

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas



Fabricación de nanocompuestos de GO/r-TiO₂ y su evaluación para degradación fotocatalítica del tinte orgánico azul de metileno

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

Presentada por

Miguel Ángel García García

Dirigida por

Dr. Umapada Pal, BUAP

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando, BUAP

Puebla Pue.

Septiembre de 2023

Título: Fabricación de nanocompuestos de GO/r-TiO₂ y su evaluación para degradación fotocatalítica de tintes orgánicos.

Estudiante: MIGUEL ÁNGEL GARCÍA GARCÍA

Agradecimientos

Al Dr. Umapada Pal, por sus enseñanzas y dedicación, gracias a lo cual fue posible la realización de este documento. Gracias a él comprendí lo que en verdad significa ser un científico, la dedicación y compromiso que se necesita en esta profesión.

A la Dra. Martha Alicia Palomino Ovando, por su tiempo y apoyo en la realización de este trabajo, siempre con amabilidad y disposición de ayudarme y orientarme en todo lo que necesité.

Al grupo de investigación del Dr. Umapada Pal, al Dr. Francisco Cancino, a la Lic. Margarita María, a la Dra. Alba Arenas y a todos sus estudiantes con los que tuve la fortuna de coincidir por su apoyo y compañerismo, por siempre ayudarme a resolver mis dudas, orientarme en el laboratorio y hacer más amenos mis días de trabajo, sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

A mi familia, a mis padres José Ángel y Emelia por todo lo que me han dado y su apoyo incondicional en todo momento, sin ellos jamás lo habría logrado, los amo. A mis hermanos Fátima Karina y Gustavo Ángel por siempre alegrar mis días y su apoyo en todo lo que necesité.

Por último agradecer a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado VIEP por el apoyo en la realización de este trabajo mediante el proyecto 00262.

Índice general

Resumen	XI
Objetivos	XIII
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1. Dióxido de titanio	5
2.2. Óxido de grafeno	7
2.3. Nanocompuestos de TiO ₂ /GO	9
2.4. Proceso fotocatalítico con TiO ₂	10
2.5. Azul de metileno (AM).....	12
3. Metodología experimental	15
3.1. Preparación de materiales	15
3.1.1. Preparación de nanopartículas reducidas de TiO ₂	15
3.1.2. Preparación del óxido de grafeno	16
3.1.2. Preparación de nanocompuestos de GO/r-TiO ₂	16
3.2. Técnicas de caracterización	17
3.2.1. Difracción de rayos X	17
3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	17
3.2.2. Espectroscopia de reflectancia difusa	18
3.2.2. Evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos GO/r-TiO ₂	18
4. Resultados y discusiones	19
4.1 Caracterización por difracción de rayos X	19
4.2 Caracterización TEM.....	21
4.3 Caracterización óptica por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	24
4.4 Evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos GO/r-TiO ₂	26

5. Conclusiones	33
Bibliografía	35
Apéndice	43
Difracción de rayos X (XRD).....	43
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	45
Espectroscopía por reflectancia difusa	47

Índice de figuras

Figura 1.1 Numero de publicaciones y citas con las palabras clave "dióxido de titanio", "grafeno" y "óxido de grafeno" [21]	4
Figura 2.1 Estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO_2 , rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y anatasa (tetragonal) [23]	5
Figura 2.2 Esquema de la generación del par electrón-hueco en el TiO_2 , donde CB y VB representan las bandas de conducción y de valencia, respectivamente [25].....	6
Figura 2.3 Estructuras cristalinas de los diferentes alótropos del carbono. (de izquierda a derecha) Tridimensionales: diamante y grafito (3D); bidimensionales: grafeno (2D); unidimensionales: nanotubos (1D); y cero dimensionales: fullerenos [28]	7
Figura 2.4 Esquema de la estructura del óxido de grafeno de acuerdo con los datos HRTEM de Erickson et al. [31]. Las regiones prístinas de grafeno se indican mediante hexágonos verdes, las regiones que contienen funcionalidades de oxígeno se indican en magenta y los agujeros en el plano basal marcados en blanco tienen un tamaño aproximado de 8x8 nanómetros [29].	8
Figura 2.5 Representación esquemática del proceso fotocatalítico para degradación de tintes orgánicos por nanoestructuras de TiO_2 [38].....	11
Figura 2.6 Estructura química del azul de metileno (AM) [42]	13
Figura 2.7 Pasos de reacciones probables en la degradación fotocatalítica del azul de metileno [43].....	14
Figura 3.1.1 Representación de algunos de los pasos realizados en la obtención de las nanopartículas reducidas de TiO_2	15
Figura 3.1.2 Representación de algunos pasos realizados en la obtención de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2	17
Figura 4.1 Patrones de difracción rayos X de los nanocompuestos GO/r – TiO_2	19
Figura 4.2 Imágenes TEM de las muestras de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2 ; (A) DG-5, (B) DG-5-GO-0.5, (C) DG-GO-1 Y (D) DG-5-GO-2.....	22
Figura 4.3 Histogramas de distribución de las estructuras cuasi esféricas de la muestra de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2	22
Figura 4.4 Espectros de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible de los nanocompuestos GO/r- TiO_2	24
Figura 4.5 Funciones de Kubelka-Munk aplicadas a los espectros de reflectancia difusa de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2 y la estimación del ancho de banda prohibida E_g de cada muestra .	25
Figura 4.6 Curva de calibración para soluciones acuosas de AM	26
Figura 4.7 Espectros de adsorción de la solución de AM en presencia de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2	27
Figura 4.8 Espectros de degradación de la solución de AM en presencia de los nanocompuestos de GO/r- TiO_2 bajo luz UV	28

Figura 4.9 Fotodegradación de MB por nanocompuestos de GO/r-TiO ₂ bajo iluminación UV	29
Figura 4.10 Curvas cinéticas de primer orden de la degradación de AM	30
Figura 4.11 Variación en porcentaje de la degradación fotocatalítica del AM con tiempo para cuatro catalizadores. Las barras de error en cada punto de datos corresponden a la variación observada en 4 mediciones.....	31
Figura 6.1 Detector y monocromador de rayos X [47]	43
Figura 6.2 Difracción de rayos X por medio de un cristal [47].....	44
Figura 6.3 Formación de imágenes en TEM (contraste de fase) [48]	46
Figura 6.4 La banda prohibida en semiconductores varía considerablemente para variaciones del orden de 1 Å en la distancia interatómica [49].....	47
Figura 6.5 Efectos de la radiación incidente sobre una muestra [50].....	48

Índice de tablas

Tabla 4.1 Parámetros estructurales para las fases de rutilo y anatasa de los nanocompuestos GO/r-TiO ₂	31
Tabla 4.2 Tamaño promedio de las nanopartículas de TiO ₂ en los nanocompuestos GO/r-TiO ₂	33

Resumen

El dióxido de titanio (TiO_2) es un óxido metálico de carácter semiconductor que ha mostrado un gran desempeño en los procesos de oxidación avanzados (AOP), incluso en la fotocatalisis. Una ancha banda prohibida y la rápida recombinación de los pares electrón-hueco son los mayores inconvenientes que presenta el TiO_2 como fotocatalizador. Sin embargo, se ha logrado superar dichas carencias en cierto grado, gracias a la reducción del material. Por otra parte, el óxido de grafeno (GO) es un material con mucho potencial en aplicaciones tecnológicas. Los nanocompuestos GO/semiconductor han mostrado un rendimiento mejorado en procesos fotocatalíticos en comparación al semiconductor solo. En el presente trabajo se prepararon nanocompuestos de GO/r – TiO_2 mediante tratamiento hidrotermal, los cuales se analizaron mediante distintas técnicas, como la espectroscopia de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se evaluó la eficiencia fotocatalítica de los nanocompuestos mediante la espectroscopia de absorción especular, en la degradación fotocatalítica de un tinte orgánico, el azul de metileno (MB). Finalmente no se observó un cambio significativo en la estructura morfológica de los nanocompuestos GO/r- TiO_2 con respecto a las nanopartículas reducidas de TiO_2 , el ancho de banda prohibida disminuía mientras más era el % de GO en los nanocompuestos.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar nanocompuestos de GO/r-TiO₂ y estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotocatalítica en la degradación de tinte orgánico azul de metileno.

Objetivos específicos

- i) Preparación de nanopartículas reducidas de TiO₂ (r-TiO₂) mediante tratamiento térmico.
- ii) Preparación de óxido de grafeno (GO).
- iii) Fabricación de nanocompuestos de GO/r-TiO₂ mediante tratamiento hidrotermal.
- iv) Evaluación de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas de los nanocompuestos GO/r-TiO₂ mediante difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y espectroscopia de absorción UV-Vis.
- v) Evaluación de actividad fotocatalítica de los nanocompuestos GO/r-TiO₂ en la degradación de tinte orgánico MB.

Capítulo 1. Introducción

La contaminación del agua es un hecho de gran preocupación ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas, para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales y también las aguas residuales industriales [1]. La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos y más eficientes métodos de eliminación de contaminantes químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos.

A principios de 1911, 76 años después de que Berzelius acuñó la palabra catálisis, el término fotocatalisis apareció en varias comunicaciones científicas. En Alemania, Eibner incorporó este concepto en sus estudios sobre el efecto de iluminación en el proceso de blanqueamiento de azul de Prusia por óxido de zinc (ZnO) en 1911. Contemporáneamente, el término fotocatalisis consiguió una relevancia adicional cuando apareció en el título de algunos artículos que tratan sobre la degradación de ácido oxálico bajo iluminación en la presencia de sales de uranilo (UO_2^+) [2,3]. Sin embargo, hoy en día este proceso usualmente no es descrito como un proceso fotocatalítico, a pesar del hecho de que este implica la absorción de luz por los iones de uranilo en una solución y su interacción en un estado excitado con especies orgánicas para producir CO_2 y agua [4,5].

En 1972 dos investigadores japoneses, Fujishima y Honda [6] reportaron en la revista Nature la fotólisis electroquímica de agua usando electrodo de TiO_2 en fase rutilo expuesto a luz ultravioleta (UV) y conectado a un contraelectrodo de platino a través de una fuente de voltaje. Este trabajo abrió un nuevo mundo de posibilidades para la producción de hidrogeno limpio utilizando agua y luz solar, las cuales son abundantes y de bajo costo [4, 7].

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador. Consiste en un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso fotocatalítico, ocurren reacciones tanto de oxidación como de reducción [7]. La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes por medio de iluminación a un catalizador semiconductor y excitación de sus electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Los electrones acumulados en la banda de conducción reducen al oxígeno (O_2) para producir $\text{O}_2^{\cdot-}$, el cual participa en el proceso de reducción del contaminante. Por otra parte, el hueco producido en la banda de valencia por el escape del electrón participa para

oxidar a los iones hidroxilos (OH^-) a radicales OH^\bullet súper activos capaces de degradar moléculas de tintes orgánicos y otros contaminantes adsorbidos en la superficie de los catalizadores [1].

Más recientemente, la nanotecnología ha brindado nuevas e interesantes posibilidades para el desarrollo de materiales fotocatalíticos más sofisticados y eficientes, aunque esto también ha generado nuevas preocupaciones relacionadas con la toxicidad de los sólidos nanoestructurados. Aunque alguna vez fue considerado un problema el proceso para decolorar o degradar contaminantes como tintes orgánicos y otros colorantes, la fotocatalisis ha evolucionado progresivamente hasta convertirse en una tecnología bien establecida, la cual promete muchas soluciones amigables con el medio ambiente para las demandas de la sociedad [4].

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los llamados procesos avanzados de oxidación (AOP). Las principales ventajas de dichos procesos son [1]:

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos.
- Reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

Actualmente, hay diferentes materiales que pueden ser utilizados en la fotocatalisis heterogénea, pero el dióxido de titanio surge como uno de los más prometedores. Este material semiconductor presenta propiedades extraordinarias para la degradación de la materia orgánica disuelta en agua. Su bajo impacto ambiental, bajo costo, gran estabilidad química y térmica, y un proceso libre de contaminación para remover contaminantes en baja concentración, así como la biocompatibilidad, son características importantes para su aplicación [8,9-12]. Los fotocatalizadores basados en TiO_2 usualmente son muy activos bajo la radiación ultravioleta (UV), es decir para las radiaciones de longitudes de onda menores a 387 nm. Los principales inconvenientes en la aplicación práctica de semiconductores basados en TiO_2 para la fotocatalisis heterogénea son su amplia banda de energía prohibida y una rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [13,14]. Por lo tanto, la aplicación del TiO_2 como un fotocatalizador muestra una baja eficiencia en la descomposición de compuestos orgánicos efluentes bajo luz solar, el cual consiste principalmente radiaciones visibles. De la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra, la parte UV representa alrededor del 3-5%, mientras que la parte visible es casi el 45%

[15,16]. Los nuevos fotocatalizadores están siendo diseñados en forma de materiales nanocompuestos para superar las limitaciones actuales asociadas al hecho de ser mayoritariamente activados bajo radiación UV [8,13].

Por su parte, materiales compuestos a base de grafeno han adquirido mucha relevancia ya que estudios recientes han demostrado su utilidad en dispositivos electrónicos, fotovoltaicos y en fotocatalisis. El grafeno puede mejorar el transporte de cargas en una multitud de dispositivos debido a su estructura única: una gran cantidad de electrones deslocalizados dentro de su red de carbono grafitico con hibridación sp^2 que permite que el grafeno tenga una conductividad excelente [17].

El óxido de grafeno (GO) es conveniente para usos tecnológicos, debido a que forma dispersiones estables en agua y ciertos solventes orgánicos. Además, sus propiedades ópticas, eléctricas, y químicas pueden ser cambiadas mediante la reducción y la variación del contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno tales como el carboxilo, hidroxilo y epóxido. Esto ofrece la posibilidad de controlar la banda prohibida del óxido de grafeno, siendo muy importante para su uso en dispositivos orgánicos fotovoltaicos, fotocatalíticos, electrónicos y optoelectrónicos, en combinación con otros materiales inorgánicos. Por ejemplo, los nanocompuestos GO-semiconductor han mostrado propiedades ópticas, fotocatalíticas y de foto detección mejoradas, en comparación con los materiales iniciales [18]. Adicionalmente, las hojas de óxido de grafeno reducido pueden actuar como receptor de electrones, por lo tanto, retardando la recombinación del par electrón-hueco vía unión interfacial [19]. El óxido de grafeno también tiene la capacidad de absorber contaminantes y mantenerlos cerca de los centros fotocatalíticos del TiO_2 [20].

