

CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALIZADORES PARA EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO Y TRATAMIENTO DE AGUAS



MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA)

Asesor:

Dr. Luis Armando Díaz Torres

Estudiante:

Ing. Teresa Elena Pórraz Culebro

Diciembre de 2016
León, Guanajuato, México

AGRADECIMIENTOS

A mis padres; Blanca Aurora y Roberto, por su apoyo incondicional y confianza otorgada. Por enseñarme que cuando uno se esfuerza puede conseguir lo que se propone.

A mi asesor de tesis; Dr. Luis Armando Díaz Torres, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, así como transmitirme parte de sus conocimientos.

A mis sinodales; Dra. María del Rosario Galindo González y Dr. Christian Gómez Solís, por brindarme parte de su tiempo al apoyarme en la revisión de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado a través de la beca.

Al Centro de Investigaciones en Óptica, A.C., por permitirme formar parte de la institución y realizar el posgrado.

Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar las estancias para la obtención de los resultados de mi proyecto de tesis. De igual manera agradezco a la SEP por el apoyo para realizar esta estancia a través del proyecto SEP-INTEGRACIÓN DE REDES TEMÁTICAS 2015-CA-UANL-244.

A todos los que me apoyaron para que este sueño fuese posible, por los consejos y enseñanzas.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	2
TABLA DE CONTENIDO	3
I. INTRODUCCIÓN	5
I.1 Evolución de Hidrógeno	5
I.2 Contaminación del Agua	6
I.2.1 Contaminación por colorantes	7
I.2.1.1 Azul de metileno	8
I.3 Proceso de fotocatalisis como técnica para la evolución de Hidrógeno	9
I.3.1 Óxidos metálicos para producción de Hidrógeno	10
I.4 Proceso de fotocatalisis como técnica para la remoción de colorantes	11
I.4.1 Remoción de colorantes en agua por óxidos metálicos	13
I.5 Disociación del agua	14
I.6 Síntesis por combustión	16
I.6.1 Parámetros de la combustión	17
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
II.1 Síntesis de materiales	20
II.1.1 Combustión	20
II.1.1.1 Aluminatos sin dopar (puros)	20
II.1.1.2 Aluminatos dopados con impurezas	21
II.1.2 Tratamiento térmico	22
II.2 Caracterización	23
II.2.1 SEM – Microscopio electrónico de barrido	23
II.2.2 DRX – Difracción de rayos X	24
II.2.3 Espectroscopía UV-VIS	25
II.2.4 Fluorescencia	27

II.2.5 Impedancias (Mott-Schottky) -----	28
II.2.6 BET (Área superficial)-----	30
II.3 Pruebas de remoción del colorante azul de metileno -----	30
II.3.1 Remoción bajo iluminación con un simulador solar -----	30
II.3.2 Remoción empleando un reactor con lámparas de luz acuario y de luz blanca -----	31
II.3.3 Caracterización por UV-VIS -----	32
II.3.4 Evolución de Hidrógeno -----	32
II.3.4.1 Agentes de sacrificio -----	33
II.3.4.2 Diferentes pH -----	33
III. RESULTADOS -----	34
III.1 Imágenes SEM-----	34
III.2 DRX y BET -----	36
III.3 Espectros de absorbancia, Estimación del band gap mediante el método de Tauc, Mediciones de impedancia y posicionamiento del band gap-----	41
III.4 Fotoluminiscencia-----	55
III.5 Evolución de Hidrógeno -----	60
III.6 Remoción del colorante Azul de metileno en solución acuosa -----	66
III.6.1 Empleando el simulador solar -----	66
III.6.2 Empleando un reactor con lámparas de luz acuario -----	69
III.6.3 Empleando un reactor con lámparas de luz blanca -----	74
IV. CONCLUSIONES -----	78
V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	80

I. INTRODUCCIÓN

I.1 Evolución de Hidrógeno

El hidrógeno es un nuevo portador de energía emergente con un impacto medioambiental significativo ya que su combustión está limpia de contaminantes. Se prevé que en el mediano y largo plazo, el hidrógeno será un actor clave en la economía global. Hoy en día, una gran cantidad de hidrógeno que se utiliza comercialmente para la producción de amoníaco y procesos de refinación, se produce a partir de combustibles fósiles como el gas natural, la nafta, los aceites pesados y el carbón a través de procesos de reforma catalítica y oxidación parcial. Una de las limitaciones de la generación actual de hidrógeno es el agotamiento de estas fuentes y las cantidades sustanciales de CO₂ emitidas a la atmósfera durante las etapas del proceso asociadas con su producción [1].

La reacción de evolución de Hidrógeno, ha sido objeto de un creciente interés en la investigación, proporcionando un futuro al H₂ como fuente principal de energía, que podría sustituir a los que agotan los recursos de combustibles fósiles [2] y como fuentes alternativas de energía limpia. El hidrógeno producido a partir de agua y luz solar, aparece como una de las soluciones futuras más prometedoras [3].

La generación de H₂ eficiente y sostenible a partir de alcoholes derivados de biomasa y H₂O que emplean la electrólisis del agua y la disociación del agua impulsada por fotocatalisis con energía solar, es reconocido como un tema muy nuevo en tecnologías de energía limpia y renovable.

Es interesante observar que en el caso de las tasas de producción de H₂ para diferentes fotocatalizadores, se consiguen dos ventajas: primero, no se utiliza ningún metal co-catalizador, y segundo, ningún agente sacrificial se utiliza en las pruebas fotocatalíticas. El uso de metales y agentes de sacrificio en la disociación fotocatalítica del agua, según lo informado, constituye una importante barrera económica y ambiental en la aplicación de los materiales hacia la utilización de la energía solar a gran escala [2].

Así también, otro tema interesante es la oxidación fotocatalítica en aguas contaminadas por colorantes, que consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar y catalizadores con un efecto oxidante. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador, siendo la radiación solar la única fuente de energía [4], lo que reduce significativamente la energía eléctrica requerida y por lo tanto los costos de operación [5].

Las aguas residuales de textil, papel y otras industrias contiene colorantes residuales, que no son fácilmente biodegradables. La naturaleza no biodegradable de los colorantes y su estabilidad hacia la luz y agentes oxidantes complican la selección de un método adecuado para su eliminación. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son técnicas alternativas de destrucción de colorantes y muchos otros compuestos orgánicos en las aguas residuales y efluentes. La fotocatalisis es un POA desarrollado como una herramienta para la aplicación de la purificación a gran escala de las aguas residuales a bajo costo [5]. El proceso fotocatalítico es considerado uno de los métodos más eficaces para degradar los compuestos orgánicos. Se considera un método verde ya que podría emplear la luz solar como fuente de energía de activación [6].

I.2 Contaminación del Agua

El agua es un recurso natural indispensable para la vida. Constituye una necesidad primordial para la salud. En las sociedades actuales el agua se ha convertido en un bien muy preciado, debido a la escasez, es un sustento de la vida y además el desarrollo económico está supeditado a la disponibilidad de agua. El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación. Pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de residuos: pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc.

La degradación de las aguas viene desde la antigüedad pero ha sido en este siglo cuando se ha extendido este problema a ríos y mares de todo el mundo. La escasez del agua se debe fundamentalmente a la explosión demográfica, la contaminación se ha incrementado al mismo

ritmo que el desarrollo industrial; tanto las superficiales como las subterráneas, al incremento de las demandas [7].

El agua ha sido uno de los recursos naturales más afectado; debido principalmente a actividades industriales y de agricultura, ocasionando altas concentraciones de patógenos y sales [8]. Es un recurso natural que debe ser preservado para garantizar el futuro desarrollo de la vida humana [9]. Aunque haya agua, si está contaminada y se encuentra en una condición tal que sea no acorde con el uso que se le quiere dar, su empleo se limita [10].

