, específicamente la $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta menor resistencia a la transferencia de cargas, que se traduce en un mejor flujo de electrones y en la disminución de la recombinación.

De esta manera, además, se puede relacionar con la eficiencia en la degradación fotocatalítica de acetaminofén anteriormente evaluada, conseguida gracias a la mejora en la absorción de luz y de otras propiedades fisicoquímicas como el área superficial, tamaño de poro, entre otras.

3.2.2.4. Pruebas de reproducibilidad

Para analizar la estabilidad del material, se seleccionó la heteroestructura $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual, como se ha mencionado, presentó la mejor actividad fotocatalítica en la degradación de acetaminofén.

Se llevó a cabo un proceso de reciclaje del fotocatalizador, realizando las pruebas fotocatalíticas con el mismo procedimiento, en tres ciclos consecutivos, y cuyos resultados se presentan en la figura 3.37. Además, como se explicó en la

sección 2.6.3, el fotocatalizador se recuperó al final de cada ciclo y se utilizó para los siguientes, resultando en una pérdida inferior al 2% de material.

En el primer ciclo, la heteroestructura presenta una eficiencia de 92.7% de degradación. Mientras que, en el segundo y tercer ciclo de la prueba de estabilidad, se lograron obtener degradaciones de 92.3 y 91.4%, respectivamente.

Lo anterior sugiere que el material es estable bajo las condiciones establecidas, debido a que la disminución en el porcentaje de degradación es mínima y puede atribuirse a la falta de control en la recuperación del material.

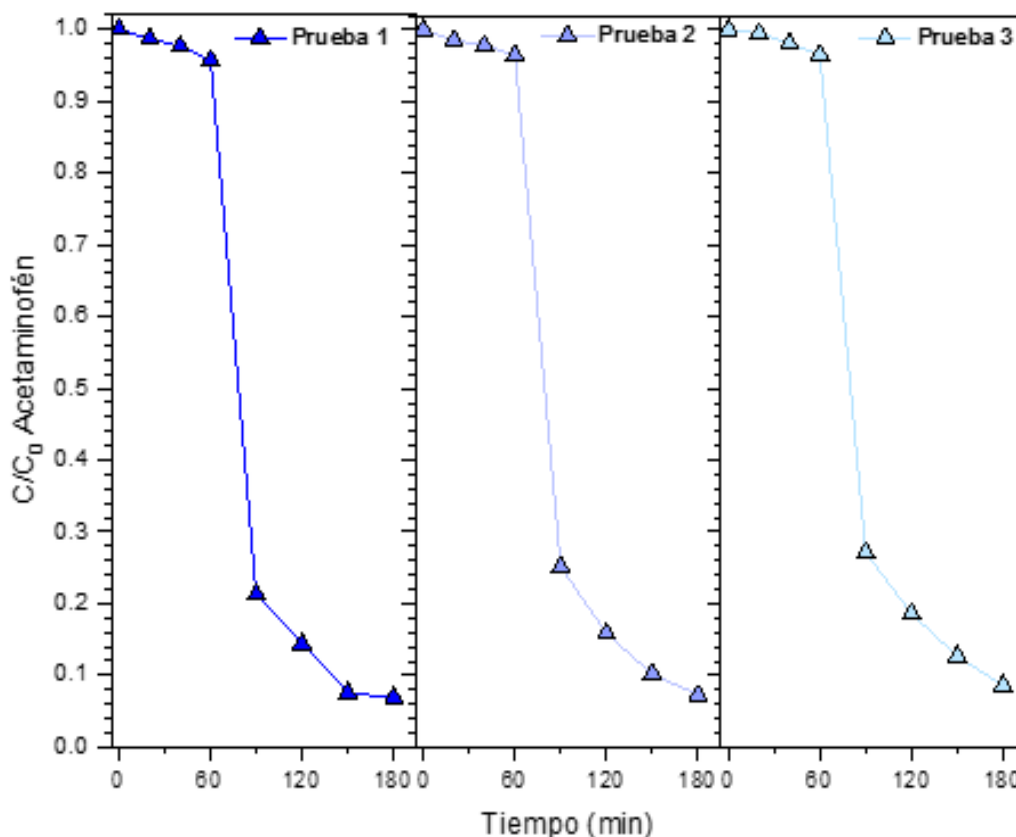


Figura 3.37. Comportamiento del $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la degradación de acetaminofén durante 3 ciclos de la prueba de estabilidad.