La actividad fotocatalítica del TiO_2 se puede mejorar mediante el dopaje con metales de transición como V, Ni y Cr, o con no metales como N y S. Los compuestos de carbono- TiO_2 , incluidos el grafeno (G) y óxido de grafeno (GO), muestran una mayor estabilidad y actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz ultravioleta en comparación con el TiO_2 . El dopaje del TiO_2 puede resultar en una mayor actividad fotocatalítica. El aumento del área superficial con una mejor adsorción de contaminantes son ventajas de los compuestos de TiO_2/G y TiO_2/GO [21].

En la Figura 1.1 se presentan las gráficas del crecimiento en el número de publicaciones científicas y citas sobre nanocompuestos de TiO_2/G y TiO_2/GO durante años recientes, que muestra el creciente interés en las propiedades de dichos nanocompuestos [21].

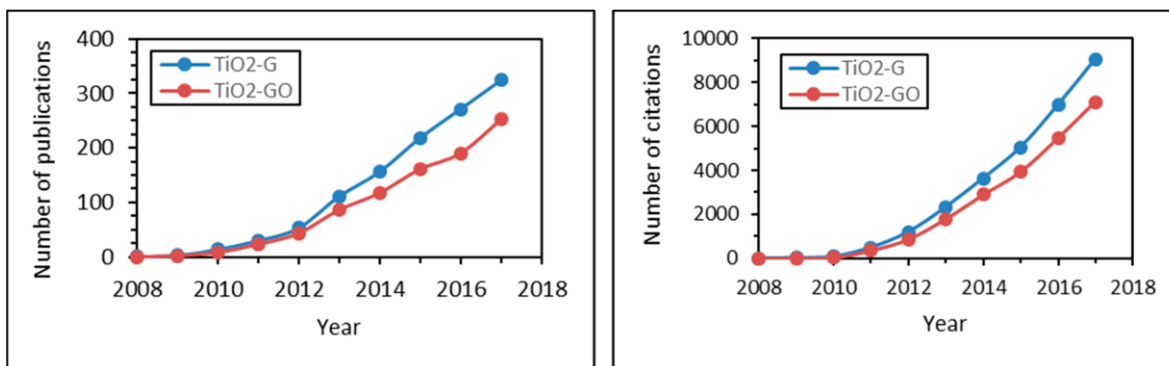


Figura 1.1 Numero de publicaciones y citas con las palabras clave "dióxido de titanio", "grafeno" y "óxido de grafeno" [21]

En el capítulo 2 se describirán algunas de las características mas importantes de los materiales utilizados, en el capitulo 3 se describe los métodos utilizados para la preparación de los nanocompuestos, mientras que el 4 se analizaran los resultados obtenidos de la caracterización de los nanocompuestos y de la degradación fotocatalítica del azul de metileno.

Capítulo 2 Antecedentes

En este capítulo se prestarán brevemente algunas de las características físicas y químicas del dióxido de titanio, el óxido de grafeno y de los nanocompuestos de óxido de grafeno con dióxido de titanio y del proceso de fotocatalisis.

2.1 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es un fotocatalizador provisto de una extraordinaria estabilidad frente a la foto-corrosión, no toxicidad y bajo costo [22]. El TiO_2 puede formar en diversas estructuras. Las más destacadas de ellas son rutilo, anatasa y brookita (Figura 2.1) [23].

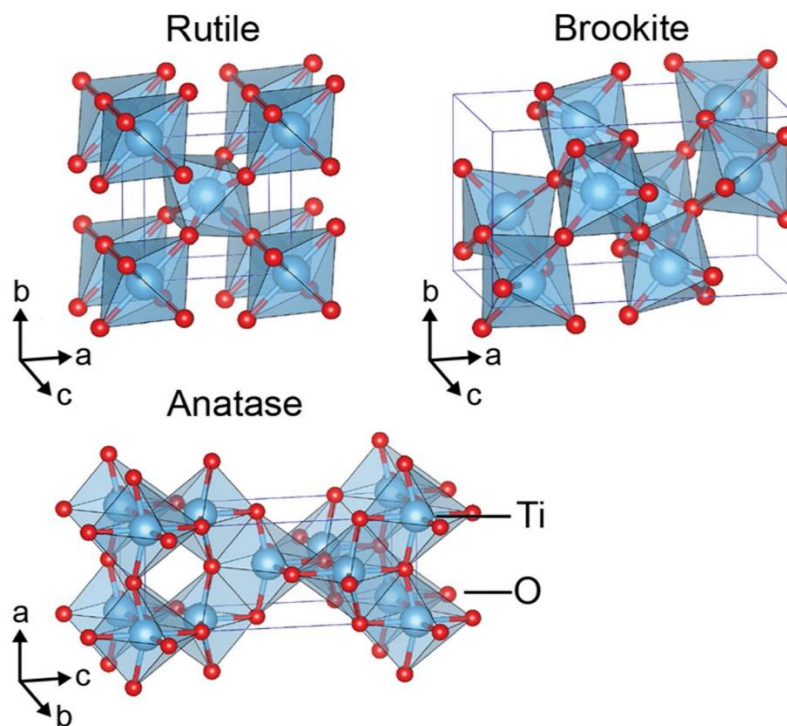


Figura 2.1 Estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO_2 , rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y anatasa (tetragonal) [23].

El dióxido de titanio, al ser un material semiconductor, cuenta con una banda de valencia y una banda de conducción. Como se muestra en la Figura 2.2, el ancho de banda prohibida es la región de energía que se extiende desde la parte inferior de la banda de conducción vacía (CB), hasta la parte superior de la banda de valencia ocupada (VB). Cuando un electrón excitado por la transferencia de energía de un fotón migra desde la banda de valencia a la banda de conducción se crea un par electrón-hueco. Esto ocurre solamente cuando la energía de la luz absorbida ($h\nu$) es mayor o igual que la energía de banda prohibida (E_g) del semiconductor [24].

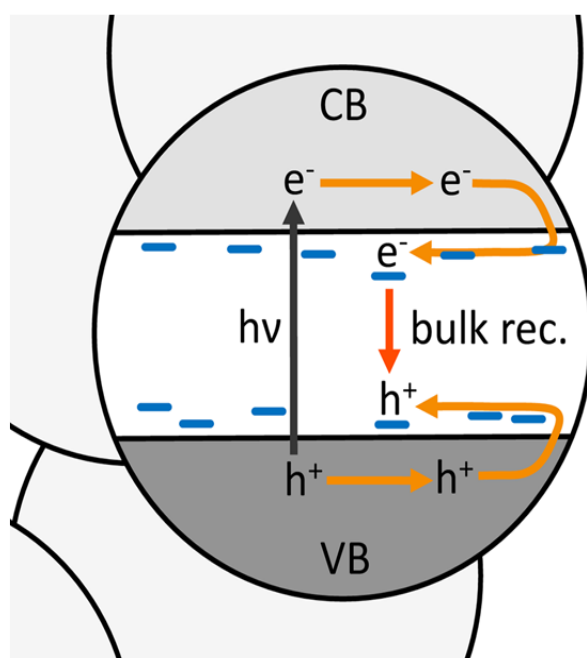


Figura 2.2 Esquema de la generación del par electrón-hueco en el TiO_2 , donde CB y VB representan las bandas de conducción y de valencia, respectivamente [25].

Aunque las estructuras electrónicas de la anatasa y del rutilo son similares, la anatasa muestra un ancho de banda prohibida de 3.2 eV la cual es ligeramente mayor que de la fase rutilo de 3.0 eV [25].

Por otra parte, numerosos estudios muestran altas tasas de degradación de contaminantes orgánicos en procesos fotocatalíticos por las mezclas de rutilo y anatasa, particularmente para el caso del punto de referencia en fotocatalisis de Degussa P25, o simplemente P25, que es un producto comercial de TiO_2 . Esto a las diferencias en el ancho de brecha de banda debido a la existencia de

una interfaz entre estas dos fases de dióxido de titanio (rutilo y anatasa), que facilita la separación de las cargas, y simultáneamente reduce la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco. Estructuralmente, este fotocatalizador está construido por nano cristales de anatasa y rutilo a razón de 15:80, con una cantidad <5% de una fase amorfa [22].

Midiendo el tiempo en escala de femtosegundos, Colombo y Bowman midieron la tasa de recombinaciones del par electrón-hueco y encontraron que más de la mitad de los electrones en la banda de conducción se recombinan con huecos dentro de los primeros 20 picosegundos (ps). Los electrones restantes quedaron atrapados en la superficie, lo que resulta en un tiempo de vida más largo [26].

2.2 Oxido de grafeno

La poco común forma bidimensional del carbono es llamada grafeno, cuyo descubrimiento data de 2004, es probablemente el alótropo del carbono mejor estudiado teóricamente [27]. El grafeno es un arreglo hexagonal planar de átomos de carbono, puede considerarse como el punto de partida para todas las demás formas alotrópicas de los materiales grafiticos, como grafito, nanotubos de carbono y fullerenos [28]. Esta alotropía se debe a la capacidad de los átomos de carbono para formar redes muy complejas y diversas estructuras [29]. La obtención del grafeno centró la atención de la investigación científica y el interés empresarial encaminados a su producción a nivel industrial dadas sus propiedades [28, 29].

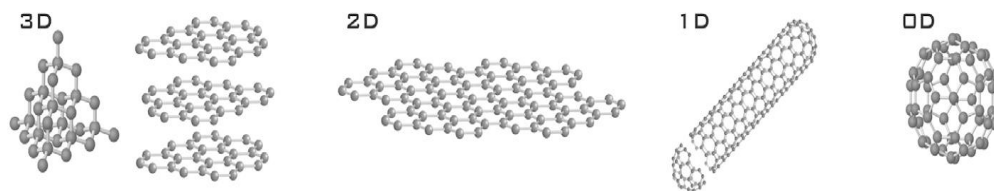


Figura 2.3 Estructuras cristalinas de los diferentes alótropos del carbono. (de izquierda a derecha) Tridimensionales: diamante y grafito (3D); bidimensionales: grafeno (2D); unidimensionales: nanotubos (1D); y cero dimensionales: fullerenos [28].

El óxido de grafeno (GO) es un material útil y prometedor para aplicaciones basadas en grafeno (G) como en electrónica, óptica, química, almacenamiento de energía y biología. Al inicio de la historia del grafeno, el GO era un precursor simple y barato para la preparación de películas de grafeno de una o varias capas mediante el proceso de reducción. Estudios posteriores revelaron la

imperfección sustancial de los materiales derivados del óxido de grafeno, debido a los defectos del grafito inicial y un proceso de reducción incompleto. Sin embargo, los resultados de recientes investigaciones han mostrado una gran cantidad de sus propiedades químicas, ópticas, y electrónicas únicas, que permiten considerarlo como un nanomaterial independiente con aplicaciones en distintas áreas. En general, es representado como una molécula ultra larga que contiene una malla de carbono 2D. A diferencia del grafeno convencional este proporciona una amplia gama de métodos químicos para la unión de varios grupos funcionales a su superficie para controlar su transparencia óptica, su conductividad eléctrica y térmica [30]. En la Figura 2.3 se ilustra la estructura del óxido de grafeno.

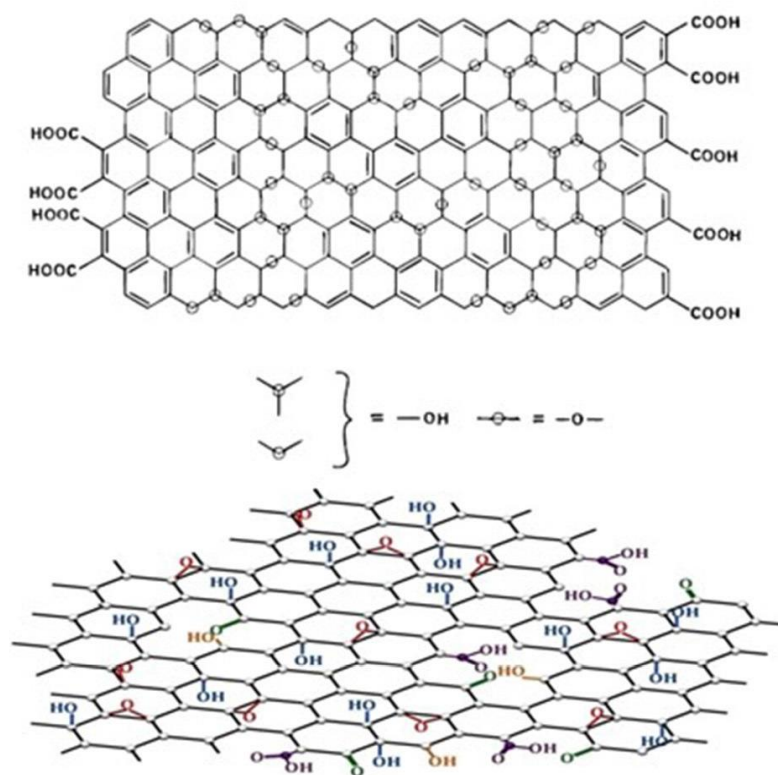


Figura 2.4 Esquema de la estructura del óxido de grafeno de acuerdo con los datos HRTEM de Erickson et al. [31] de lámina de monocapa suspendida. Las regiones prístinas de grafeno se indican mediante hexágonos verdes, las regiones que contienen funcionalidades de oxígeno se indican en magenta y los agujeros en el plano basal marcados en blanco tienen un tamaño aproximado de 8x8 nanómetros [29].

Las partículas de GO son altamente hidrofílicas. Por lo tanto, forman dispersiones acuosas

estables en un amplio rango de concentraciones [30]. La estructura y composición química del GO a altos niveles de oxidación son inestables, lo que significa que gran parte del oxígeno contenido en los grupos funcionales puede ser fácilmente removido del plano basal de la partícula de GO debido a su superficie altamente reactiva [30].