Las aguas residuales domiciliarias, tal como salen de la casa, contienen distintos contaminantes que de no ser tratados, pueden afectar nuestra salud y la calidad del ambiente. Entre estos contaminantes encontramos: Microorganismos patógenos, materia orgánica, nutrientes que propician el desarrollo desmedido de algas y malezas acuáticas en arroyos, ríos y lagunas. Otros contaminantes como aceites, ácidos, pinturas, solventes, venenos, que alteran el ciclo de vida de las comunidades acuáticas [11].

I.2.1 Contaminación por colorantes

Usualmente cuando se examina el agua, las primeras propiedades que se suelen considerar son el color, sabor y olor, por ser características inherentes a ella. El agua no contaminada suele tener ligeros colores rojizos, pardos, amarillentos o verdosos debido, principalmente, a los compuestos húmicos, férricos o a los pigmentos verdes de las algas que contienen. Las aguas contaminadas pueden tener diversos colores pero, en general, no se pueden establecer relaciones claras entre el color y el tipo de contaminación.

Dentro de los contaminantes de las aguas, la mayor parte de los compuestos químicos que confieren una coloración a las aguas pueden clasificarse, a grandes rasgos, en dos grupos: compuestos minerales y compuestos orgánicos. Los primeros, denominados normalmente pigmentos, se eliminan por los tratamientos primarios clásicos mientras que los segundos, denominados colorantes, son en general más numerosos y se eliminan con una mayor dificultad. El impacto medioambiental de los colorantes tóxicos en las aguas afecta tanto a nivel de contaminación como a nivel visual [12].

A lo largo de la historia, se han aplicado innumerablemente los procesos de oxidación avanzada al tratamiento de aguas con colorantes, ya que el problema es la estabilidad química de los colorantes; que en su mayoría son anillos aromáticos difíciles de romper por métodos convencionales de tratamiento, uno de los casos más comunes son las aguas residuales industriales. Los estudios reportados acerca de este tema, combinan con diversos tipos de luz (radiación solar, lámparas de luz ultravioleta, etc.), con el fin de lograr una máxima degradación del contaminante y su transformación en compuestos inocuos [13].

1.2.1.1 Azul de metileno

Los colorantes sintéticos se utilizan ampliamente en las industrias tales como textil, de productos químicos, refinerías, cuero, plástico y papel [14], industrias de impresión, papel y tintorerías debido a su facilidad de producción, la variedad de colores, y solidez en comparación con tintes naturales [5].

El azul de metileno, también llamado cloruro de metiltioninio, es un compuesto orgánico ampliamente utilizado. Se encuentra en bebidas, en medicina (para probar la permeabilidad de los tejidos biológicos o de un órgano). Tiene la capacidad de colorear la orina y las heces y por lo tanto permite seguir el camino de sustancias orgánicas. Es un colorante ampliamente utilizado en la tinción de estructuras celulares.

Este compuesto es de color azul oscuro y soluble en agua. Para su determinación espectrofotométrica en UV-VIS se observa su banda principal de absorción alrededor de 660 nm. Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno (SAAM), como son los detergentes, prueba rutinaria en esta clase de laboratorios, también se utiliza como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos y es empleado para el teñido directo, para embellecer tintes amortiguados como el azul de alizarina, el índigo y el palo Campeche. Además se emplea en el estampado y tinte de la seda y algodón, de diferentes tonos de color.

Este compuesto tiene por fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, pertenece a los compuestos aromáticos sintéticos (Figura 1.1). Por su complejidad estructural, las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de éste; razón por la cual es

vertido sin ser tratado. Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biósfera, sino que han sido sintetizados por el hombre. Su degradación en el ambiente es lenta por lo que se acumulan incrementado su concentración en los distintos nichos ecológicos [15].

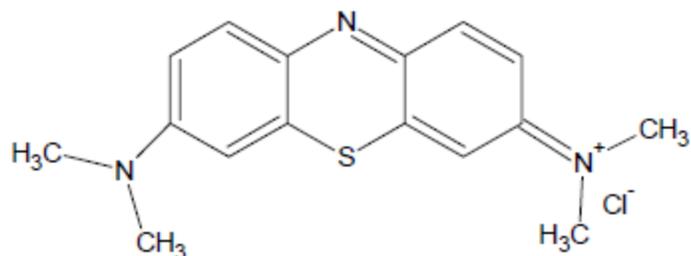


Figura 1.1. Estructura del azul de metileno [15].

I.3 Proceso de fotocatalisis como técnica para la evolución de Hidrógeno

La ansiedad por el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y la contaminación causada por la combustión de combustibles fósiles hacen del hidrógeno una fuente de energía alternativa atractiva. Recientemente, el hidrógeno se obtiene principalmente utilizando recursos no renovables (por ejemplo, combustibles fósiles) o el proceso de alto consumo de energía, que no son ni ecológicos ni económicos. Por lo tanto, existe un gran interés en el desarrollo de métodos sostenibles y económicos para la producción de hidrógeno [16]. Un gran desafío tecnológico que enfrenta nuestro futuro es el desarrollo de una fuente de energía segura, limpia y renovable [17].

Desde el primer reporte de Fujishima y Honda sobre la separación de agua fotoelectroquímica en un electrodo de TiO₂ [18], la división de agua fotocatalítica se ha convertido en un camino prometedor para una producción de hidrógeno limpio, de bajo costo y respetuosa con el medio ambiente mediante el uso de energía solar [16].

La búsqueda de semiconductores adecuados como fotocatalizadores para la disociación del agua en hidrógeno gas utilizando energía solar es una de las misiones nobles de la ciencia

de materiales. Un material óptimo combina una capacidad para disociar las moléculas de agua, teniendo un band gap que absorbe la luz en el rango visible y permanece estable en contacto con el agua. Además, debe ser no tóxico, abundante y fácilmente procesable en una forma deseada [19].

La utilización de la energía solar para la producción de hidrógeno a partir de agua utilizando semiconductores fotocatalizadores ha sido un tema de mucha atención debido a los problemas mundiales en energía y medio ambiente. Para aumentar la eficiencia de la conversión de luz, es más importante encontrar un semiconductor con un band gap adecuado como fotocatalizador para producir hidrógeno por disociación de agua bajo irradiación de luz visible [20].

Desde el descubrimiento de la división fotoelectroquímica del agua en electrodos n-TiO₂, la tecnología a base de semiconductores fotocatalíticos para la disociación de agua a hidrógeno ha sido una de las tecnologías más prometedoras para obtener hidrógeno a bajo costo. En la búsqueda de fotocatalizadores adecuados, se han sintetizado y estudiado numerosos fotocatalizadores, tales como TiO₂, NaTaO₃, etc. Estos fotocatalizadores muestran muy buenas actividades bajo luz ultravioleta, pero mostraron poca o ninguna actividad bajo luz visible debido a sus grandes band gaps. La luz ultravioleta representa sólo alrededor del 4% de la energía solar entrante, pero la luz visible representa aproximadamente el 43% de la energía solar entrante en la superficie de la Tierra. Por lo tanto, el desarrollo de fotocatalizadores con band gaps estrechos y actividades de luz visible ha sido el principal impulso de la investigación fotocatalítica [21].

I.3.1 Óxidos metálicos para producción de Hidrógeno

Los huecos (h⁺) creados en la banda de valencia oxidan las moléculas de agua para producir oxígeno y protones (H⁺). Los protones se reducen por los electrones excitados en la banda de conducción para producir hidrógeno. Los materiales tipo spinela (AB₂O₄) han sido reconocidos como posibles núcleos activos en la reacción de disociación del agua [2].

Entre los materiales de estructura tipo spinela, aluminatos como MgAl₂O₄, SrAl₂O₄ y BaAl₂O₄, muestran ser buenos candidatos como catalizadores para la producción de hidrógeno.

Estos tienen una alta estabilidad química y térmica, propiedades luminiscentes y vacancias de catión/anión, que permiten su uso como catalizadores debido a su capacidad para generar pares de hueco/electrón en su superficie bajo condiciones de irradiación con luz.

El método de síntesis tiene un papel importante en la preparación de los materiales, ya que dependiendo de la síntesis, se pueden determinar propiedades como la cristalinidad, tamaño de partícula, homogeneidad y el área superficial [3].