3.2.2.5. Pruebas de secuestradores de especies (Scavengers)

En este trabajo se realizaron pruebas de secuestradores de especies, mejor conocidas por su nombre en inglés como *scavengers*. Se sabe que especies como los electrones, huecos, radicales, entre otras, participan en las reacciones fotocatalíticas, por lo que se busca comprender cuales de ellas están involucradas en la degradación del fármaco acetaminofén.

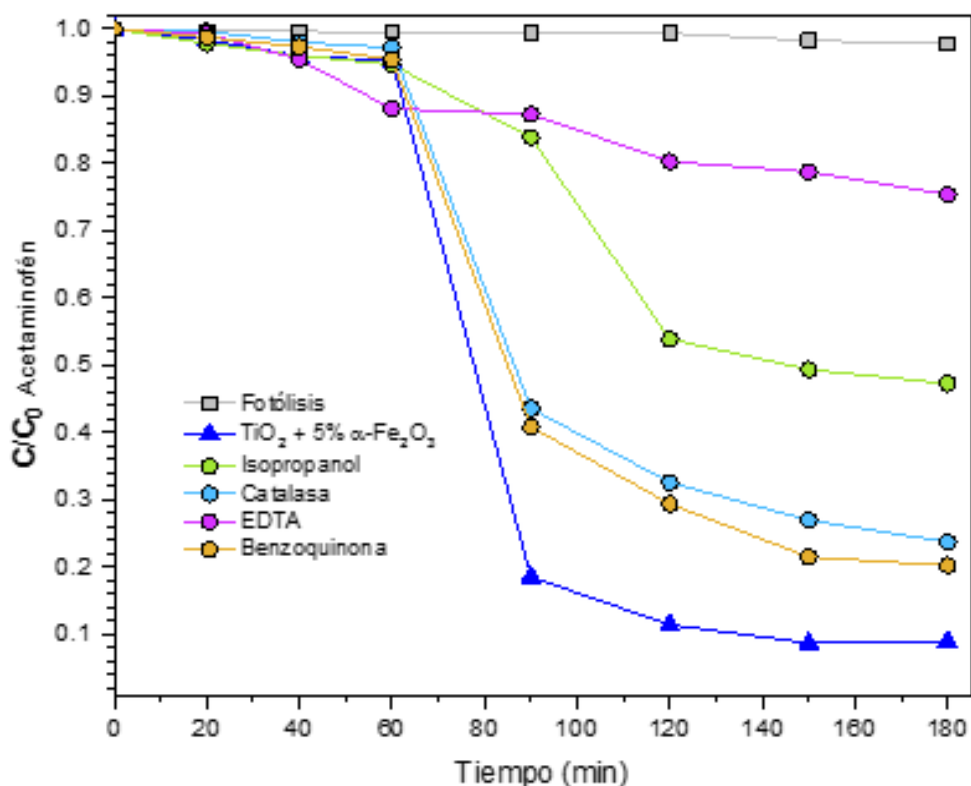


Figura 3.38. Efecto de los secuestradores de especies en la degradación de acetaminofén.

Cabe recordar, que dicha prueba se llevó a cabo en presencia del fotocatalizador más eficiente, TiO₂ + 5% α-Fe₂O₃, y utilizando EDTA, isopropanol, catalasa y benzoquinona, los cuales actuaron como secuestradores de huecos

(h^+), radical hidroxilo (OH^\bullet), peróxido (H_2O_2) y radical superóxido (O_2^-), respectivamente.