2.3 Nanocompuestos de TiO₂/GO

Dado que se ha reportado el tiempo en la recombinación del par electrón-hueco es menor que las reacciones redox deseables [22], es importante modificar las propiedades fisicoquímicas del TiO₂ para tener un proceso fotocatalítico más eficiente. La modificación adecuada de las propiedades ópticas y electrónicas del TiO₂ da como resultado no solo la reducción del ancho de banda, sino también una mayor vida útil de los pares electrón-hueco generados mediante la separación efectiva del portador de carga y la supresión de la recombinación del par electrón-hueco. Además, otras propiedades también pueden ser modificadas; como el tamaño de partícula, estructura cristalina y morfología. La actividad fotocatalítica del TiO₂ con luz visible puede ser mejorada mediante el uso de compuestos orgánicos e inorgánicos como fotosensibilizadores, acoplándolo con otros semiconductores (ZnO, CdS, Bi₂O₃) o dopándolo con metales (Cu, Ag, Fe, V) o no metales (N, C, O) para reducir la tasa de recombinación [24,32].

El reciente surgimiento del óxido de grafeno ha permitido desarrollar y fabricar el nuevo fotocatalizador híbrido TiO₂-óxido de grafeno con propiedades mejoradas en la descontaminación de agua [32]. La integración sinérgica que presentan el GO y el TiO₂ a través de la formación de enlaces Ti-O-C, ofrecen oportunidades interesantes para diseñar nanocompuestos fotocatalizadores con un mayor desplazamiento de absorción a la región visible del espectro, donde la foto degradación puede ser activada no solo con luz UV si no también con luz visible [8]. Adicionalmente, las hojas de óxido de grafeno reducido pueden actuar como un receptor de electrones, retardando la recombinación del par electrón-hueco vía unión interfacial [33]. Además, el óxido de grafeno tiene la habilidad de absorber contaminantes, y mantenerlos cerca de los centros fotocatalíticos del TiO₂ [34].

Otra característica en donde los nanocompuestos TiO₂/GO muestran mejoría con respecto al TiO₂ es en el ancho de banda. Ibrayev et al., mencionan que el ancho de banda prohibida pasa de 3.26 eV (TiO₂) a 2.55 eV (TiO₂/GO); permitiéndole absorber un número drásticamente mayor de

fotones [18].

Los compuestos de TiO₂-rGO preparados mediante tratamiento hidrotérmal muestran un buen enlace químico en la interfase. El papel del óxido de grafeno en la morfología del TiO₂ está resumido en los siguientes puntos [35]:

- (i) El GO afecta el tamaño y la dispersión de las partículas de TiO₂, ya que evita la aglomeración. Sin embargo, el GO no influye en el tipo de fase del TiO₂.
- (ii) El GO retarda la transición térmica de TiO₂ amorfo a la fase anatasa.

2.4 Proceso fotocatalítico con TiO₂

La degradación de contaminantes orgánicos, especialmente moléculas con altos contenidos de anillos aromáticos y alta diversidad de grupos funcionales, es de alta importancia para aproximarse al entendimiento de la forma en que la fotocatalisis con TiO₂/UV funciona para la purificación de aguas por este método. La fotocatalisis con TiO₂ procede a través de procesos avanzados de oxidación (AOP). Mediante estos procesos, es posible realizar mineralización total de los contaminantes presentes en el agua puesto que estos procesos no son selectivos a algún contaminante en especial, y por lo tanto, puede degradar casi cualquier contaminante orgánico que tenga el agua, gracias a las propiedades de la especie degradante conocida más importante del proceso, el radical OH[•] [36].

La fotocatalisis heterogénea se ilustra una manera resumida en la Figura 2.5 y ocurre básicamente de acuerdo con el siguiente proceso [37]:

1. Transferencia de los analitos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los analitos sobre el catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida.
 - (a) Absorción de los fotones por el sólido.
 - (b) Creación de electrones y huecos fotoinducidos.
 - (c) Reacciones de transferencia de electrones.
4. Desorción de los productos de la fotocatalisis.
5. Remoción de los productos de la fotocatalisis de la fase fluida.

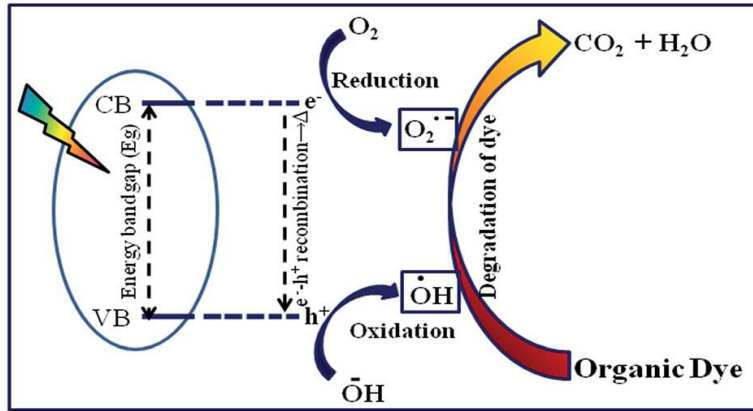
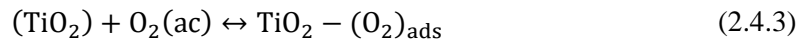
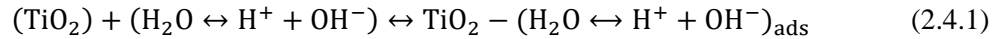


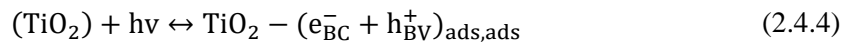
Figura 2.5 Representación esquemática del proceso fotocatalítico para degradación de tintes orgánicos por nanoestructuras de TiO₂ [38].

De manera más detallada, la fotocatalisis heterogénea usualmente ocurre según las siguientes reacciones, que se pueden presentar en varias etapas, si bien pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa [36,39]:

1. Interacción de las especies presentes en el agua con el TiO₂ (Adsorción):



2. Formación de los pares electrón-hueco:

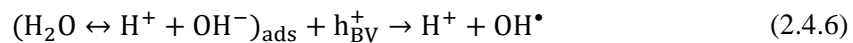


3. Formación de las especies oxigenadas reactivas.

4. Ionosorción del oxígeno:



5. Reacción de los OH⁻ con el h⁺:



6. Producción de HO₂[•]:



7. Formación transitoria de H₂O₂:



8. Reacción del H₂O₂ con el e_{BC}⁻:



9. Degradación del reactivo orgánico (R):

10. Oxidación de R por sucesivos ataques del OH[•]:



11. Oxidación directa de R por reacción con el h⁺:



Donde PD = Productos de degradación.

Entre los muchos compuestos orgánicos e inorgánicos que se pueden degradar por fotocatalisis con TiO₂, los colorantes o tintes han sido las moléculas más estudiadas gracias a que el seguimiento de la degradación puede hacerse a través de espectrofotometría, aprovechando la absorción característico de cada colorante en el visible [36].

Las reacciones que llevan en el proceso de degradación del contaminante orgánico, en este caso azul de metileno (MB), pueden ser muy variadas en virtud de la presencia de radiación UV, la cual puede dar lugar a la aparición de muchas especies fotogeneradas al interior del sistema. Además, aunque pueden producirse muchas especies reactivas, y, por lo tanto, muchas reacciones, la importancia de cada especie en una reacción particular está relacionada con diversos factores que afectan las reacciones fotocatalíticas, como el flujo de radiación incidente (UV/Vis), el medio de la reacción (acuoso o no acuoso), la masa del catalizador utilizado en la reacción, o el estado de agregación del mismo, entre otros [36].

2.5 Azul de metileno (AM) y mecanismo de su degradación fotocatalítica

El colorante cloruro de metiltionina, C₁₆H₁₈ClN₃S, más conocido como azul de metileno (AM), es un compuesto heterocíclico aromático. Fue creado para uso de la industria textil a finales del siglo XIX [40].

El azul de metileno es desechado principalmente en los desagües por distintas industrias, con niveles de concentración aproximadamente de 5 a 60 ppm. La descarga de este tipo de efluente en las aguas residuales ha causado daños a la flora y la fauna por la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad [41]. Por tal motivo es de gran importancia su eliminación desde las aguas residuales, para proteger la vida acuática y humana.

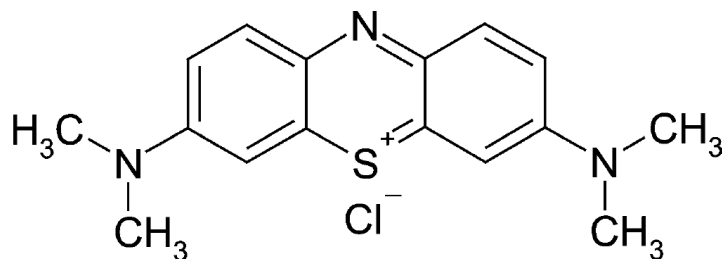


Figura 2.6 Estructura química del azul de metileno (AM) [42].

Como se mencionó en la sección 2.4, si tenemos TiO₂ dentro de una solución acuosa, al promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción en el TiO₂ por estímulo externo como radiación solar, generamos los pares electrón-hueco. Los electrones foto-generados en la banda de conducción del semiconductor son libres, y al interactuar con las moléculas de oxígeno (disueltos en agua) se producirán radicales superóxidos (O₂^{•-}). Por otra parte, los huecos producidos en la banda de valencia reaccionan con la molécula de agua produciendo radicales hidroxilos (OH[•]). En la Figura 2.6, se ilustra esquemáticamente cómo estos radicales producen y participan en la degradación de las moléculas de azul de metileno.

Se observa que los residuos obtenidos después de la degradación del azul de metileno son dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), cloruro (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻) y nitratos (NO₃).

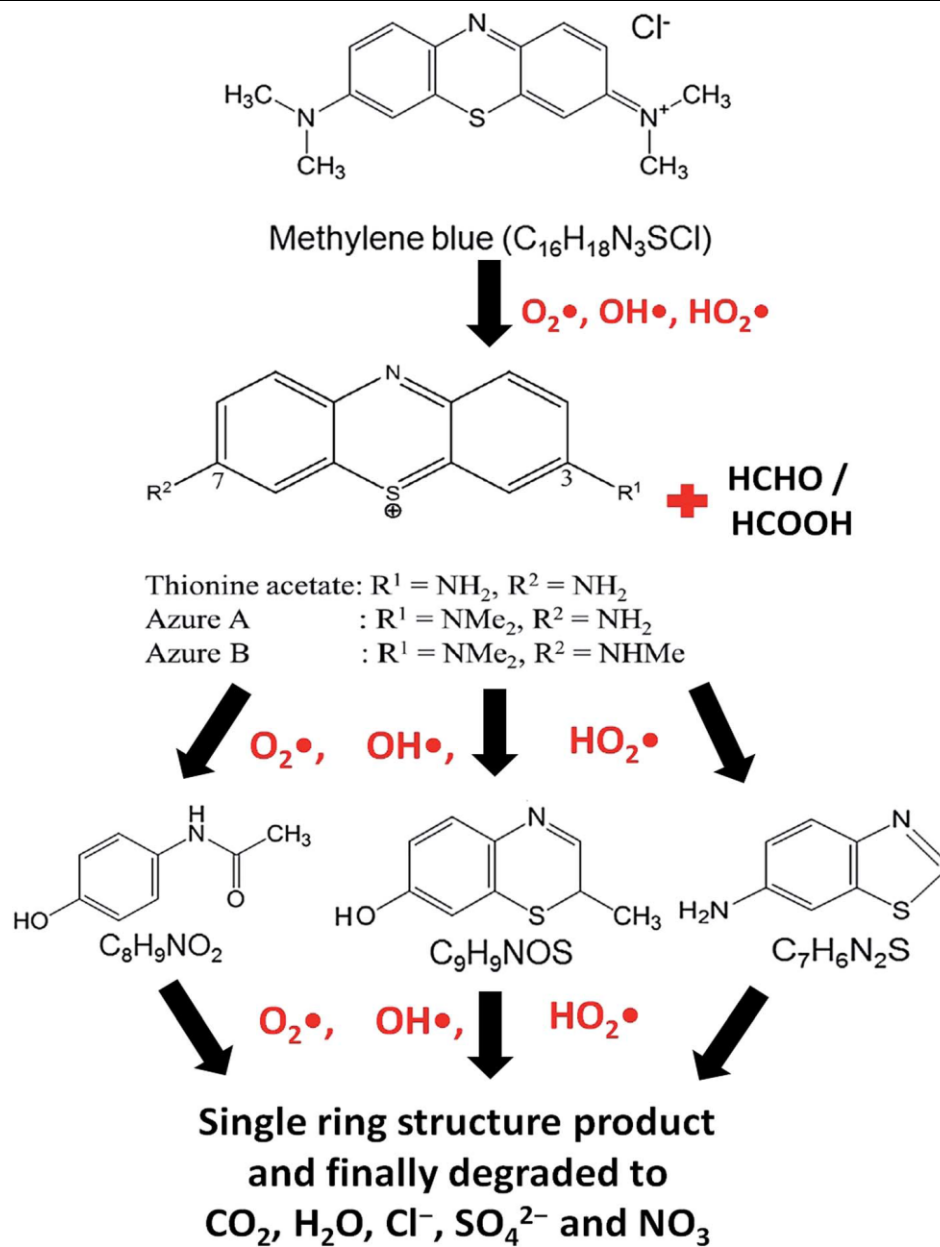


Figura 2.7 Pasos de reacciones probables en la degradación fotocatalítica del azul de metileno [43]

Capítulo 3. Metodología experimental

En el presente capítulo se describen los procedimientos para la fabricación de las nanopartículas reducidas de TiO_2 , la preparación del GO y los nanocompuestos de GO/r- TiO_2 con 0.5, 1 y 2% en peso de óxido de grafeno. Además, se describen las condiciones de análisis de las diversas caracterizaciones realizadas a los nanocompuestos.