I.4 Proceso de fotocálisis como técnica para la remoción de colorantes

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítica, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario (asentamiento de sólidos) y secundario (tratamiento biológico de la materia orgánica disuelta presente en el agua residual, transformándola en sólidos suspendidos que se eliminan fácilmente). Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad [22].

La descontaminación solar de aguas residuales con colorantes utilizados en la industria textil, por medio de fotocatalizadores, evitará que a los recursos hídricos lleguen compuestos orgánicos de difícil degradación, muchos de ellos tóxicos como es el caso de algunos colorantes; esto permitirá que las plantas de potabilización capturen aguas de más fácil tratamiento, y la fauna y flora acuática corran menos peligro de extinción. Este tratamiento es una tecnología limpia porque aprovecha la energía solar, se usan fotocatalizadores no contaminantes, y no se originan subproductos tóxicos y lodos, ya que los compuestos orgánicos se mineralizan [22].

La búsqueda de fotocatalizadores para eliminar los contaminantes del agua sigue siendo un reto para la ciencia de materiales. Especialmente, la eliminación de tintes orgánicos tales

como azul de metileno, naranja de metilo y rojo Congo, es importante limpiar las aguas residuales que proviene de la industria textil. La fotocatálisis es un método eficaz para degradar estos colorantes orgánicos. Se trata de la generación de pares electrón-hueco (e-h) utilizando un fotocatalizador que se irradia con luz ultravioleta o visible. Estos pares e-h se pueden disociar en un fotocatalizador comportándose entonces como portadores libres. Cuando estos portadores interactúan con moléculas de agua en la superficie del catalizador (si el fotocatalizador se encuentra inmerso en una solución acuosa), se formarán iones tales como OH^- y O^{2-} , los cuales reaccionan con las moléculas de colorantes en la superficie del fotocatalizador, rompiendo las cadenas de las moléculas de colorante. Por lo tanto, la síntesis y la utilización de fotocatalizadores que sean amistosos con los sistemas biológicos es un área de oportunidad. Si fotocatalizadores se encuentran en forma de polvos de tamaño micrométrico, la separación del fotocatalizador de agua es más simple, lo que hace asequible el proceso de limpieza de las aguas residuales [23].

El compuesto $\text{TiO}_2/\text{SrAl}_4\text{O}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ se ha propuesto como un fotocatalizador, ya que crea portadores libres (electrón o hueco), estos promueven la fotocatálisis en la superficie del material fotocatalizador bajo irradiación UV. Este compuesto ha sido utilizado con éxito para la oxidación fotocatalítica de benceno gaseoso [24]. Otro caso es la actividad fotocatalítica del Ag_3PO_4 cuando se mezcla con $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, este compuesto se utiliza para degradar la rodamina B en soluciones de agua bajo irradiación UV y sin irradiación [24].

El uso de TiO_2 dopado con Gd^{3+} y Eu^{3+} en fotocatálisis ha demostrado buenos resultados para la degradación de contaminantes en aguas residuales industriales, ya que pueden aumentar la superficie de TiO_2 que está directamente relacionada con la mejora de la actividad fotocatalítica [6].

El uso de iones Eu^{3+} como dopante para fotocatalizadores ha demostrado buenos resultados para la degradación de contaminantes en aguas residuales industriales y la presencia de los lantánidos en el fotocatalizador puede disminuir la tasa de recombinación de huecos y electrones durante el tratamiento de fotocatálisis al atrapar electrones fotogenerados, estos dopantes pueden aumentar la absorción de luz en la región visible. Los iones de lantano (La^{3+})

son beneficiosos para la fotocatalisis porque al introducirlos, crean sitios y defectos en la red cristalina, que a su vez, reducen la recombinación del par electrón-hueco [6,23].

El uso de Eu^{3+} y La^{3+} como dopantes en los materiales fotocatalizadores son prometedores para la fotocatalisis [6,23]. Elegir Eu^{3+} como ion dopante para fotocatalisis es ideal porque puede ser introducido fácilmente en el material puro [6]. El uso de co-dopantes metálicos, por ejemplo Mn^{4+} , Cr^{3+} en el $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ han sido utilizados con el fin de mejorar las propiedades de luminiscencia. Sin embargo, hay pocos informes sobre el uso del Bi^{3+} [25].

Muestras de aluminato de estroncio dopadas con Eu, Dy y co-dopadas con diferentes concentraciones molares de Bi han sido sintetizados por el método de combustión, seguido por un proceso de tratamiento térmico en una atmósfera reductora de carbono con el fin de obtener y mejorar el compuesto fotocatalizador. Se ha estudiado el efecto del Bi como co-dopante en las propiedades de luminiscencia del aluminato de estroncio. Así como de la actividad fotocatalítica de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{SrAl}_4\text{O}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Bi}$ [25,26].

I.4.1 Remoción de colorantes en agua por óxidos metálicos

Los catalizadores de óxidos metálicos tienen numerosas aplicaciones industriales. Se han estado realizando pruebas cuyo objetivo es mejorar la actividad catalítica de un óxido mediante la sustitución de una pequeña fracción de los cationes de un "óxido puro" con un catión diferente, llamado dopaje de sustitución o dopaje. La sustitución es un cambio parcial de cationes, esto conduce a modificaciones pequeñas en la red cristalina original, lo que a su vez genera defectos cristalinos, vacancias de electrones o de iones, los cuales a su vez generan nuevos sitios de generación de portadores y/o de atrapamiento de portadores. Esto modificará favorablemente su actividad catalítica. Los centros activos en un sistema de este tipo podría ser cualquiera de los átomos de oxígeno cerca del dopante o el propio dopante [27].

Los aluminatos generalmente generan más trampas relacionados con defectos cuando están dopados con iones de tierras raras. Varias composiciones de aluminato se han investigado y utilizado como fotoluminiscencia (PL), cátodoluminiscencia y panel de fósforos de pantalla plasma por su alta eficiencia cuántica en la región visible. Fósforos dopados con Eu^{2+} por lo

general muestran una intensa banda ancha PL con un tiempo de decaimiento corto en el orden de decenas de nanosegundos [28].

En particular, los aluminatos de calcio han sido reportados como fotocatalizadores potenciales para la degradación de colorantes [5,29], los de bario [28,30] y estroncio de ser buenos materiales para su empleo como fósforos de larga persistencia. Aluminatos de estroncio dopado con Eu tienen una muy alta eficiencia cuántica, larga persistencia y mejor estabilidad que los otros aluminatos alcalinotérreos [28]. La larga persistencia luminosa de los aluminatos de metales alcalinotérreos generalmente co-activados por Eu^{2+} y Dy^{3+} puede mostrar ventajas de todo género como una buena estabilidad, larga persistencia y características de emisión brillantes en la región de la luz visible [14,31].

Los materiales de estructura tipo spinela como el aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) se ha utilizado en diversas aplicaciones tales como material refractario, condensador dieléctrico, cerámico de microondas, catalizador o soporte de catalizador, sensores de humedad [10,21]. Utilizando un método de combustión por sol-gel a una temperatura baja, es una buena aproximación para preparar partículas de aluminato de magnesio nanométricas adecuadas para aplicación en los campos diferentes antes mencionados, especialmente el fotocatalítico [32,33].

I.5 Disociación del agua

La Figura 1.2 muestra un diagrama esquemático de la disociación del agua en H_2 y O_2 en un semiconductor fotocatalítico heterogéneo. La fotocatalisis en partículas semiconductoras consta de tres pasos principales:

- (i) Absorción de fotones con energías más altas que el band gap del semiconductor, lo que conduce a la generación de pares de electrón (e^-)-hueco (h^+) en las partículas del semiconductor;
- (ii) Separación de carga seguida por la migración de estos portadores fotogenerados en las partículas semiconductoras;

- (iii) Las reacciones químicas de superficie entre estos portadores con varios compuestos (por ejemplo, H_2O). Los electrones y huecos también pueden recombinarse entre sí sin participar en ninguna reacción química [34].