La figura 3.38 muestra que la degradación de acetaminofén se reduce a 80% con la benzoquinona, a 78% con la catalasa y a 53% con el isopropanol, lo cual indica que los radicales hidroxilo y superóxido, además del peróxido, no representan un efecto significativo en el proceso fotocatalítico. Por el contrario, utilizar EDTA logró disminuir la degradación 3.5 veces, revelando a los huecos como un factor determinante, es decir, como la especie reactiva principal para la degradación de acetaminofén.

3.2.2.6. Análisis de Carbono Orgánico Total

La determinación del grado de mineralización de la molécula de acetaminofén se realizó a través del análisis de carbono orgánico total, conforme se describe en el apartado 2.6.2. Mientras que, tras llevar a cabo las mediciones, se pudo calcular porcentaje de mineralización, aplicando la siguiente fórmula []:

$$\%TOC = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} * 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde:

TOC_0 concentración TOC inicial,

TOC_t concentración TOC al tiempo t .

La eficiencia máxima de mineralización obtenida fue de 35%, para una reacción de degradación de tres horas, lo cual puede ser indicativo que la degradación se logra por la descomposición de la molécula de acetaminofén como tal, y no por otro tipo de factores.

En ese sentido, el espectro UV-vis de degradación de acetaminofén mostrado en la figura 3.39, presenta el seguimiento que se dio al proceso en el tiempo. Se pueden observar dos bandas características de absorción, una en 210 nm y otra en 243 nm de longitud de onda. Las bandas empiezan a decrecer con el tiempo de reacción, hasta que eventualmente desaparecen, evidenciando la oxidación de los compuestos aromáticos.

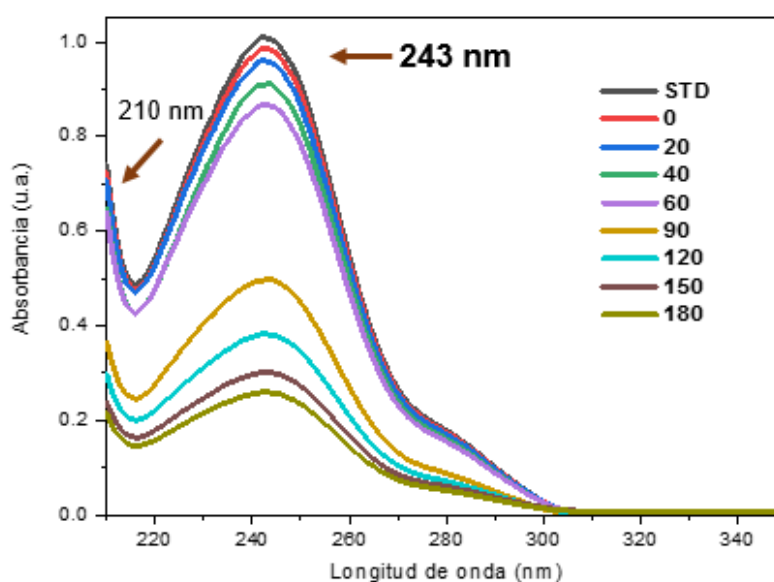


Figura 3.39. Espectro de UV-vis de acetaminofén en presencia de la heteroestructura a diferentes tiempos de irradiación.

La variación de absorción en $\lambda = 243$ nm, está determinada por las transiciones $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de los grupos $C=O$, siendo esta última atribuida a la sustitución de NO_2 para la formación de *p*-nitrofenol, tras interactuar con la banda del fenol [51-52]. En el siguiente apartado, se describen más a detalle: el mecanismo de la degradación fotocatalítica de acetaminofén que ocurre, así como los intermediarios involucrados que se generan.

3.2.3. Mecanismo de reacción fotocatalítica

3.2.3.1. Mott-Schottky y diagrama de bandas

Para determinar el potencial de las bandas de los semiconductores se llevaron a cabo las mediciones de Mott Schottky. Dicho análisis se realizó bajo las condiciones descritas en la sección experimental en el apartado 2.5.2.4.