3.1. Preparación de materiales

3.1.1 Preparación de nanopartículas reducidas de TiO_2

El procedimiento utilizado está basado en el trabajo publicado por Sorcar et al [44] y el trabajo de tesis licenciatura de Ángel Octavio Parada Flores [45]. Primero se mezcló 1 gramo de dióxido de titanio comercial (TiO_2 Sigma-Aldrich Degussa P25) con 5% en peso de borohidruro de sodio (NaBH_4 , Sigma-Aldrich) y se molieron en un mortero (Figura 3.1.1). La mezcla se colocó en un crisol de alumina en un tubo de cuarzo dentro de un horno horizontal donde se les aplicó tratamiento térmico, primero mediante flujo de Ar durante 2 h ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$), para eliminar el oxígeno del tubo de cuarzo. Después, las muestras se calentaron a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, los $350 \text{ }^\circ\text{C}$ se alcanzaron con una rampa de calentamiento de $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Entonces la muestra se lavó varias veces con agua desionizada y etanol, finalmente la muestra se secó en un horno gravitacional durante 24 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

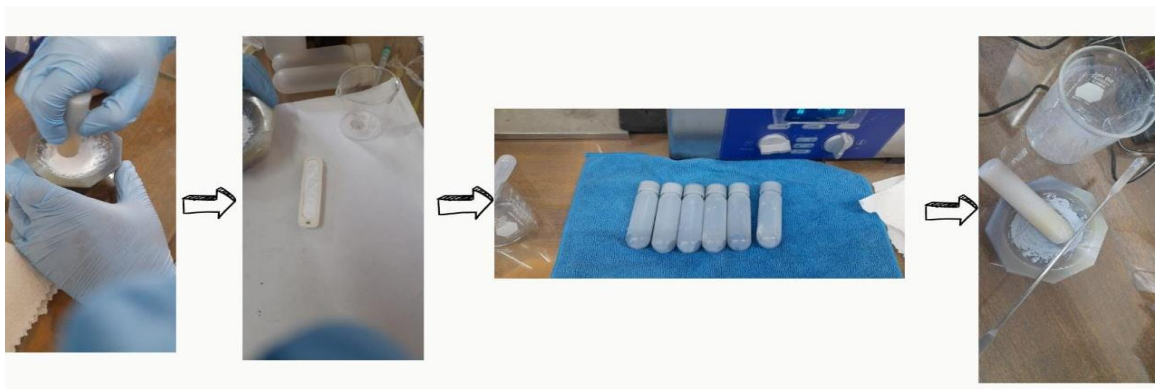


Figura 3.1.1 Representación de algunos de los pasos realizados en la obtención de las nanopartículas reducidas de TiO_2 .

3.1.2 Preparación del óxido de grafeno

El procedimiento utilizado para preparación de óxido de grafeno (GO) está basado en el trabajo publicado por Tour et al. [46]. Primero se mezcló polvo de grafito comercial con permanganato de potasio (KMnO_4 , Sigma Aldrich), en cantidades de 3 g y 18 g respectivamente. Por separado, se preparó una mezcla de 400 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96 %, Karal) con ácido fosfórico (H_3PO_4 , 75 %, J. T. Baker) a una razón de 9:1. Posteriormente, la mezcla de ácidos se vertió en la mezcla de grafito y KMnO_4 , y se agitó magnéticamente. La mezcla se calentó a 50 °C durante 12 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en una mezcla de agua desionizada con hielo (400 ml de agua desionizada) a la cual se le agregaron 10 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , Fermont). El precipitado color amarillo formado, se separó por centrifugación y se lavó repetidas veces con una mezcla de ácido clorhídrico (HCl , CTR) y agua desionizada a razón de 1:9. El producto final se secó en un horno gravitacional a temperatura ambiente.

3.1.3 Preparación de nanocompuestos de GO/r-TiO₂

Para la preparación de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ se utilizó el método reportado por Ángel Octavio Parada Flores [45]. Primero se dispersaron 1 g de r-TiO₂ y 5 mg de GO (para la muestra con un 0.5% en peso) en un vaso de precipitado con 30 ml de agua desionizada, y se agitó mecánicamente. Después, se añadieron 338 μl de hidróxido de amonio (NH_4OH , Fermont) y se agitó mecánicamente durante 10 min. La mezcla resultante se transfirió a una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón la cual se colocó en un horno gravitacional y se calentó a 120 °C durante 8 h. Al enfriar, el producto se separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua desionizada y etanol. Finalmente, el producto se secó a 60 °C durante 12 h. Variando la cantidad del GO, se prepararon 3 muestras con porcentaje en peso de GO de 0.5, 1 y 2%. Las muestras compuestas fueron designadas como DG-5-GO-05, DG-5-GO-1 y DG-5-GO-2, respectivamente. La muestra control, es decir, sin GO se denominó DG-5.



Figura 3.1.2 Representación de algunos pasos realizados en la obtención de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X de las muestras preparadas en este trabajo se obtuvieron utilizando un difractómetro Panalytical-Empyrean con un detector X-Celerator; empleando la radiación Cu-K α con una longitud de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$. Las muestras se analizaron en un rango de 10° a 90° de ángulo de Bragg.

3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión

Las imágenes TEM de las muestras de este trabajo se obtuvieron mediante un microscopio de

la marca JEOL modelo 2100F, operando a 200 keV. Para la estimación de tamaño de las nanopartículas de TiO₂ en las muestras, se utilizó las imágenes de TEM de las muestras y midió tamaño de cada partícula manualmente. También se prepararon los histogramas de distribución de tamaño para cada muestra cómo se presenta en la figura 4.3.

3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa

En el presente trabajo se aplicó la espectroscopía de reflectancia difusa para determinar la energía de banda prohibida de las muestras. Se utilizó un espectrofotómetro Carry-5000 Varían en el laboratorio central, IFUAP, con accesorio de reflectancia difusa (esfera integradora DRA-CA-301) para caracterizar las muestras de polvo.

3.2.4 Evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos GO/r-TiO₂

La evaluación fotocatalítica de las nanopartículas de r-TiO₂ y de los nanocompuestos GO/r-TiO₂ se realizó en soluciones acuosas dentro de un reactor cilíndrico de 200 mL de capacidad. Para ello, se utilizó el colorante orgánico azul de metileno (AM) de la marca Sigma-Aldrich como contaminante para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras. Las mezclas de reacción catalítica se prepararon agregando 30 mg de la muestra a evaluar en 60 mL de solución del colorante MB con una concentración de 10 ppm.

Previo a monitorear el proceso de degradación del MB, se registraron los espectros del proceso de adsorción-desorción en la oscuridad. Una vez alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción-desorción, se colocó en la parte superior del reactor de vidrio una lámpara LED ultravioleta de 10 W (Modelo JX-10UV9XIB365) con una longitud de onda de emisión de $\lambda = 365$ nm. La temperatura de la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente haciendo circular agua a través de la camisa del reactor de vidrio. Se utilizó una jeringa con filtro de membrana de nitrocelulosa de 0.22 μ m de tamaño de poro para separar el fotocatalizador disperso en la solución acuosa extraída del reactor (aproximadamente un volumen de 3.5 mL) antes de medir sus espectros de absorción. Las concentraciones de MB en la solución se estimaron a partir de los espectros de absorción registrados en diferentes intervalos de tiempo, usando una curva de calibración. La concentración del analito se obtuvo monitoreando el cambio de intensidad de la banda mayoritaria de absorción de AM ubicada alrededor de 664 nm. La evaluación fotocatalítica se realizó en el laboratorio de Nanoestructuras del IFUAP.

Capítulo 4 Resultados y discusiones.

4.1 Caracterización por difracción de rayos X

Con el fin de comparar las propiedades estructurales de las muestras, estas fueron analizadas por difracción de rayos X. En la Figura 4.1 se presentan los patrones de difracción de todas las muestras, las cuales muestran picos de difracción intensos y bien definidos, indicando una buena cristalinidad de las nanoestructuras. La muestra DG-5 no contiene óxido de grafeno, mientras que las muestras con óxido de grafeno son DG-5-GO-05, DG-5-GO-1 y DG-5-GO-2, las cuales corresponden a un porcentaje en peso de óxido de grafeno de 0.5, 1 y 2% respectivamente.

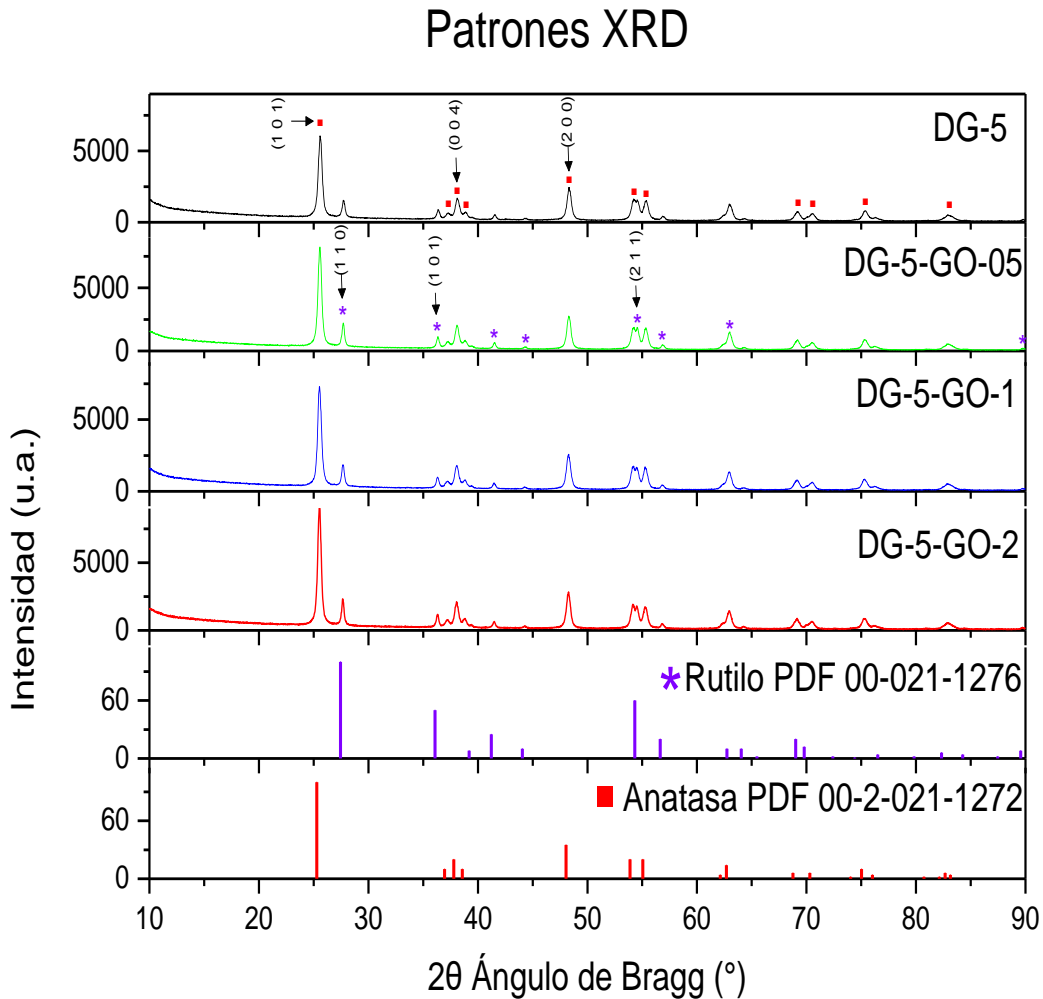


Figura 4.1 Patrones de difracción rayos X de los nanocompuestos GO/r – TiO₂.

Los picos encontrados en la muestra DG-5 corresponden al dióxido de titanio en fases anatasa (PDF # 00-2-021-1272) y rutilo (PDF # 00-021-1276). En los nanocompuestos de GO/rTiO₂ también se pueden observar bien definidos los picos característicos correspondientes a las fases de anatasa y rutilo. Es importante notar una ausencia de picos de difracción característicos de especies de carbono, esto puede deberse a la relativa baja cantidad del GO.

De los patrones de difracción de rayos X es posible determinar los parámetros de celda para las fases de anatasa y rutilo usando la ley de Bragg [47]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1.1)$$

donde

- d es la distancia interplanar.
- a y c son los parámetros de celda en un sistema cristalográfico tetragonal.
- h, k y l son los índices de Miller.

El tamaño promedio de grano en las muestras fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (4.1.12)$$

donde:

- D es el tamaño de grano.
- k es una constante adimensional (factor de forma), en este caso 0.9 por ser granos esféricos.
- λ es la longitud de onda de rayos X (0.15406 nm).
- B es el ancho medio del pico considerado en radianes.
- θ es el ángulo de Bragg.

Los picos en $2\theta = 25.58^\circ, 38.11^\circ$ y 48.29° marcados en la muestra DG-5 son los picos más intensos que corresponden a la fase anatasa y se relacionan con los planos (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0) de dicha fase. Los picos más intensos de la fase rutilo están señalados en la muestra DG-5-GO-05 en $2\theta = 27.71^\circ, 36.34^\circ$ y 54.54° y se corresponden con los planos (1 1 0), (1 0 1) y (2 1 1) de la fase anteriormente mencionada. Para calcular el tamaño de grano de las muestras se consideraron los 3 picos más intensos que correspondieran a las fases de rutilo y anatasa. Los tamaños de grano estimados de las muestras se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales para las fases de rutilo y anatasa de los nanocompositos GO/r – TiO₂.

Parámetros estructurales	DG-5		DG-5-GO-05		DG-5-GO-1		DG-5-GO-2	
	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo
a (nm)	0.3752	0.4540	0.3756	0.4548	0.3758	0.4554	0.3760	0.4553
c (nm)	0.9264	0.2959	0.9296	0.2955	0.9313	0.2963	0.9321	0.2956
Volumen por celda (nm ³)	0.1304	0.0610	0.1311	0.0611	0.1316	0.0615	0.1318	0.0613
Densidad (g/cm ³)	4.08	4.36	4.05	4.35	4.04	4.33	4.03	4.34
Tamaño de grano (nm)	18.98	22.14	20.16	27.93	19.32	22.40	20.38	30.04
Tamaño de grano promedio (nm)	20.56		24.05		20.86		25.21	
Microstrain	0.00608	0.00500	0.00572	0.00391	0.00597	0.00524	0.00565	0.00363

Como se observa en la Tabla 4.1, el tamaño de grano promedio aumenta para las muestras que contienen GO, pero no linealmente dado ya que el tamaño de grano promedio de la muestra DG-5-GO-1 es la que muestra un menor tamaño de grano promedio de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂. El tamaño de grano en ambas fases (rutilo y anatasa) de los nanocompuestos GO/r-TiO₂ también aumenta con respecto a la muestra DG-5.