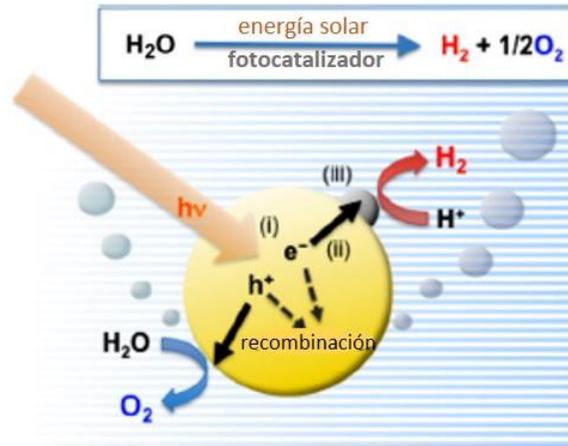


Figura 1.2. Ilustración esquemática de la disociación del agua en un semiconductor fotocatalítico [34].

Cuando se utiliza un semiconductor fotocatalítico heterogéneo para la disociación del agua, la parte superior de la banda de conducción debe ser más positivo que el potencial de reducción del agua para producir H_2 , y la parte inferior de la banda de valencia debe ser más negativo que el potencial de oxidación del agua para producir O_2 , como se muestra en la Figura 1.3 [35].

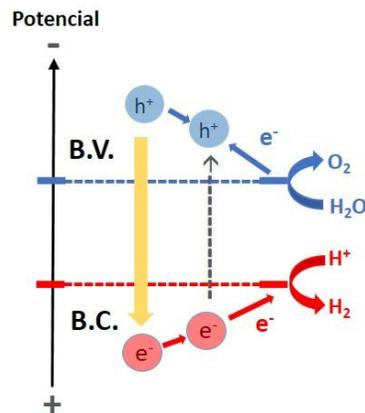


Figura 1.3. Semiconductor fotocatalítico para la disociación de agua.

Los átomos de Hidrógeno pueden interactuar más fuertemente con los reactivos especialmente protones o moléculas de agua en comparación con los átomos de carbono, debido a que solo poseen un par de electrones.

Una banda de absorción ancha en el rango de 300 a 800 nm en el espectro UV / Vis con un intervalo de 1.8 a 1.9 eV de band gap apoya aún más la posibilidad de disociación del agua, ya que los materiales con intervalo de banda 1.8-1.9 eV se han considerado como un excelente material para la fotocatalisis en luz visible.

I.6 Síntesis por combustión

La ciencia de los nanomateriales está demostrando ser uno de los campos más atractivos y prometedores para el desarrollo tecnológico de este siglo. Las actividades de investigación relacionadas con esta área fueron impulsadas por la capacidad de controlar las propiedades del material mediante el control del tamaño de las partículas.

La síntesis de combustión es un método eficaz para la síntesis de materiales a nanoescala y se ha utilizado en la producción de diversos polvos de cerámica para una variedad de aplicaciones avanzadas. Las propiedades de los polvos resultantes (estructura cristalina, estructura amorfa, tamaño de los cristalitas, pureza, área superficial específica y aglomeración de partículas) dependen en gran medida de los parámetros de procedimiento adoptados [36].

Polvos de óxidos cerámicos a nanoescala utilizando síntesis por combustión se pueden preparar mediante la combinación de nitratos de metales en una solución acuosa con un combustible. La glicina y la urea, en particular, son combustibles adecuados porque son aminoácidos que pueden actuar como un agente complejante del ion metálico en la solución y también sirven como combustible para la síntesis de óxidos. Este método puede producir directamente el producto final de una sola fase, aunque en algunos casos, es una combinación de óxidos metálicos y, en algunos casos se necesita un tratamiento térmico posterior para formar productos de una sola fase, que son los resultados requeridos en este proceso [36,37].

La síntesis por combustión es un proceso rápido y fácil, con ventajas como por ejemplo, el ahorro de tiempo y energía, pureza y homogeneidad del producto [38]. El mecanismo de reacción de la combustión es muy complejo. Existen varios parámetros que influyen en la reacción, tal como el tipo de combustible, la relación combustible-oxidante, el uso de un exceso de oxidante, la temperatura de ignición, y la cantidad de agua contenida en la mezcla precursora. En general, una buena síntesis de combustión produce gases no tóxicos y actúa como un agente complejante de cationes metálicos [37].

I.6.1 Parámetros de la combustión

Los principales parámetros de la combustión son el tipo de llama, la temperatura, los gases generados, la relación aire-combustible-oxidante y la composición química de los reactivos precursores.

La formación de la llama de combustión surge a través de la liberación de calor de la combustión química de las sustancias transformadas. El tipo de llama en la combustión juega un papel importante en el control del tamaño de partícula de los polvos.

Durante la reacción de síntesis por combustión, hay cuatro temperaturas importantes que pueden afectar el proceso de reacción y propiedades del producto final: *Temperatura inicial* es la temperatura media de la solución de reactivo antes de que dé inicio la reacción; *Temperatura de ignición* representa el punto en el que la reacción de combustión se activa de forma dinámica sin un suministro adicional de calor externo; *Temperatura de llama* adiabática es la temperatura de combustión máxima alcanzada en condiciones adiabáticas; *Temperatura máxima de la llama* es la temperatura máxima alcanzada en condiciones que no son adiabáticas [36,39].

En la síntesis de combustión, la morfología de polvo, tamaño de partícula y área de superficie están directamente relacionados con la cantidad de gases que se escapan durante la combustión. Los gases rompen grandes grupos y crean poros entre las partículas.

Un combustible es una sustancia capaz de quemar los enlaces CH (electrones aceptores). Un oxidante es una sustancia que ayuda en la quema, proporcionando oxígeno (electrones donantes). Sólo cuando el oxidante y el combustible se mezclan íntimamente en una proporción

adecuada se puede iniciar una reacción química exotérmica que genera calor sustancial. La temperatura alcanzada cuando la reacción se inicia en la disolución de oxidante y combustible, se llama la temperatura de ignición.

La relación de combustible y el oxidante se considera uno de los parámetros más importantes en la determinación de las propiedades de los polvos sintetizados por combustión. Propiedades del producto tales como el tamaño de los cristalitos, área de superficie, la morfología, la fase, el grado y naturaleza de la aglomeración, generalmente se controlan mediante el ajuste de la relación combustible-oxidante. La relación combustible-oxidante determina la influencia de los gases en la morfología de las partículas. El tamaño de poro depende de la relación de oxidante combustible, debido a que entre mayor es la cantidad de combustible, mayor será el tamaño de poro de las partículas [36].

El tipo y la cantidad de productos químicos utilizados en las reacciones ejercen efecto sobre las características de los polvos resultantes. La solubilidad del combustible, la presencia de agua y el tipo de combustible utilizado, son críticos. En solución, las mezclas de nitratos metálicos como oxidantes y urea [38] o glicina [40] como combustible, se descomponen rápidamente a través de la combustión. Excelente homogeneidad del producto se logra mediante el uso de precursores químicos íntimamente mezclados. Esto sucede, en general, cuando los oxidantes y combustibles se disuelven en agua [36].

La urea (NH_2CONH_2) es un combustible atractivo para originar la formación de polvos con tamaños de cristalitos en el rango submicrométrico/nanométrico y actuar como un agente complejante para iones metálicos, ya que contiene dos grupos amino situados en los extremos de su estructura química [36,38].

Los nitratos son elegidos como precursores metálicos [36,40], no sólo porque son fundamentales para el método de combustión, para proporcionar el ion de metal, sino también debido a su gran solubilidad en agua, lo que permite una mayor homogeneización. La mayoría de los óxidos sintetizados por la combustión se pueden obtener mediante la combinación de un nitrato de metal y de combustible.

El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se utiliza en las reacciones de combustión para actuar como extraoxidante y sin cambiar la proporción de otros participantes de la reacción química. Otra característica interesante es su bajo costo. El exceso de adición de nitrato de amonio produce un aumento en el gas de combustión, y el efecto de la expansión de la microestructura y, finalmente, aumentar el área de superficie del polvo producido [36].