Se sabe que el potencial de banda plana se obtiene usando la gráfica de Mott Schottky, específicamente la intersección de la pendiente en x. La figura 3.40 muestra los potenciales de banda plana del TiO_2 y de la heteroestructura $\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se pueden observar que los valores son -0.48 y -0.19 V, correspondientes a la banda de conducción de los materiales estudiados. Lo anterior, debido a que una pendiente positiva, típica de semiconductores tipo n , se puede relacionar con dicha banda [49].

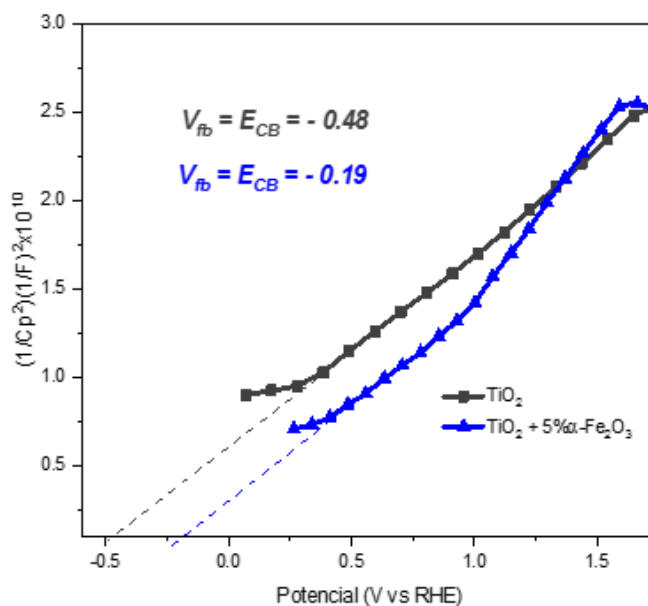


Figura 3.40. Potencial de banda plana de las muestras TiO_2 puro y de la heteroestructura con 5% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Por otro lado, la figura 3.41 presenta la comparación de diagramas de bandas del TiO_2 puro y de la heteroestructura con 5% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La banda de conducción fue la encontrada en el análisis de Mott Schottky, mientras que la banda de valencia se determinó mediante el cálculo [50]: $BV = BC - E_g$, usando el valor de banda prohibida encontrado en las mediciones de UV-vis.

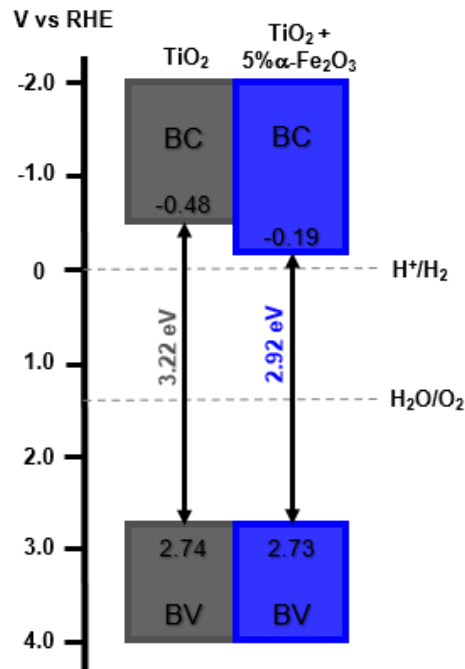


Figura 3.41. Diagrama de los niveles de energía correspondientes a los potenciales de las bandas de conducción y valencia del TiO_2 puro y de la heteroestructura con 5% de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La posición de los niveles de energía en el TiO_2 resulta adecuada para que se lleven a cabo tanto las reacciones fotocatalíticas de reducción como la de oxidación, sin embargo, el valor de E_g no es favorable. En cambio, en la heteroestructura, además de presentar potenciales de reducción y oxidación en las bandas de conducción y valencia, respectivamente, se puede predecir y comprobar un mejor desempeño fotocatalítico, debido al estrechamiento de la

energía de banda prohibida, es decir, disminuyó el E_g de la muestra. El descenso de E_g se atribuye a un posible solapamiento de las bandas del TiO_2 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, logrado tras la formación de la heteroestructura.