4.2 Caracterización TEM

Para comparar la morfología de las nanoestructuras, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 4.2 se muestran las micrografías de las muestras fabricadas, en las cuales se observa la formación de estructuras cuasi esféricas de dimensiones nanométricas, con tamaños entre 10 y 45 nm aproximadamente.

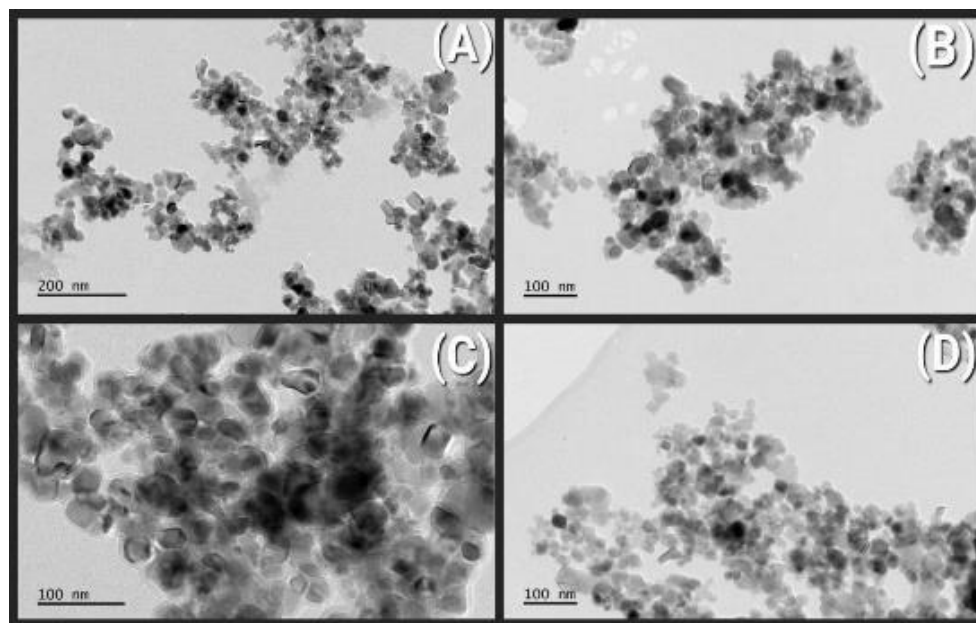


Figura 4.2 Imágenes TEM de las muestras de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂; (A) DG-5, (B) DG-5-GO-0.5, (C) DG-GO-1 Y (D) DG-5-GO-2.

No se observan cambios significativos en la morfología de los nanocompuestos de GO-rTiO₂ con respecto a la muestra DG-5, lo que concuerda con el análisis XRD.

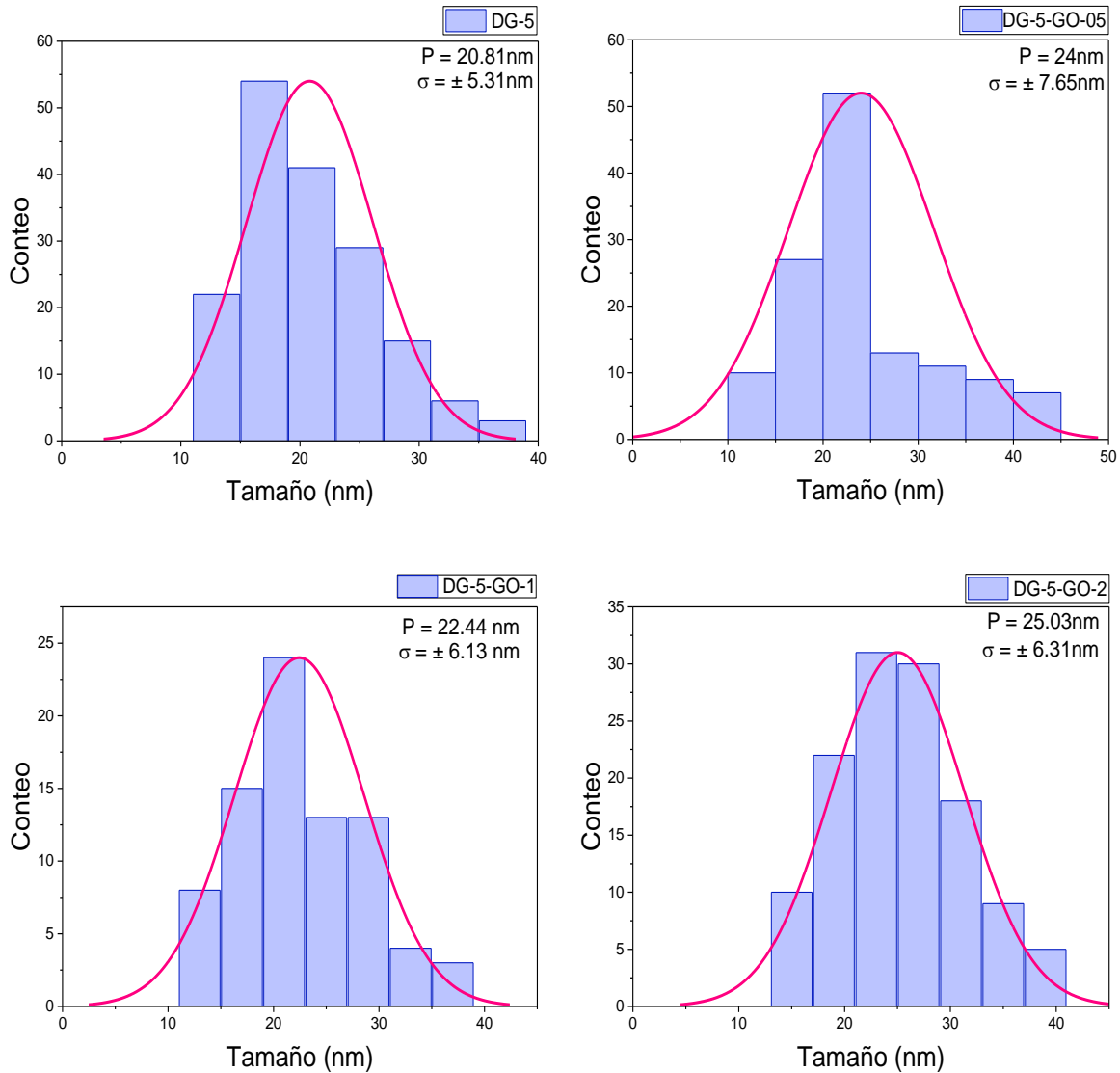


Figura 4.3 Histogramas de distribución de las estructuras cuasi esféricas de la muestra de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂

Con ajustes Gaussianas a los histogramas, se estimó tamaño promedio de las partículas en cada muestra. En Tabla 4.2, se presentan los valores de tamaño promedio de las partículas estimadas de las imágenes TEM de las muestras.

Tabla 4.2 Tamaño promedio de las nanopartículas de TiO₂ en los nanocompuestos GO/r-TiO₂

Muestra	Tamaño promedio (nm)
DG-5	20.81 ± 5.31
DG-5-GO-05	24 ± 7.65
DG-5-GO-1	22.44 ± 6.13
DG-5-GO-2	25.03 ± 6.31

Se observa en las Tablas 4.1 y 4.2, que los tamaños promedios de granos en las muestras son ligeramente más pequeñas que los tamaños promedios de las partículas en las muestras, lo cual indica que la mayoría de las nanopartículas de TiO₂ tienen un único grano y solo una pequeña fracción de su volumen contiene fase amorfa. Por otra parte, el tamaño promedio de las nanopartículas de TiO₂ en los nanocompositos GO/r-TiO₂ varía ligeramente con el contenido de GO (Tabla 4.2), indicando que el contenido de GO no afecta al tamaño de las nanopartículas de TiO₂.

4.3 Caracterización óptica por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Con el fin de analizar las propiedades ópticas de las nanopartículas, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Los espectros DRS de las muestras se obtuvieron a temperatura ambiente (Figura 4.4).

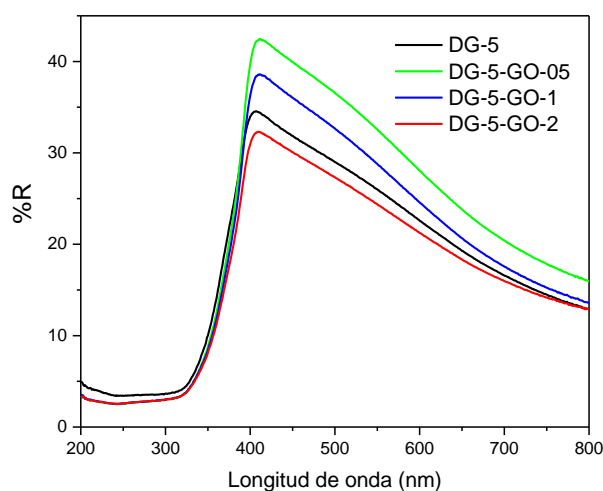


Figura 4.4 Espectros de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible de los nanocompuestos GO/r-TiO₂

Como se observa en la Figura 4.4, aun cuando la posición de borde de absorción de las muestras nonocompuestas no cambia drásticamente con el aumento de la cantidad de GO, su reflectancia cambia de manera notoria en el rango visible (400-800 nm). La reflectancia del nanocompuesto en el rango visible es máxima para la muestra DG-5-GO-05. Conforme se aumenta la cantidad del GO a concentraciones mayores a 0.5%, la reflectancia disminuye.

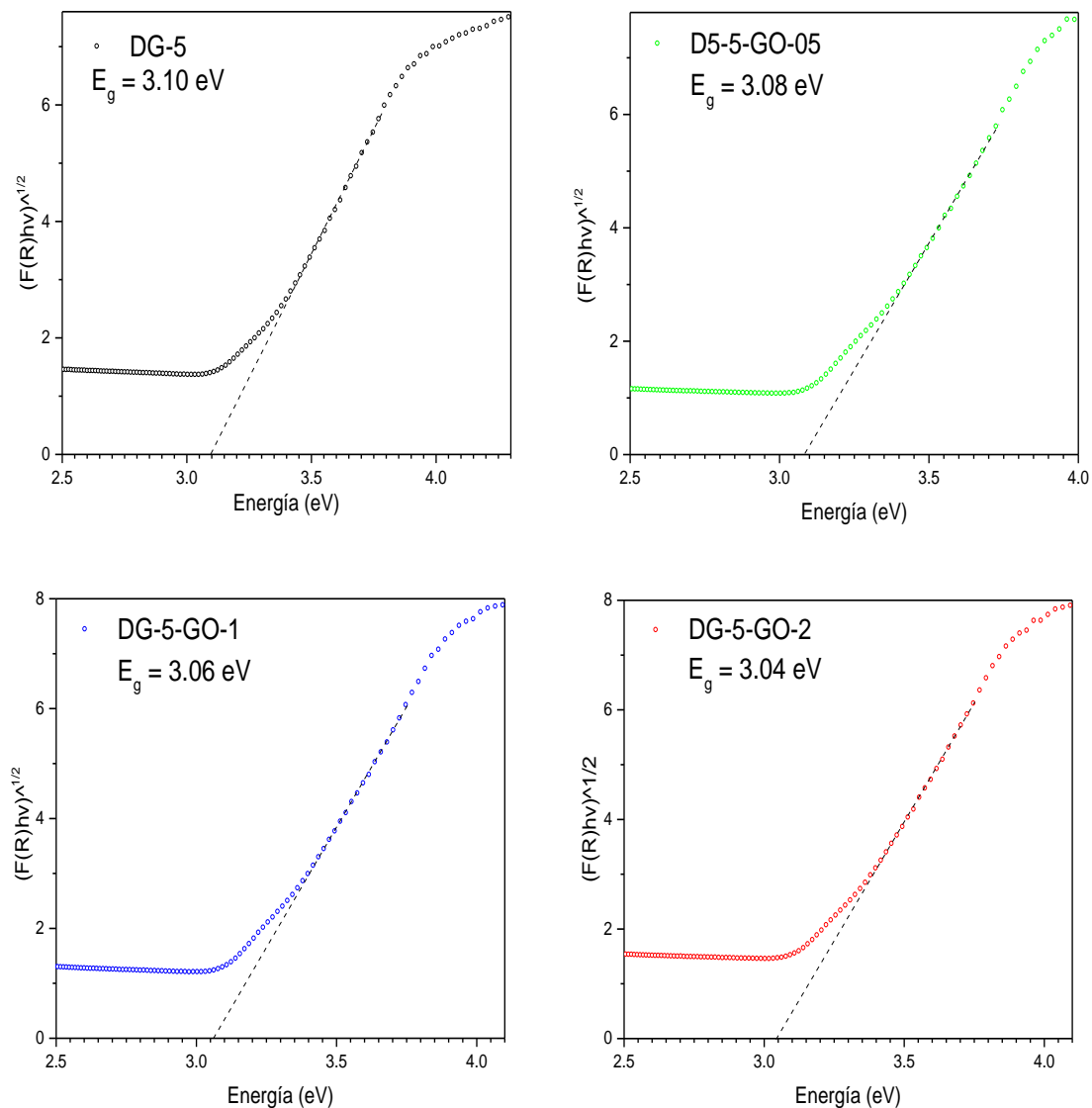


Figura 4.5 Funciones de Kubelka-Munk aplicadas a los espectros de reflectancia difusa de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ y la estimación del ancho de banda prohibida E_g de cada muestra.

Como se observa en la Figura 4.5, la función de Kubelka-Munk de cada muestra se utilizó para estimar el ancho de banda de energía prohibida de cada una de las muestras, de las cuales la que

mostró un ancho de banda prohibida mayor es la muestra DG-5 (3.10 eV ~ 400 nm), y la que mostró un ancho de banda prohibida menor fue la muestra DG-5-GO-2 (3.04 eV ~ 408 nm). El intervalo donde se encuentran los anchos de banda de energía prohibida de las muestras es de aproximadamente 400 a 408 nm, lo cual indica que las muestras no serían eficientes en un uso bajo luz visible y mostrarían un mejor desempeño bajo luz UV.