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

II.1 Síntesis de materiales

II.1.1 Combustión

Existen varios métodos para la preparación de spinelas nanométricas, tales como sol-gel, estado sólido, secado por pulverización, co-precipitación, liofilización, sonoquímica, microemulsión y solución por combustión [3,32]. Sin embargo, el método de combustión tiene muchas ventajas en comparación con estos métodos, como el ahorro de tiempo y energía, pureza y homogeneidad del producto, además de que es un proceso rápido y fácil [37].

Existen reportes en donde emplean el método de combustión para la síntesis de aluminatos de Bario [41], de Calcio [5], de Magnesio [32] y de Estroncio [25].

A partir de lo anterior, se emplea el método de combustión para sintetizar aluminatos Bario, Calcio, Magnesio y Estroncio, dopados con Eu, Dy y Bi.

II.1.1.1 Aluminatos sin dopar (puros)

Se colocaron 15 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado de 250 mL, se agitó en la parrilla con la ayuda de un magneto, a 30°C. Se agregó el Nitrato de Aluminio al 98%, se agitó hasta que se disolvió. Se agregó el Nitrato de (Bario al 99%, Calcio al 99%, Magnesio al 99% o Estroncio al 99%), se agitó hasta que se disolvió. Posteriormente se agregó el Nitrato de Amonio al 95%, se agitó hasta que se disolviera y se agregó el Ácido Bórico al 99.5%, se mantuvo la agitación hasta que la solución se tornó transparente (Figura 2.1.a). Se agregó la UREA al 99%, se agitó durante 30 minutos [28]. Una vez transcurridos los 30 minutos, se tapó el vaso con un vidrio de reloj. Esto fue con una relación estequiométrica de 2:0.763:0.28:0.4:12, respectivamente.

Se precalentó la mufla a 600°C, cuando la temperatura estuvo estabilizada, se introdujo el vaso con la muestra y se dejó ahí durante 15 minutos (Figura 2.1.b); cuando se llevó a cabo la reacción, se observaron los gases que fueron liberados de la combustión, se elevó la temperatura a 650°C aproximadamente, posteriormente descendió. El tiempo que se dejó la muestra en la mufla fue para que sucedieran las cuatro temperaturas correspondientes al proceso

de combustión; temperatura inicial, de ignición, de llama adiabática y máxima de la llama [36]. Al introducir la muestra, el continuo proceso altamente exotérmico y los gases liberados aumentan la mezcla en un gran volumen. La gran exotermicidad produce una llama, cambiando la mezcla a una fase gaseosa. La temperatura de la llama, tan alta como 1600°C, convierte la fase de vapor en la mezcla del aluminato, la llama persiste durante unos 30 s [28] y 40 s [42].

Se sacó la muestra de la mufla (que se observa como un polvo espumoso, con color en la escala de grises y con aumento en su volumen), se colocó sobre una placa cerámica para esperar a que se enfriara (Figura 2.1.c). Posteriormente, se molió la muestra en un mortero (Figura 2.1.d), se pesó en porciones de 1 gr y se hicieron pastillas. Para esto se usó una prensa y un troquel apropiado para la fabricación de las pastillas, la presión que se le aplicó fue de 2 toneladas durante 5 minutos (Figura 2.1.e). La finalidad de hacer las pastillas es para realizarles un tratamiento térmico.

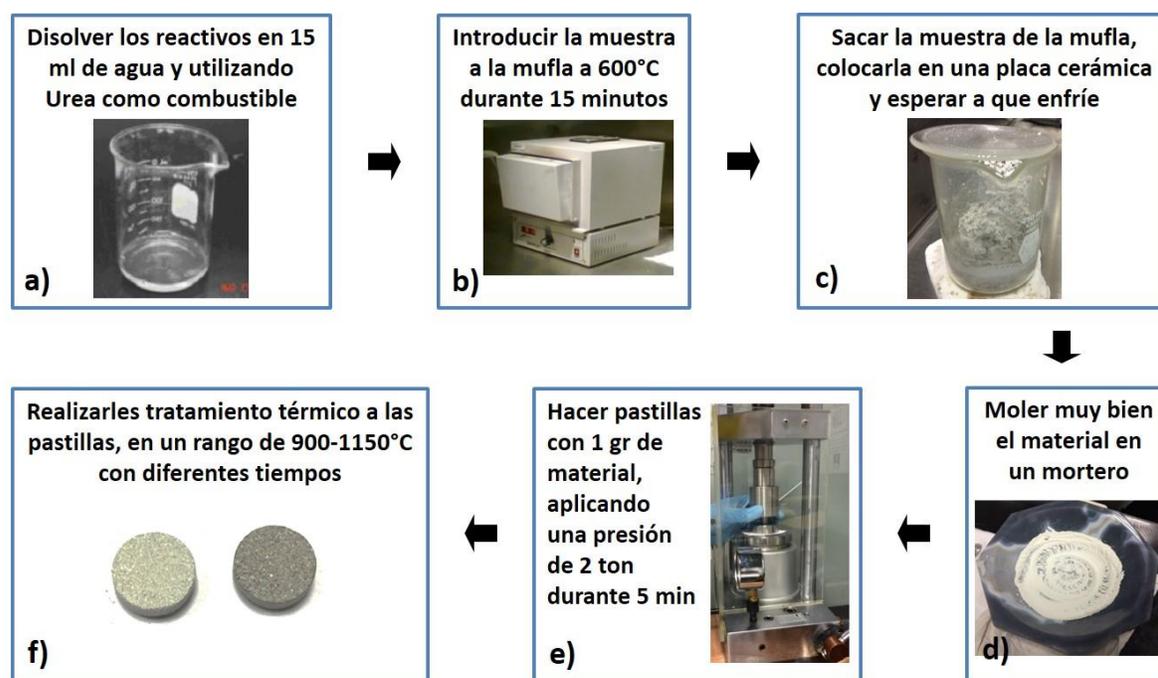


Figura 2.1. Procedimiento para la síntesis de materiales.

II.1.1.2 Aluminatos dopados con impurezas

Se colocó 15 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado de 250 mL se agitó en la parrilla con la ayuda de un magneto, a 30°C. Se agregó el Nitrato de Aluminio al 98%, se

agitó hasta que se disolvió. Se agregó el Nitrato de (Bario al 99%, Calcio al 99%, Magnesio al 99% o Estroncio al 99%), se agitó hasta que se disolvió. Posteriormente se agregó el Nitrato de Disproso al 99.9%, se agitó hasta que se disolvió. Se agregó el Nitrato de Europio al 99.9%, se agitó hasta que se disolvió. Se agregó el Nitrato de Amonio al 95%, se agitó hasta que se disolvió y se agregó el Ácido Bórico al 99.5%, manteniendo la agitación hasta que la solución se tornó transparente (Figura 2.1.a). Se agregó la UREA al 99%, se agitó durante 30 minutos [28]. Esto fue con una relación estequiométrica de 2:0.723:0.02:0.01:0.28:0.4:12, respectivamente.

En otro vaso de precipitado de 15 mL se agregó 5 mL de agua desionizada, se colocó en la parrilla a 30°C, se agregó el Bismuto al 98% con una relación estequiométrica de 0.01, se agitó hasta que se disolvió. Una vez disuelto el Bismuto y transcurridos los 30 minutos, se agregó a la mezcla el Bismuto por goteo apoyándose de una pipeta, se tapó el vaso con un vidrio de reloj.

Se precalentó la mufla a 600°C, y a partir de aquí, se siguió el procedimiento del caso anterior (aluminatos sin dopar), como se observa en la Figura 2.1.

II.1.2 Tratamiento térmico

Los reportes demuestran que es importante dar un tratamiento térmico a los materiales para que la cristalinidad de la fase con estructura tipo spinela esté presente [43], por lo que del polvo resultante de la combustión, se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera aire [6,23,42,43], o en atmósfera reductora de carbón para mejorar las propiedades de fotoluminiscencia [25,26].