Asimismo, la tabla 3.8 presenta el resumen de la información sobre las bandas del TiO_2 y de la heteroestructura con 5% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donde ambas tienen el mismo nivel de la banda de valencia, difiriendo el potencial de la banda de conducción, la cual sube 0.3 V en la muestra acoplada heteroestructuralmente.

Tabla 3.8. Resumen de los datos sobre la energía de bandas de la muestra pura y la heteroestructura más eficiente.

Muestra	E_g (eV)	$V_{fb} = V_{BC}$ (V vs RHE)	V_{BV} (V vs RHE)	N_D
TiO_2	3.22	-0.48	2.74	3×10^9
$\text{TiO}_2 + 5\% \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2.92	-0.19	2.73	6×10^9

Se conoce que la banda de conducción del TiO_2 procede de los orbitales $3d$ del catión Ti^{4+} , entonces, la modificación de la BC se puede atribuir a que iones Fe^{3+} de la hematita están ocupando dichos niveles, o como lo establecen Jing y colaboradores en su estudio, la densidad de sitios del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ forma un orbital aislado por debajo de la banda de conducción, desplazándola positivamente y permitiendo que el TiO_2 absorba la luz en el rango visible [53].

A partir de lo anterior, aumenta el flujo y transporte de portadores de carga, cuya densidad en la heteroestructura (ver tabla 3.4), demuestra una mayor cantidad de cargas negativas. La separación de los electrones y huecos se dará tras

la irradiación de luz; la fotoexcitación de los primeros, hará que se acumulen en la BC o en el nivel recién creado, mientras que los huecos se producen simultáneamente, los cuales pueden realizar la degradación del fármaco de manera más eficiente, debido al poder de oxidación y mayor movilidad, conseguidos por la disminución de la energía de banda prohibida.

3.2.3.2. Mecanismo propuesto de degradación

Considerando los valores de energía de banda prohibida de la tabla 3.6, las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pudieron activarse bajo radiación de luz visible, contrariamente a lo sucedido con el TiO_2 , el cual, presentó mayor dificultad para hacerlo debido al intervalo de absorción en el que se encontraba.

La combinación de los semiconductores proporciona un camino mucho más libre para la transferencia de cargas, puesto que una mejor conectividad en la interfaz $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ promovida, probablemente por el método de microondas, suscita las separaciones de carga, es decir, la migración directa de las cargas fotogeneradas de la banda del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al TiO_2 .

Así pues, la formación de la heteroestructura contribuye a ampliar la región de absorción de luz y facilita su rendimiento fotocatalítico. La actividad fotocatalítica posibilita relacionar la recolección de luz, separación e inyección de cargas para los semiconductores heteroestructurados. De tal manera que, la vía para la transferencia de portadores de carga fotogenerados resulta realmente importante para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica, la cual, además, se

potencia debido a que la tasa de recombinación de los pares hueco electrón fue inhibida en las heteroestructuras.

La figura 3.42 muestra como dos materiales con niveles de energía dispares de las bandas de conducción y valencia pueden complementarse para promover la movilidad de portadores y mejorar la transferencia interfacial de cargas.