4.4 Evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos GO/r-TiO₂

Antes de la evaluación de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ en la degradación fotocatalítica del tinte orgánico azul de metileno (MB), primero se realizó una curva de calibración (Figura 4.6), preparando varias soluciones acuosas de AM de 2, 3, 5, 10 y 20 ppm. La curva de calibración se utilizó para calcular la concentración de AM en las soluciones acuosas donde se monitoreó el proceso de fotocátalisis.

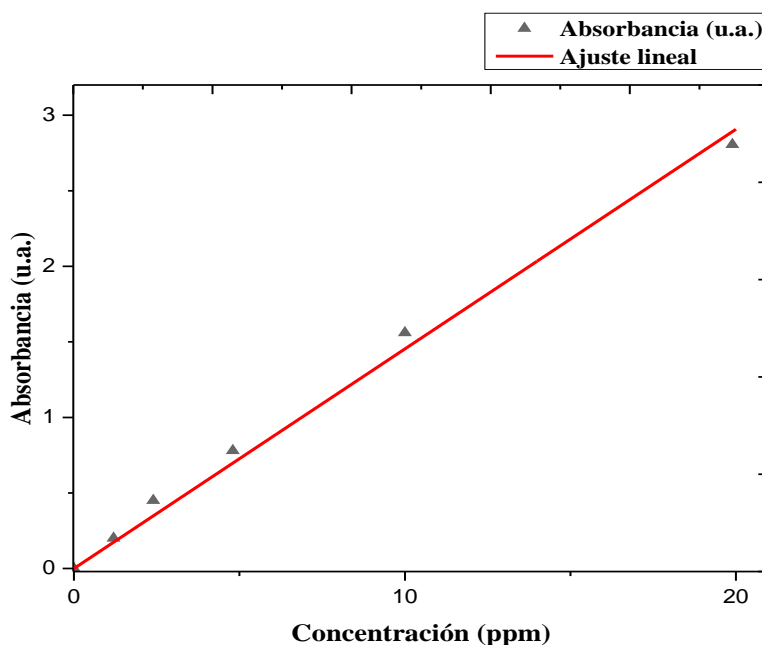


Figura 4.6 Curva de calibración para soluciones acuosas de AM

Para la evaluación de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ en la degradación fotocatalítica del AM, en los experimentos se dispersaron 60 mg del material nanocompuesto en 60 ml de la solución acuosa del AM en una concentración de 10 ppm. Antes de observar el proceso de fotocátalisis se

observó la evolución temporal del proceso de adsorción-desorción del material en la solución acuosa la cual se representa en la Figura 4.7.

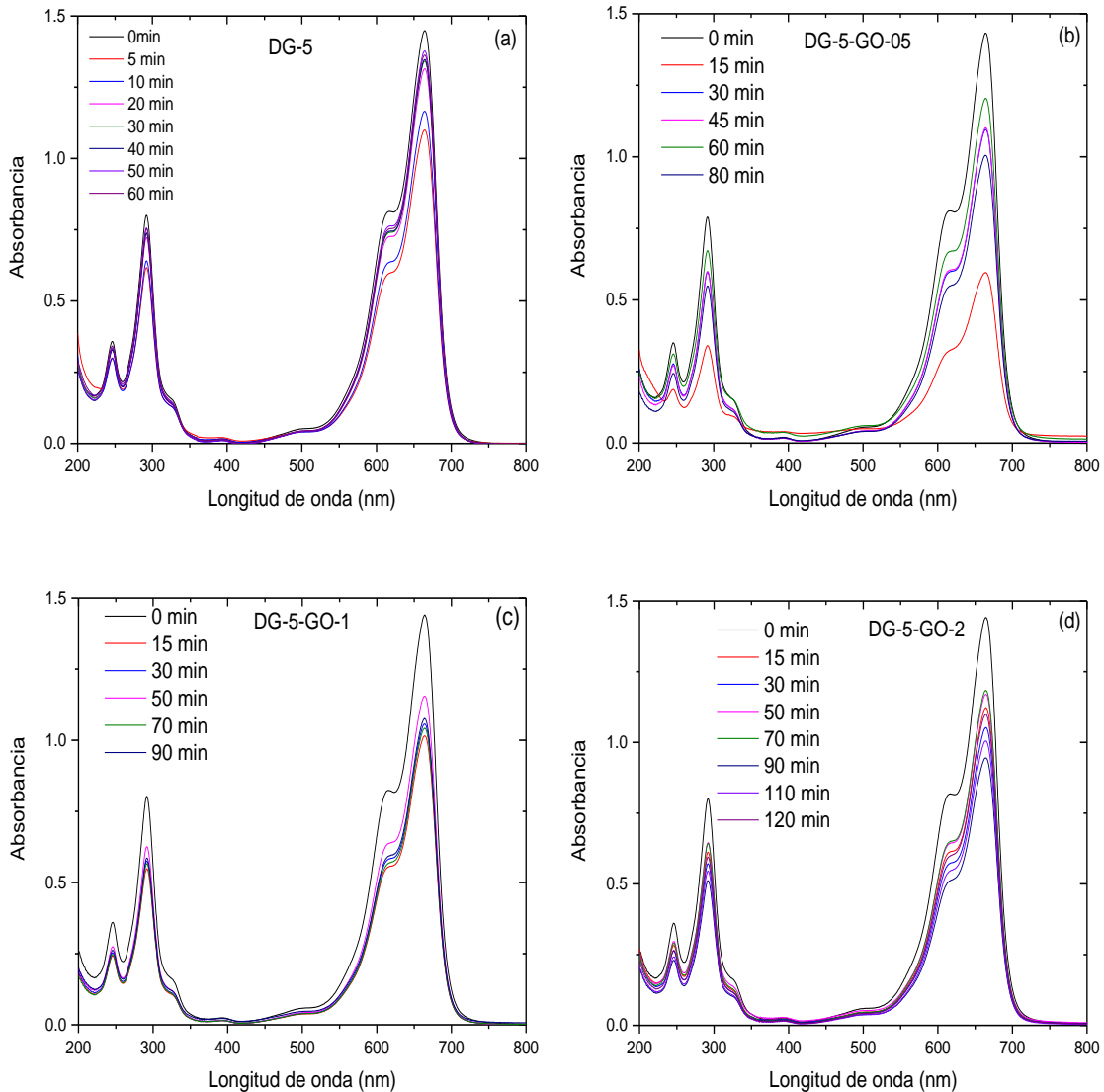


Figura 4.7 espectros de adsorción de la solución de AM en presencia de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂

Como se puede observar en la Figura 4.7, el proceso de adsorción-desorción se lleva a cabo en 60 minutos puesto que es cuando se observa una estabilización en el proceso. Entonces, se irradia la solución con luz UV para registrar los espectros del proceso de degradación fotocatalítica del MB, mostrados en la Figura 4.8.

En la Figura 4.7 se observa que el pico más intenso de absorción se presenta alrededor de 664

nm con un hombro alrededor de los 612 nm, los cuales corresponden al monómero y dímero de azul de metileno [43]. Además, aparecen 2 picos de absorción en la región ultravioleta alrededor de los 245 y 292 nm, los cuales son asociados a la sustitución de anillos de benceno [41]. Durante el proceso de degradación fotocatalítica presentado en la figura 4.9, podemos observar que la intensidad de los dos picos principales va disminuyendo gradualmente sin la aparición de un nuevo pico de absorción, lo cual nos indica que durante el proceso de degradación fotocatalítica no se produce ningún subproducto intermedio.

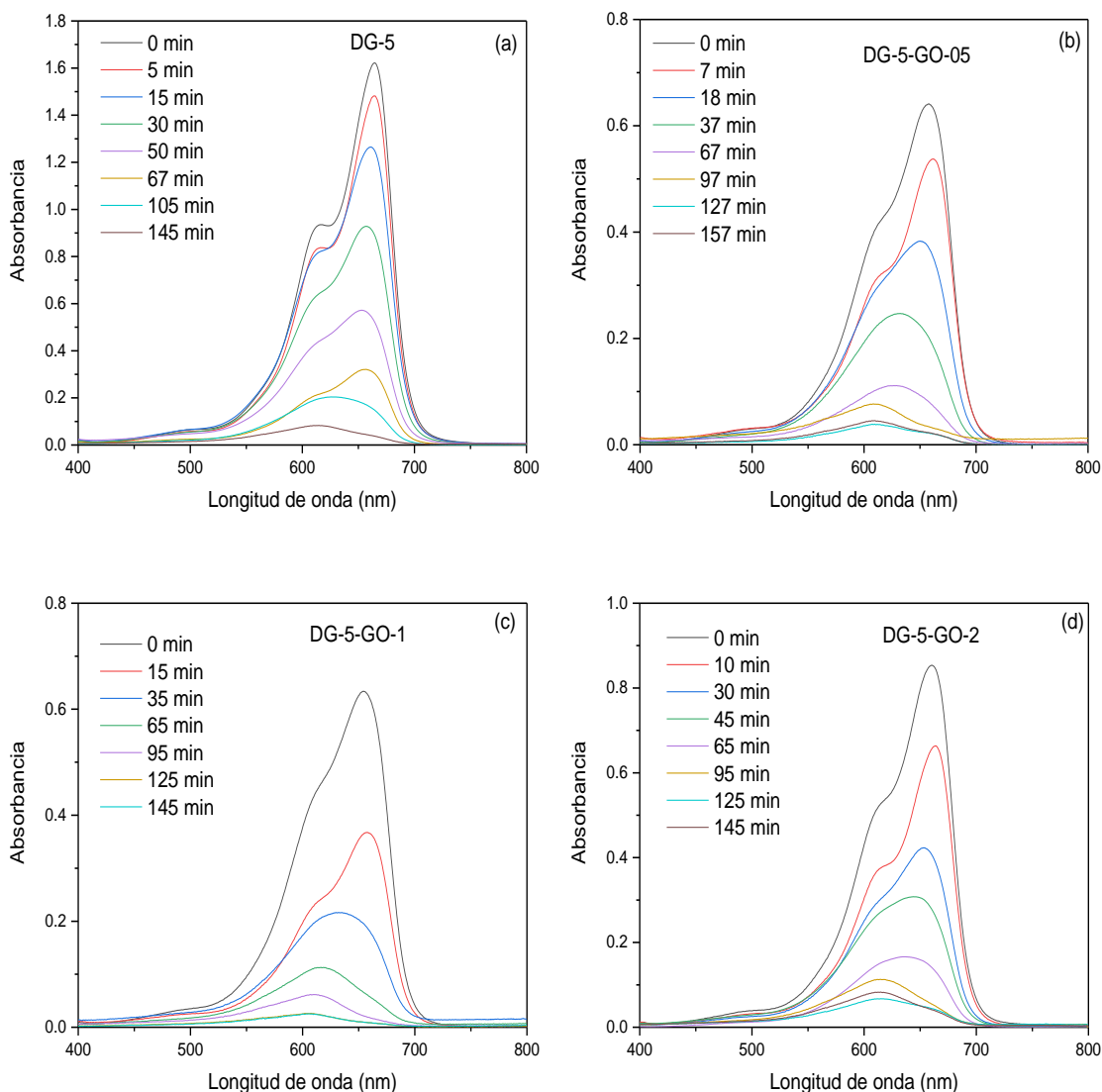


Figura 4.8 Espectros de degradación de la solución de AM en presencia de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ bajo luz UV.

La Figura 4.9 presenta la fotodegradación de MB por los nanocompuestos de GO/r-TiO₂ fabricados,

bajo iluminación UV, en función del tiempo, obtenidos a partir de los espectros de la Figura 4.8. Se observa que la muestra que presentó una mejor eficiencia en la degradación del MB fue la muestra DG-5-GO-1.

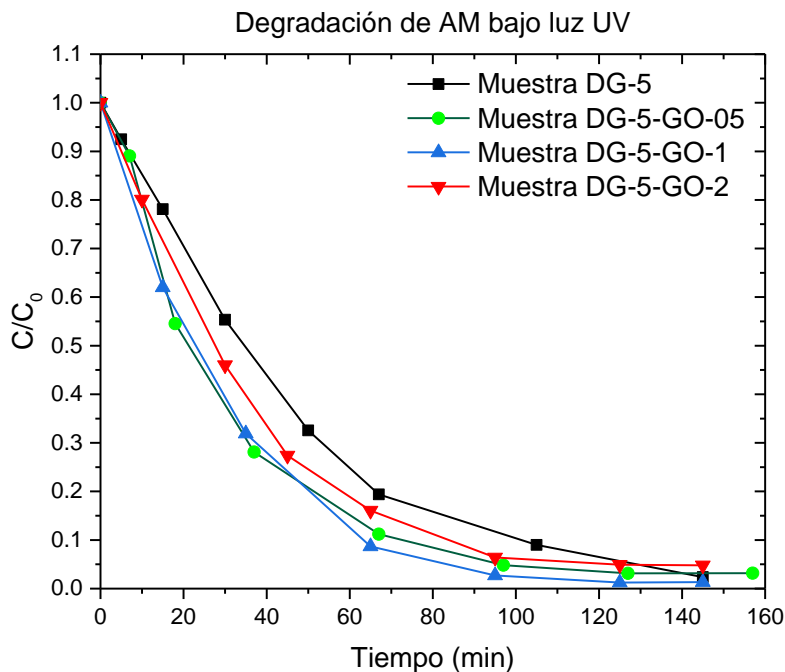


Figura 4.9 Fotodegradación de AM por nanocompuestos de GO/r-TiO₂ bajo iluminación UV

El porcentaje de degradación del AM a diferentes tiempos (Figura 4.9), se determinó mediante [57]:

$$n = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (4.4.1)$$

donde

n es el porcentaje de degradación.

C_0 es la absorbancia de la concentración inicial de AM, antes de irradiar con luz UV.

C_t es la absorbancia de la concentración de AM al tiempo t .