Se realizaron dos diferentes tratamientos térmicos: en una atmósfera de aire (AA) y en una atmósfera de carbón (AC), esto fue para comparar el comportamiento de los aluminatos en la degradación fotocatalítica y evolución de Hidrógeno, al utilizar atmósferas distintas.

Para cada pastilla de los diferentes aluminatos dopados y sin dopar, se calcinaron a diferentes temperaturas y tiempos, dependiendo del catión alcalinotérreo empleado, las calcinaciones se realizaron en crisoles de alúmina porque soportan temperaturas mayores a 1000°C.

Para el caso de las pastillas de Aluminato de Bario (BAO) se calcinaron a una temperatura de 1100°C durante dos horas, para las pastillas de Aluminato de Calcio (CAO) se calcinaron a una temperatura de 1000°C durante dos horas, para las pastillas de Aluminato de Magnesio (MAO) se calcinaron a 900°C durante una hora y para las pastillas de Aluminato de Estroncio (SAO) se calcinaron a una temperatura de 1150°C durante 6 horas. La velocidad de calentamiento en el horno es de 10°C/min y la velocidad de enfriamiento es de 4°C/min [42].

II.2 Caracterización

II.2.1 SEM – Microscopio electrónico de barrido

Es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra mediante el escaneo con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varias señales que contienen información sobre la superficie de la muestra; de la topografía y la composición.

El modelo de microscopio utilizado fue el JSM-7800F Field Emission Scanning Electron Microscope que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C (Figura 2.2.a).

Para la preparación de la muestra, se molió la pastilla hasta obtener un polvo fino, posteriormente, se usó una cinta de carbono con la que se tomó la muestra. Se colocó la cinta en el portamuestras y se introdujo al equipo para realizar las mediciones, las cuales se realizaron a 4.0 kV. Esto es porque así se evita que las partículas estén aglomeradas y tengan demasiada carga. En el equipo, cuando las partículas son muy grandes no se adhieren bien a la cinta de carbono y se pueden pegar a la lente.

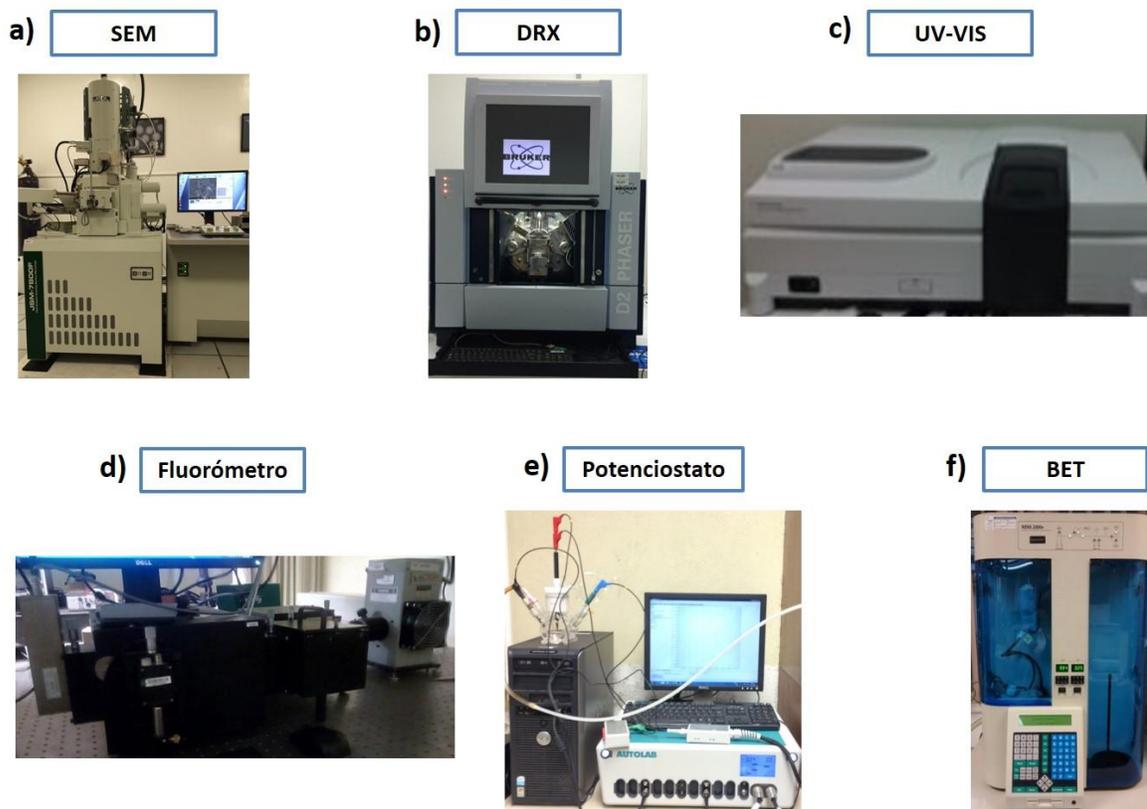


Figura 2.2. Equipos utilizados para la caracterización de materiales.

II.2.2 DRX – Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

Se utilizó un difractómetro de rayos X modelo D2 PHASER BRUKER que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (Figura 2.2.b). Cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, con una radiación de un filamento de cobre (CuK_{α}) y que funciona a una potencia de 30 kV.

Las mediciones se realizaron con las pastillas, se fijó la pastilla sobre un portamuestras de polímero, que se introdujo al equipo para realizar las mediciones. Los parámetros utilizados fueron un tiempo de 0.2, pasos de 2961, tiempo total efectivo de 649.8 s, comenzando en 19.998164, finalizando en 79.948164 con un incremento de 0.02025363.

Una vez obtenidos los datos de rayos X, se obtuvieron los tamaños de cristalito de los materiales empleando la fórmula de Scherrer [44]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad Ec. 1$$

Donde D es el tamaño de cristalito, K es una constante del factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, β es el ancho medio del pico y θ es el ángulo de Bragg.

II.2.3 Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía UV-Vis utiliza la luz en los rangos visible, el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. La espectroscopía de absorción mide transiciones desde el estado base al estado excitado.

El modelo del espectrofotómetro utilizado fue el Agilent Technologies, Cary series UV-Vis-NIR, que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (Figura 2.2.c). Las mediciones se pueden hacer en polvo o pastilla, en un portamuestras de cuarzo, utilizando una esfera integradora de 30 cm de diámetro y una suela de bario puro; que es adecuada para mediciones en polvo y pastilla. La razón de que el portamuestras sea de cuarzo es porque este material no afecta las mediciones debido a que su absorbancia comienza por debajo de los 200 nm.

Para la preparación de la muestra, las mediciones se hicieron en pastilla para facilitar la manipulación de los materiales. Las mediciones se hicieron de 250 a 1800 nm.

Una vez obtenidos los datos de absorbancia, se hicieron los cálculos para obtener el band gap de los materiales, esto se hizo empleando el método Tauc [44].

Para diferentes mecanismos de transición, se ha demostrado que a lo largo del borde de absorción, la energía de los fotones incidentes, y el band gap (E_g) de un semiconductor puede tener relaciones con la función de Kubelka-Munk [45]:

$$(\alpha hv)^n = A_2(hv - E_g) \quad Ec. 2$$

Donde el índice n depende del mecanismo de transición entre bandas. Los valores de n iguales a 2 o $2/3$ implican un valor directo permitido o una transición prohibida directa, respectivamente. Si $n = 1/2$ o $n = 1/3$, la transición entre bandas es indirecta permitida o prohibida indirecta, respectivamente [45,46].

El E_g se determina por el punto de intersección del material, entre el eje $h\nu$ y la línea extrapolada de la porción lineal del borde de absorción de la llamada función Kubelka-Munk [45], conocida como el método de Tauc [44].

Para nuestros materiales, la transición entre bandas fue indirecta permitida, por lo tanto n fue igual a $1/2$. De los datos de absorbancia, la longitud de onda se transformó a unidades de energía, es decir, a eV. Se obtuvo los valores de la función de Kubelka-Munk; multiplicando los valores de absorbancia con los valores de energía obtenidos, esto elevado a la $1/2$.