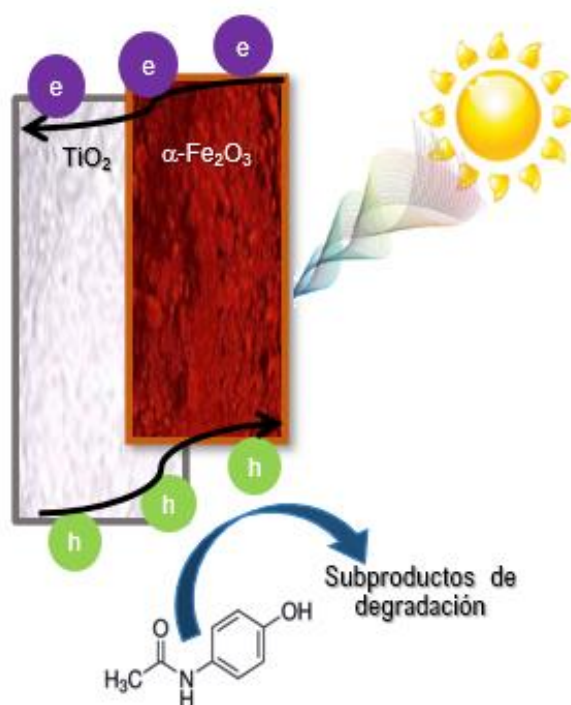


Figura 3.42. Posible ruta para la transferencia de cargas en la heteroestructura TiO₂/α-Fe₂O₃ bajo irradiación de luz visible.

La banda de conducción del α-Fe₂O₃ es más negativa que la del TiO₂, por lo tanto, los electrones se transfieren del α-Fe₂O₃ a la banda de conducción del TiO₂. De esta manera, los huecos fotoexcitados permanecen en la banda de valencia del α-Fe₂O₃, mientras que el TiO₂ participa como colector de los

electrones fotogenerados, promoviendo la separación eficiente del par hueco-electrón.

Consecuentemente, los huecos generados migran a la superficie y, de acuerdo con los resultados de las pruebas de secuestradores de especies, se sabe que son los encargados de realizar el proceso de fotodegradación de acetaminofén. En primer lugar, se lleva a cabo la hidroxilación del anillo bencénico, provocando la formación de 3-hidroxiacetaminofen y liberando acetamida como subproducto.

Consecutivamente, se genera el rompimiento de enlaces entre el grupo amino y el metanol sustituido en la molécula de acetaminofén, produciendo subproductos de degradación como 4-aminofenol y nitrofenol. Lo anterior, indica entonces, la mineralización de acetaminofén por oxidación y sustitución de su anillo aromático en *orto*-, *para*-, y *meta*-, generando la formación de los subproductos antes mencionados.

Dichos subproductos se caracterizan tener cierto grado de toxicidad, sin embargo, su efecto es mínimo, debido a que pueden descomponerse en ácidos biodegradables de cadena más corta, por ejemplo, en ácido oxálico u oxámico, muy probablemente por acción de radicales hidroxilo que hayan quedado en la solución. Esto último se puede justificar de acuerdo con los resultados de secuestradores de especies, donde, el isopropanol presentó un efecto medianamente significativo en la actividad fotocatalítica, por lo que se espera la presencia, en menor grado, de dichos radicales.

4. CONCLUSIONES

- ❖ Las películas heteroestructuradas compuestas por una capa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, seguida de otra de TiO_2 dopado con sales de metales nobles de cobalto, cobre y bismuto, se prepararon satisfactoriamente mediante el método de sol-gel spin-coating, que eventualmente se acoplaron en forma de electrodos (fotoánodos), para facilitar las mediciones. Se determinó que la cantidad de capas depositadas supone relación con el espesor de la película y con una consiguiente mejora en la absorción de luz por parte de los materiales.
- ❖ Por medio de radiación por microondas se sintetizaron polvos de TiO_2 en arreglo heteroestructurado con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, agregando este último en diferentes porcentajes: 1, 5 y 10%. Dicho método de síntesis permitió obtener los materiales con sus características típicas, consumiendo menor cantidad de energía para su formación y requiriendo menos tiempo que por los métodos convencionales de calcinación.
- ❖ Se emplearon varias técnicas en la caracterización de los materiales, las cuales incluyeron la estructural, morfológica, óptica, eléctrica y superficial. Los resultados observados proporcionaron información aceptable, es decir, las fases de los materiales y sus datos de celda unitaria se comprobaron