La constante cinética de primer orden es la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar la regresión lineal de $-\ln(C/C_0)$ contra el tiempo de irradiación (ver Figura 4.10) es decir [48]:

$$C_t = C_0 * e^{-kt} \quad (4.4.2)$$

donde

k es la constante de velocidad de degradación (min^{-1}).

C_t es la absorbancia del AM al tiempo t .

C_0 es la absorbancia de la concentración inicial de MB, antes de irradiar con luz.

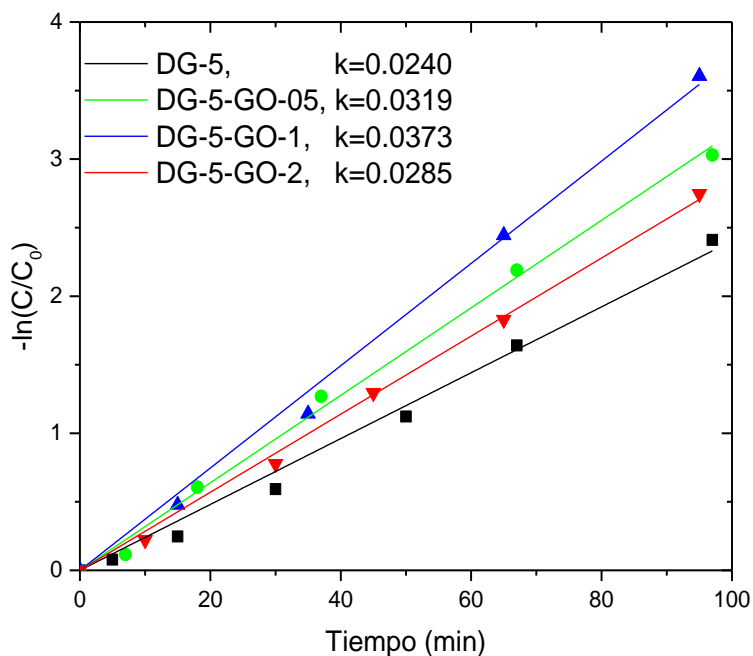


Figura 4.10 Curvas cinéticas de primer orden de la degradación de AM

En la Figura 4.10 se observa que los nanocompuestos de GO/rTiO₂ muestran una mayor constante de velocidad de degradación en comparación con las nanopartículas de dióxido de titanio reducidas. El nanocompuesto que muestra una mayor constante de velocidad de degradación es la muestra DG-5-GO-1, lo cual indica que degradará de manera más rápida el MB que hay en la solución.

El análisis de espectroscopia de reflectancia difusa arrojó que la muestra DG-5-GO-1 tiene una $E_g=3.06$ eV, la cuál fue la segunda más baja de las 4 muestras siendo solamente superada por la muestra DG-5-GO-2 con una $E_g=3.04$ eV. Esta muestra fue la que mostró una menor constante de velocidad de degradación de los nanocompuestos de GO/r-TiO₂, lo que se podría deber a que al tener una menor E_g la recombinación del par electrón-hueco sería mayor en comparación con los demás nanocompuestos.

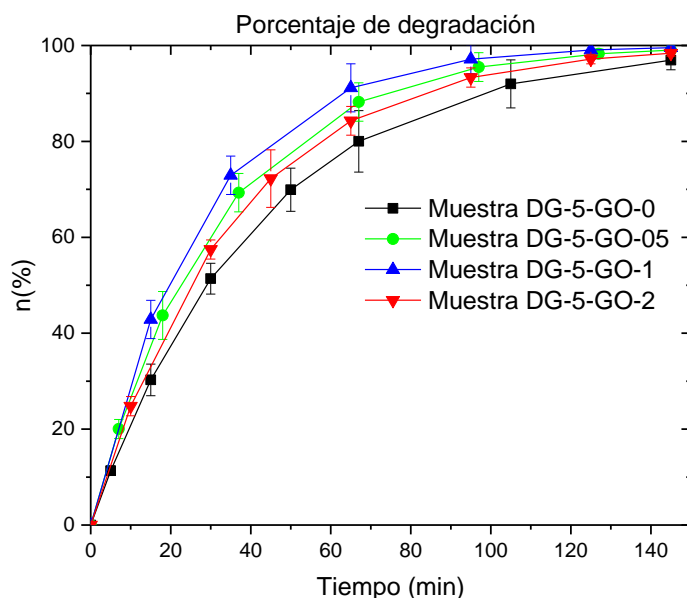


Figura 4.11 Variación en porcentaje de la degradación fotocatalítica del MB en función del tiempo, para los cuatro catalizadores fabricados. Las barras de error en cada punto de datos corresponden a la variación observada en 4 mediciones.

Realizando la comparación a 140 min de irradiación con luz ultravioleta (Figura 4.11) se observa que todas las muestras degradan de una manera muy eficiente el MB, con porcentajes de degradación cercanos al 100 %. La muestra que alcanzó un mayor porcentaje de degradación del azul de metileno en ese intervalo de tiempo fue la muestra DG-5-GO-1, que concuerda con los espectros de degradación (Figura 4.8) donde se observa que DG-5-GO-1 es la muestra con mayor constante de degradación cinética.

Así mismo, se observa (Figura 4.11) que las 4 muestras tienen capacidad eficiente de degradación de MB. Después de 250 minutos de reacción, cuando la muestra DG-5-GO-0 degradó 96 % de AM en la solución, la muestra DG-5-GO-05 degradó 98.5%, mientras que DG-5-GO-1 y DG-5-GO-2 degradaron 99.6 y 98.3%, respectivamente. La razón de degradación de MB también varió de manera similar. Los resultados obtenidos indican que el porcentaje de GO en los nanocompuestos tiene un efecto en la velocidad de degradación de MB. La muestra DG-5-GO-1 mostró el mejor comportamiento para la degradación de MB desde su solución acuosa.

Capítulo 5 Conclusiones

- Los nanocompuestos no mostraron una variación significativa en su estructura morfológica con respecto a las nanopartículas reducidas del dióxido de titanio y tampoco mostraron picos característicos de especies de carbono en sus espectros XRD, lo que se debe a las bajas concentraciones de GO en los nanocompuestos.
- El ancho de banda de los nanocompuestos es menor en comparación con las nanopartículas reducidas de dióxido de titanio prístinas. La cual disminuye conforme se aumenta la concentración de GO.
- La muestra DG-5-GO-2, pese a tener la menor E_g de los nanocompuestos preparados, fue la que menor eficiencia demostró en la degradación fotocatalítica del MB, esto se atribuye a la rápida recombinación del par electrón-hueco fotogenerado.
- La muestra DG-5-GO-1 demostró la mejor eficiencia para la degradación fotocatalítica de MB.

Bibliografía

- [1] L. F. Garcés, E. A. Mejía, J. J. Santamaría, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Revista lasallista de investigación*, 1 (2004) 83-92.
- [2] A. Eibner, Action of light on pigments I, *Chemiker Zeitung*, 35 (1911) 753-755.
- [3] M. Landau, Le phénomène de la photocatalyse, *Compt Rend*, 156 (1913) 1894–1896.
- [4] J. M. Coronado and M. D. Hernández-Alonso, “The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst,” in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, eds.), *Green Energy and Technology*, London: Springer, 2013 pp. 1–89.
- [5] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,” *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 44 (2005) 8269–8285.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [7] *Fotocatálisis y su capacidad descontaminante aplicación en gran vía*, Tesis Licenciatura, Bermejo, F.M. Rodríguez, P. M. Univ. Politécnica de Madrid, (2018).
- [8] M. Kocijan, L. Čurković, D. Ljubas, et al. Graphene-Based TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution under Solar-Like Radiation. *Appl. Sci.* 11 (2021) 3966.

- [9] H. Zangeneh, A. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, I. M. Hasnain, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2015) 1–36.
- [10] M. Andreozzi, M.G. Álvarez, S. Contreras, F. Medina, L. Clarizia, G. Vitiello, J. Llorca, R. Marotta, Treatment of saline produced water through photocatalysis using rGO-TiO₂ nanocomposites, *Catal. Today* 315 (2018) 194–204.
- [11] T. Wang, B.R. Li, L.G. Wu, Y.B. Yin, B.Q. Jiang, J.Q. Lou, Enhanced performance of TiO₂/reduced graphene oxide doped by rare-earth ions for degrading phenol in seawater excited by weak visible light. *Adv. Powder Technol.* 30 (2019) 1920–1931.
- [12] R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, J. Yang, D.W. Bahnemann, J.H. Pan, Charge carrier trapping, recombination, and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. *Catal. Today* 335 (2019) 78–90.
- [13] S. Das, H. Mahalingam, Dye degradation studies using immobilized pristine and waste polystyrene-TiO₂/rGO/g-C₃N₄ nanocomposite photocatalytic film in a novel airlift reactor under solar light. *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103289.
- [14] F. Mouhat, F.X. Coudert, M.L. Bocquet, Structure and chemistry of graphene oxide in liquid water from first principles. *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9.
- [15] Á. Tolosana-Moranchel, A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, J.A. Casas, A. Bahamonde, Influence of TiO₂-rGO optical properties on the photocatalytic activity and efficiency to photodegrade an emerging pollutant. *Appl. Catal. B Environ.* 246 (2019) 1–11.
- [16] F. Lu, Astruc, D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants. *Coord. Chem. Rev.* 408 (2020), 213180.
- [17] Y. H. Ng, A. Iwase, N. J. Bell, A. Kudo, R. Amal, Semiconductor/reduced graphene oxide

- nanocomposites derived from photocatalytic reactions, *Catalysis Today*, 164 (2011) 353-357.
- [18] N. Kh. Ibrayev, E. V. Seliverstova, A. E. Sadykova, T. M. Serikov, Synthesis, Structure, and Physical Properties of a Nanocomposite Based on Graphene Oxide and TiO₂, *Russian J. Phys. Chem.* 95 (2021) 747–753.
- [19] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, D.S. Lee, One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environmental*. 203 (2017) 85–95.
- [20] N. Zhang, M.-Q. Yang, S. Liu, Y. Sun, Y.-J. Xu, Waltzing with the Versatile Platform of Graphene to Synthesize Composite Photocatalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 10307-10377.
- [21] A. Tayel, A. Ramadan, O. A. El Seoud, Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination, *Catalysts*, 8 (2018) 1-45.
- [22] A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro, et al. Photocatalysis with reduced TiO₂: From black TiO₂ to cocatalyst-free hydrogen production, *ACS Catalysis* 9 (2019) 345-364.
- [23] J. E. S. Haggerty, L. T. Schelhas, D. A. Kitchaev, et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors, *Scientific Reports*. 7 (2017) 15232.
- [24] O. Ola, M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of photochemistry and photobiology c: photochemistry reviews*, 24 (2015) 16-42.
- [25] M. Sachs, E. Pastor, et al. Evaluation of surface state mediated charge recombination in anatase and rutile TiO₂, *The journal of physical chemistry letters*, 7, (2016), 3742-3746.
- [26] V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, H. H. Schobert, Photoinduced activation on CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: current state, chemical physics-based insights and outlook, *Energy & Environ. Sci.*, 2 (2009) 745-758.

- [27] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Mater.* 6 (2007) 183-191.
- [28] M. I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Mater. Today* 10 (2007) 20-27.
- [29] C. Rodríguez, O. V. Kharissova, Propiedades y aplicaciones del grafeno, *Ingenierías*, Vol. 11, Num. 38, (2008) 17-23.
- [30] A. T. Dideikin, A. Y. Vul, Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family, *Frontiers in Physics*, 6 (2019) 149.
- [31] K. Erickson, R. Enri, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4467-4472.
- [32] Multifunctional titanium dioxide-graphene oxide materials for water purification, Tesis Doctorado, U. Naknikham, Aalborg University, (2019).
- [33] M. Nawaz, W. Miran, et al. One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution, *Appl. Catal. B: Environmental* 203 (2017) 85-95.
- [34] N. Zhang, M-Q. Yang, et al. Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts, *Chem. Rev.* 115 (2015) 10307-10377.
- [35] U. Naknikham, V. Boffa, et al, Mutual-stabilization in chemically bonded graphene oxide-TiO₂ heterostructures synthesized by a sol-gel approach, *RCS Advances* 7 (2017) 41217-41227.
- [36] J. A. Clavijo, Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatalisis con TiO₂/UV: caso azul de metileno, *Revista Elementos* 3 (2013) 149-156.
- [37] J-M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl.*

Catal. B: Environmental 99 (2010) 461-468.

[38] R. Verma, J. Gangwar and A. Srivastava, Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health, RCS Advances 7 (2017) 44199-44224.

[39] A. Houas, H. Lachleb, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, Appl. Catal. B: Environmental 31 (2001) 145-157.

[40] Evaluación de la remoción de cloruro de metiltionina, empleando cultivos monospóricos de hongos aislados provenientes de aguas residuales, trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, E. J. Sánchez Andrade, T. J. Montúfar Guevara, Universidad de Cuenca, (2021). <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/35702>

[41] R. E. Contreras, I. Hernández, R. O. González, A. García, M. Arriga, Remoción de azul de metileno en medio acuoso mediante el uso de bagazo de caña de azúcar y rastrojo de maíz modificados con iones de SO₄²⁻ y PO₄³⁻, Avances en Ciencias e Ingeniería, 4, (2013), 29-37.

[42] S. Wang, Z. H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Lu, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, Journal of Colloid and Interface Science, 284, (2005), 440-446.

[43] S. Mondal, Ma. E. De Anda Reyes and U. Pal, Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light, RSC Advances, 7, (2017), 8633-8645.

[44] S. Sorcar, Y. Hwang, C. A. Grimes and S-I. In, Highly enhanced and stable activity of defect-induced titania nanoparticles for solar light-driven CO₂ reduction into CH₄, Materials Today, 20 (2017) 507-505.

[45] Síntesis de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO y sus caracterizaciones para aplicaciones fotocatalíticas, Tesis de licenciatura, A. O. Parada Flores, tesis licenciatura, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, (2022).

[46] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 4 (2010) 4806-4814.

[47] M. J. Pascual, Cristalización en vidrios. Estudio por difracción de rayos X, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 35 (1996) 353-362

[48] M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, M. Podlogar, Photocatalytic degradation of organic pollutant using TiO₂/rGO nanocomposites under simulated sunlight, *Nanomaterials Science & Engineering*, 2 (2020) 162-169.