Finalmente se graficaron los valores de la función Kubelka-Munk vs los valores de energía, para obtener la gráfica de Tauc. En la parte de la curva donde se observó una caída, se trazó una línea que abarcó esa parte de la curva hasta que intersectó con el eje 0, como se observa en la Figura 2.3. De esta forma se obtuvo el band gap del material, como reportan Nowak, Kauch, & Szperlich.

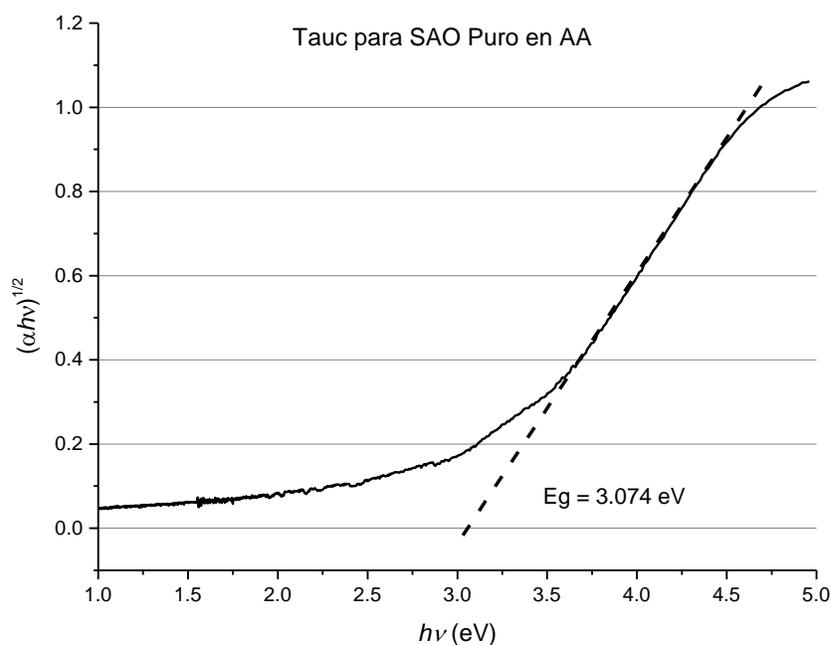


Figura 2.3. Band gap del material por el método Tauc.

II.2.4 Fluorescencia

La espectroscopía de fluorescencia analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible. La espectroscopía de fluorescencia, trata con transiciones desde el estado excitado al estado base.

El modelo del fluorómetro utilizado fue el ACTON Research corporation, SpectraPro 2300i, que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (Figura 2.2.d).

Para la preparación de la muestra, las mediciones se hicieron en pastilla para facilitar la manipulación de los materiales. Los parámetros utilizados en las mediciones fueron un voltaje de 700 volts, un tiempo de integración de 100 ms y los slits de los monocromadores abiertos en 1 mm. Esto fue para evitar la saturación de los picos al realizar las mediciones.

II.2.5 Impedancias (Mott-Schottky)

La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad de corriente eléctrica medida a la salida; en corriente alterna dentro de un determinado intervalo de frecuencias.

El modelo del potenciostato utilizado fue el potenciostato-galvanostato AUTOLAB y una celda electroquímica de cuarzo con un sistema de tres electrodos, que se encuentra en el Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 2.2.e).

Para la preparación de las películas; el material se depositó en una película de cobre con área de 1 cm^2 ; la cantidad de material utilizada fue la que se adhirió a la película, el electrolito empleado fue una solución 0.5M de sulfato de sodio (Na_2SO_4). Se creó una atmósfera inerte utilizando Nitrógeno de alta pureza para desplazar el aire contenido en la celda. El sistema de tres electrodos fueron el de trabajo, de referencia y un contra-electrodo; como electrodo de trabajo fue la película de cobre con el material adherido, como electrodo de referencia se empleó uno de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) y como contra-electrodo se empleó un alambre de Platino en espiral (Figura 2.4).

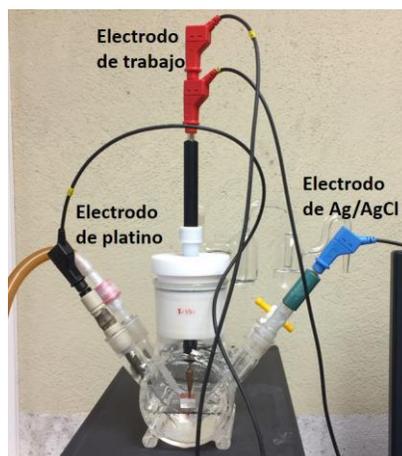


Figura 2.4. Celda electroquímica con un sistema de tres electrodos.

Una vez obtenidos los valores de impedancia, se graficaron los valores y en la parte de la curva donde se observó la caída, se trazó una línea que abarcó esa parte de la curva hasta que intersectó con el eje 0, como se observa en la Figura 2.5. Esto fue con el fin de poder determinar

el tipo de semiconductor; tipo n o tipo p, y aproximar así, el valor de la banda de conducción o la banda de valencia, respectivamente.

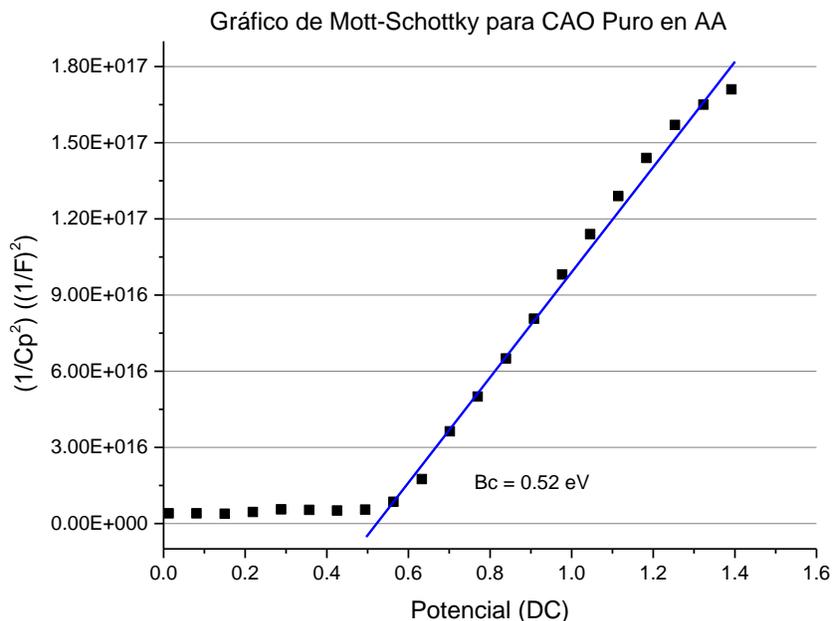


Figura 2.5. Ejemplo de gráfico de Mott-Schottky para determinar el tipo de semiconductor y banda correspondiente.

A un determinado valor de potencial, el nivel Fermi del electrodo semiconductor se encuentra en el mismo nivel de energía que el potencial redox de la disolución. Por lo tanto, no hay transferencia neta de carga y, por consiguiente no hay desdoblamiento de bandas. Este valor de potencial se le conoce como potencial de banda plana.

Un semiconductor de tipo n da una representación lineal con pendiente positiva; lo que indica que el potencial de banda plana se aproxima a la banda de conducción. Un semiconductor tipo p se caracteriza por una representación lineal con pendiente negativa; lo que indica que el potencial de banda plana se aproxima a la banda de valencia [47].

En la Figura 2.5 se muestra el caso de la medición para un semiconductor tipo N, obteniendo con esto una aproximación del valor de su banda de conducción.

II.2.6 BET (Área superficial)

La medida del área superficial es utilizada para la caracterización de materiales porosos, esto es debido a que el área superficial corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior poroso.

El modelo del BET utilizado fue el Nova 2000, que se encuentra en el Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 2.2.f).