con las tarjetas correspondientes del JCPDS; la morfología y las distancias interplanares encontradas por SEM y TEM, respectivamente, muestran la formación de las heteroestructuras. Por otro lado, la absorción medida por UV-vis, demostró las transiciones de ambos materiales en las longitudes de onda correspondientes, obteniéndose también, valores de energía de banda prohibida característicos, ~ 3.2 eV para el TiO_2 y ~ 2.0 eV el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Además, el análisis superficial realizado por XPS a las películas y por BET a los polvos, señaló, en el primer caso, la presencia de los iones metálicos que se encargaron de mejorar el desempeño fotoelectroquímico, mientras que, en el segundo, los valores de área y poro óptimos de la heteroestructura para la degradación fotocatalítica.

- ❖ La evaluación fotoelectroquímica de descomposición de la molécula de agua se desarrolló en una celda de tres electrodos, aplicándose una serie de técnicas para el estudio de la oxidación del agua. Se determinó que el dopaje del TiO_2 favoreció el desempeño fotoelectroquímico, siendo la muestra con bismuto ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{:Bi}$) la mejor. Comparándola con la muestra sin dopar, presentó 4.5 veces más densidad de fotocorriente y 5.5 veces más eficiencia de fotoconversión, lo que es indicativo que la luz que llegaba al sistema era fácilmente utilizada en el proceso fotoelectroquímico.
- ❖ De igual manera, se realizaron pruebas de impedancia que permitieron conocer el comportamiento de los fotoánodos. Se pudo clasificar a los semiconductores como tipo n , se corroboró que la muestra con bismuto presentaba una mayor densidad de donadores que mejoraron la

conductividad de dicha muestra, haciendo más eficiente el transporte de electrones y huecos, lo que pudo comprobarse al presentar una menor resistencia a la transferencia de cargas. Demostrando así, la efectividad del dopaje como estrategia para mejorar el desempeño fotoelectroquímico en el rompimiento de la molécula de agua.

- ❖ La heteroestructura $\text{TiO}_2+5\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ logró la mejor eficiencia de degradación fotocatalítica de acetaminofén, superando 3 veces la actividad del dióxido de titanio puro. Lo anterior se atribuye a que presentó una menor energía de banda prohibida, mejorando la absorción en el espectro visible. Además, obtuvo un área superficial y tamaño de poro superiores. De igual manera, se observó una menor emisión de fotoluminiscencia que se relaciona a una menor recombinación, la cual se comprobó con los gráficos de Nyquist, donde mostró la menor resistencia a la transferencia de cargas.
- ❖ Se pudo comprobar la estabilidad de la heteroestructura $\text{TiO}_2+5\%\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, debido a que, tras 3 ciclos de medición, el porcentaje de degradación no tuvo una variación significativa, superando el 90% en todas las pruebas. Lo cual señala la eficiencia del material en la descomposición de acetaminofén, que, complementándose con el resultado de carbono orgánico total, donde se obtuvo una mineralización del 35%, se puede suponer el rompimiento efectivo de la molécula orgánica.
- ❖ Las evaluaciones fisicoquímicas y electroquímicas de los materiales permitieron obtener los datos necesarios para comprender los mecanismos

seguidos, en ambos procesos se da un funcionamiento similar. Los electrones fluyen del semiconductor con la banda de conducción más negativa, a la BC del otro. Entonces los huecos fotogenerados en el segundo semiconductor se mueven hacia la BV del primero. Todo lo anterior forma parte de un acoplamiento de heteroestructura tipo II. A partir de este punto ocurre la oxidación por parte de los huecos: a) en el caso de las películas, los huecos siguen fluyendo hasta el dopante (bismuto) y sucede la descomposición de la molécula de agua; b) mientras que, en los polvos, según los resultados de las pruebas de secuestradores de especies, son los huecos los encargados de oxidar la molécula orgánica de acetaminofén.