[49] D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, "Espectroscopía atómica de rayos X", en principios de análisis instrumental, sexta edición, Cengage Learning, 2008 pp. 303-334.

[50] H. Calderón, Microscopia electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo, *Mundo Nano*, 13 (2020) 133-156.

[51] C. Kisielwski, C. J. D. Hetherington, et al. Imaging columns of the light elements carbon, nitrogen and oxygen with sub-Ångstrom resolution, *Ultramicroscopy*, 89 (2001) 243-263.

[52] P. Campins, F. M. Querol, Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España, *Gac. int. cienc. forense*, 5 (2012) 48-75

[53] D. A. Skoog, F. J. Holler and S. R. Crouch, "Aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo", en principios de análisis instrumental, sexta edición, Cengage Learning, 2008 pp. 455-480.

[54] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys*, 12 (1931) 593.

[55] A. Escobedo, E. Sánchez, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S* 53, 5 (2006) 18-22.

[56] M. P. Fuller, P. R. Griffiths, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Analytical Chemistry*, 50 (1978) 1906-1910.

[57] C. M. C. Vera, R. Aragón, Evidencia óptica de semiconducción directa en γ' - Bi_2MoO_6 , *Anales AFA*, 17 (2005) 170-172.

Apéndice

Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X oscilan entre 10^{-5} a 100 \AA . La espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a la región de 0.1 a 25 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$) [49].

Al igual que los otros tipos de radiaciones electromagnéticas, cuando la radiación X atraviesa un material el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, es decir, se produce difracción [49].

Los componentes principales de un equipo XRD incluyen: una fuente, un dispositivo encargado de limitar los valores de longitud de onda de la radiación incidente, un porta muestras, un detector de radiación o transductor, un procesador de la señal y un sistema de lectura, como se muestra en la Figura 6.1 [49].

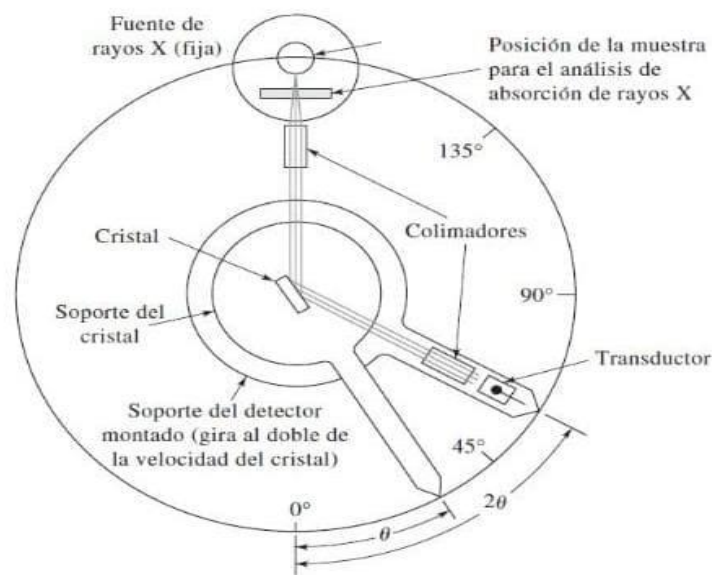


Figura 6.1 Componentes principales de un equipo de XRD [49].

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (como se muestra en la Figura 6.2), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son [49]:

- 1) Que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación.
- 2) Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

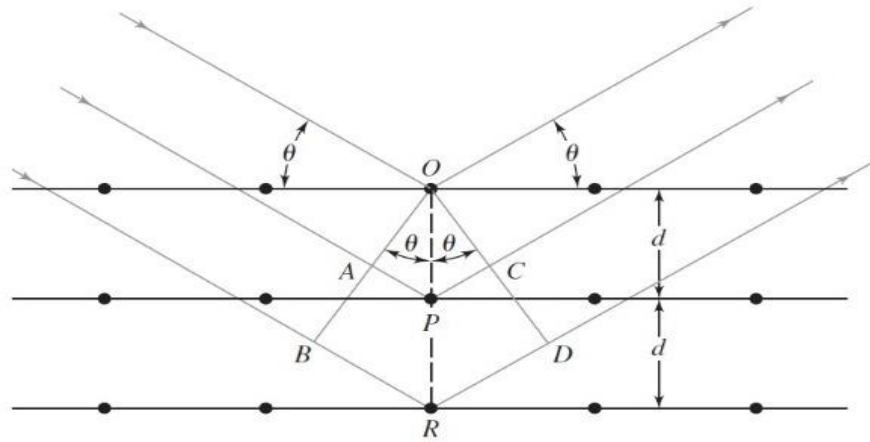


Figura 6.2 Difracción de rayos X por medio de un cristal [49].

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales, como se muestra en la Figura 6.2. En este caso, un haz angosto de radiación choca con la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia [49]:

$$AP + PC = n\lambda \quad (6.1)$$

donde n es un número entero, la radiación difundida estará en fase entre los planos, y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (6.2)$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (6.3)$$

La ecuación 6.3 es la ecuación de Bragg. Los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}. \quad (6.4)$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas [49].

A partir de la ecuación 6.3, para un ángulo dado, solo se difractan algunas longitudes de onda ($\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \dots, \lambda/n$, donde $\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$).

Puesto que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, los métodos de rayos X de polvo cristalino son los adecuados para la identificación cualitativa. Por lo tanto, si se encuentra una perfecta correspondencia entre el patrón de una muestra incógnita y el de una muestra confiable, se puede asegurar la identidad de la sustancia [49].

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta importante en la caracterización de nanomateriales. En su modalidad de alta resolución, es posible obtener imágenes de las columnas de átomos que conforman una muestra, o si el espesor es una monocapa, pueden obtenerse imágenes de átomos. Normalmente el producto es una imagen con intensidades específicas, que, para ser interpretado correctamente, se debe considerar la interacción del haz electrónico con la muestra. La microscopía electrónica de transmisión forma imágenes que resultan de la interacción de los electrones como radiación con el objeto o la muestra [50].

Los electrones en su carácter de ondas pueden utilizarse para obtener imágenes en el microscopio electrónico. Cuando se usa microscopio electrónico de transmisión, la iluminación es paralela a la muestra y produce una imagen directa desde el primer instante del tiempo, es única y la misma, siempre y cuando el haz no altere la constitución de la muestra. Toda la imagen transmitida en TEM se forma al mismo tiempo y es producto de interferencia coherente entre el haz electrónico y las columnas de átomos de la muestra, asumiendo un material cristalino, esto es, un interferograma coherente, como se muestra en la Figura 6.3 [50].

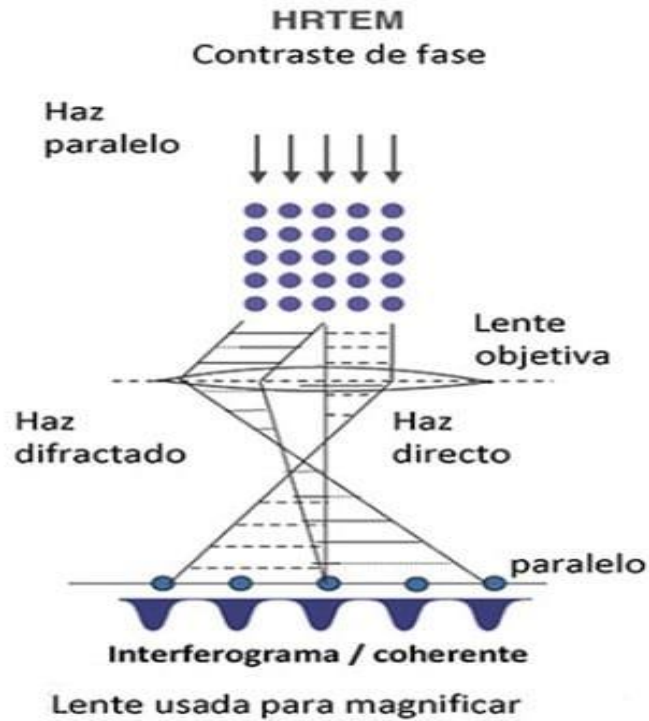


Figura 6.3 Formación de imágenes en TEM (contraste de fase) [50].

Los materiales nanoestructurados requieren de una caracterización con alta resolución espacial en donde el uso de TEM es importante. En la investigación de materiales es importante conocer la relación entre las propiedades y la estructura, es decir, la posición y distribución de los átomos en el nanomaterial. Como se muestra en la Figura 6.4, un ligero cambio en la distancia interatómica del orden de 0.1 nm puede alterar el ancho de banda prohibida en semiconductores aproximadamente 50 meV. En consecuencia, para controlar las propiedades ópticas de los semiconductores o para las propiedades de nanoestructuras en general, es necesario poder medir y controlar las posiciones atómicas con una precisión del orden de picómetros. Para lograrlo, la resolución del microscopio tiene que superar de 1.0 \AA , lo que permite observar diferentes distancias interatómicas o interplanares; así, el análisis puede realizarse con diferentes ejes de zona o de proyección, dando la oportunidad de hacer una caracterización en tres dimensiones y adicionalmente reconocer especies atómicas en las imágenes [50].

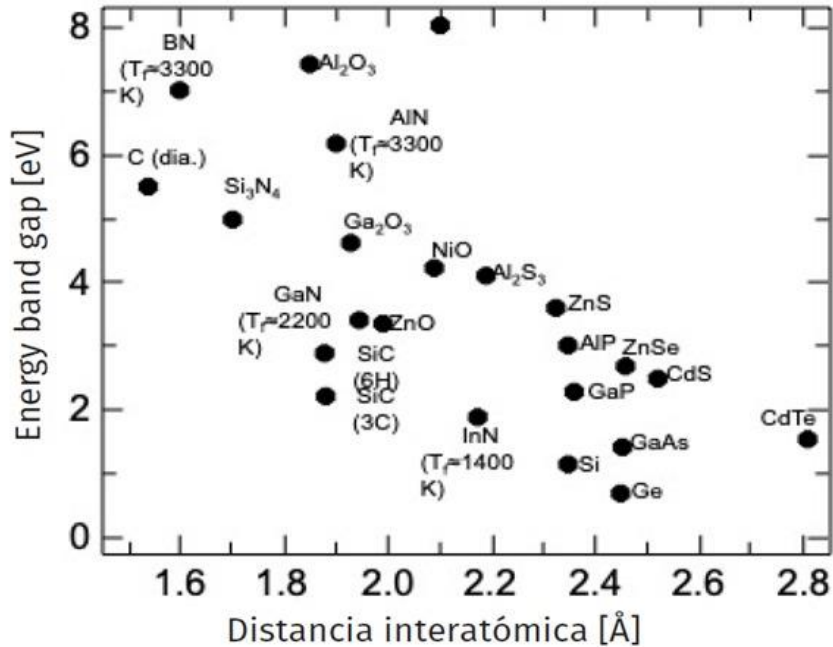


Figura 6.4 La banda prohibida en semiconductores varía considerablemente para variaciones del orden de 1 Å en la distancia interatómica [49].

En el caso del TEM, el contraste puede formarse por interferencia entre los haces que llegan al detector. El contraste depende de las diferencias de fase y se le llama contraste de fase, que puede producirse por el espesor de las muestras y por su composición además de las aberraciones. Este alcanza valores óptimos de alrededor del 20%, lo que los hace el método ideal para muestras delgadas que incluyen elementos químicos ligeros. El contraste de fase utiliza dispersión débil y, por lo tanto, normalmente es necesario hacer simulación de imágenes para una interpretación correcta [48].

3.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa

Cuando la luz incide sobre una muestra, una cierta cantidad de esta puede ser transmitida a través de la muestra y el resto es reflejada o absorbida [50].

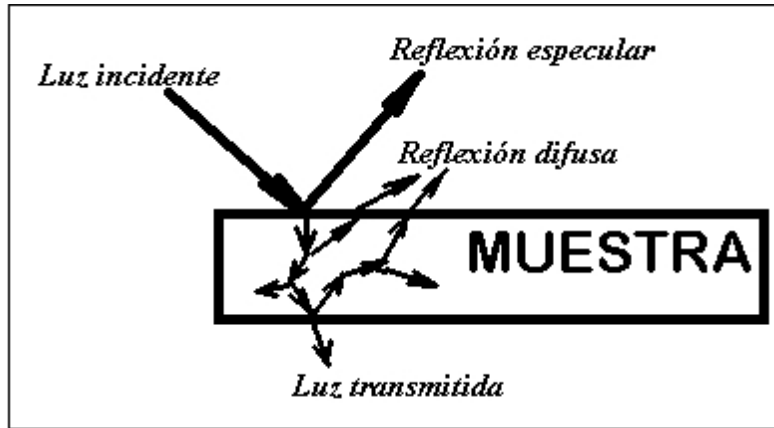


Figura 6.5 Efectos de la radiación incidente sobre una muestra [50].

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo fino. En este tipo de muestras se produce una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay múltiples superficies planas y se encuentran orientadas en forma aleatoria, la radiación se refleja en todas direcciones [51]. Varios modelos fueron desarrollados para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de ellos es de Kubelka y Munk [52]. Ellos propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz que viaja dentro de una muestra que dispersa la luz, descrito por:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (6.5)$$

$$dj = -(S + K)jdx + Sidx \quad (6.6)$$

donde i y j son las intensidades de la luz que viaja dentro de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz [53]. Fuller y Griffiths, al analizar este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para un polvo $F(R'_{\infty})$ se obtiene con la relación [54]:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (6.7)$$

donde $F(R'_\infty)$ es la función de remisión o de Kubelka-Munk. La cantidad k es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de dispersión. Por análisis del espectro de absorción de un material, es posible precisar el tipo de transición electrónica, es decir, si se trata de un semiconductor directo o indirecto, porque cerca del borde de absorción óptica, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía de la luz incidente por [55]:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^n \quad (6.8)$$

donde α es el coeficiente de absorción linear de la muestra, $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es el ancho de banda prohibida, y n es una constante que adopta distintos valores, según el tipo de transición electrónica, a saber:

$n=1/2$ transición directa permitida

$n=3/2$ transición directa prohibida

$n=2$ transición indirecta permitida

$n=3$ transición indirecta prohibida