Para la preparación de la muestra, las mediciones se hicieron en polvo. El material se colocó en una celda de vidrio. La superficie del material debe limpiarse de contaminantes como agua y aceite, este proceso de limpieza se denomina desgasificación y consiste en colocar una cantidad conocida de muestra en una celda de vidrio y calentarla bajo vacío o flujo de gas inerte.

II.3 Pruebas de remoción del colorante azul de metileno

II.3.1 Remoción bajo iluminación con un simulador solar

Se realizaron experimentos de degradación de colorantes en solución, empleando un simulador solar modelo ORIEL Sol3A Newport, que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (Figura 2.6.b), con una potencia de 100 mW/cm^2 , en un área de 100 cm^2 . Para la preparación de las muestras para los experimentos de remoción fotocatalítica, en un frasco se agregó 20 mL de solución de azul de metileno al 0.05 mM, se agregó 12 mg de polvo de muestra (0.6 mg/mL) y se puso a agitación durante 40 minutos en completa oscuridad, esto es para permitir la adsorción de la molécula de azul de metileno en la superficie del fotocatalizador [6].

Una vez transcurrido el tiempo, se colocó en diferentes eppendorf 1.5 ml de la solución procurando que cada uno tuviese la misma cantidad de catalizador, se separó uno; correspondiente al tiempo 0, se forró de papel aluminio para evitar que fuese irradiado con luz. Los restantes eppendorfs se colocaron en el área de iluminación del simulador solar (sin

agitación) para su irradiación y se fueron retirando en intervalos de tiempo regulares, forrándolos con papel aluminio.

Para el caso de los aluminatos de bario y estroncio, se obtuvieron muestras cada 20 minutos durante 160 minutos. Para los aluminatos de calcio se obtuvieron cada 5 minutos durante 45 minutos. Para los aluminatos de magnesio se obtuvieron cada 20 minutos durante 240 minutos.

Para el caso de los aluminatos de calcio, la razón por la que se obtuvieron muestras cada 5 minutos y no cada 20 como en los otros casos, fue porque se obtuvo la remoción en menos de 50 minutos, por lo que se decidió obtener las muestras cada 5 minutos para observar la evolución de la concentración de azul de metileno.

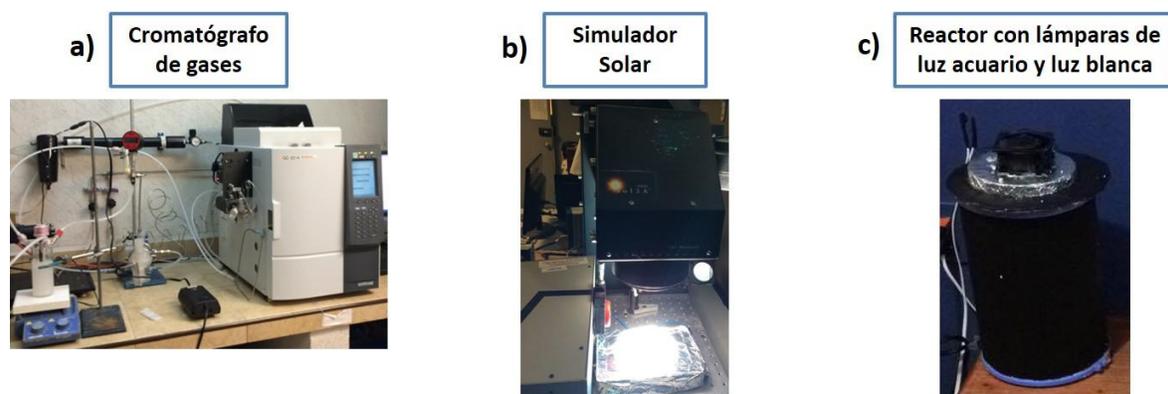


Figura 2.6. Equipos utilizados para las pruebas de degradación y evolución de Hidrógeno

II.3.2 Remoción empleando un reactor con lámparas de luz acuario y de luz blanca

Se realizaron experimentos de degradación de colorantes en solución, empleando un reactor con lámparas de luz acuario y de luz blanca, que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. (Figura 2.6.c). Para la preparación de las muestras para los experimentos de remoción fotocatalítica, en un frasco se agregó 20 mL de solución de azul de metileno al 0.05 mM, se agregó 12 mg de polvo de muestra (0.6 mg/mL) y se puso a agitación durante 40 minutos en completa oscuridad, esto es para permitir la adsorción de la molécula de azul de metileno en la superficie del fotocatalizador [6].

Una vez transcurrido el tiempo, se colocó la solución en un tubo de cuarzo con tapa, para evitar que se evaporara. Se colocó el tubo en el reactor con las lámparas (de luz acuario o de luz blanca). Antes encender el reactor, se tomó la primera muestra correspondiente al tiempo 0, colocando 1.5 mL en un eppendorf, se forró de papel aluminio para evitar que fuese irradiado con luz.

Se encendió el reactor (que consiste en las lámparas, un ventilador y una parrilla eléctrica para mantener en agitación la muestra), se fueron tomando muestras cada 45 minutos durante 405 minutos, forrándolos con papel aluminio. Se repitió el procedimiento para cada material.

II.3.3 Caracterización por UV-VIS

Una vez obtenidas las remociones, se colocaron los eppendorf en la centrifugadora a 7500 rpm durante 12 minutos. Se colocó la solución en una celda de plástico y se obtuvo su espectro de absorción en el espectrofotómetro para líquidos que se encuentra en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Los parámetros utilizados fueron un rango de 500 a 800 nm y un control de barrido lento.

II.3.4 Evolución de Hidrógeno

Un cromatógrafo de gases es un instrumento analítico que mide el contenido de los diversos componentes en una muestra. El modelo utilizado fue el GC-2014 SHIMADZU GAS CHROMATOGRAPH, que se encuentra en el Departamento de Ecomateriales y Energía, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (Figura 2.6.a).

Para la preparación de la muestra se utilizó un reactor de vidrio y cuarzo, se colocó en el reactor 200 mL de agua desionizada y 200 mg del material, se conectaron 3 mangueras: una de inyección de gas, otra que viene de la bomba de vacío y otra que va a la trampa. En el tubo de cuarzo se colocó la lámpara de UV tipo lápiz de 254 nm.

Se purgó la muestra hasta que el Hidrógeno y Oxígeno fueron desplazados de la muestra, una vez que sucedió esto se dejó de inyectar el gas, se cerraron y sellaron bien las entradas del reactor y se prendió la lámpara tipo lápiz.

Se tomaron las mediciones a los 24, 30, 54, 60, 84, 90, 114, 120, 144, 150, 174 y 180 minutos para obtener un promedio de cada 30 minutos.

II.3.4.1 Agentes de sacrificio

Debido a la rápida recombinación de los electrones fotogenerados en la banda de conducción con los huecos en la banda de valencia, es difícil obtener buenos rendimientos en la producción de hidrógeno. Añadiendo dadores de electrones (llamados también agentes de sacrificio) para reaccionar de manera irreversible con los huecos de la banda de valencia fotogenerados, se puede mejorar la separación fotocatalítica del electrón/hueco, lo que causa una eficacia más alta a nivel cuántico [48].

Para el caso del MAO dopado en AA, se realizaron pruebas con diferentes concentraciones de agente de sacrificio; 0.01, 0.05 y 0.1 Molar. Se empleó el sulfito de sodio (Na_2SO_3) como agente de sacrificio.

Para la preparación de la muestra, se colocó en el reactor 200 mL de sulfito de sodio a la concentración requerida y 200 mg del material, el resto del procedimiento fue como ya se describió.

II.3.4.2 Diferentes pH

Para el mismo caso del MAO dopado en AA, se realizaron pruebas con diferentes pH; 3, 7 y 10.

Inicialmente, el material solo con agua tiene un pH de 7. Para llevarlo a pH 3 se empleó Ácido Nítrico (HNO_3) y para llevarlo a pH 10 se empleó Hidróxido de Amonio (NH_4OH).

Para la preparación de la muestra, se colocó en el reactor 200 mL de agua con el pH requerido y 200 mg del material, el resto del procedimiento fue como ya se describió.

Finalmente se realizó una prueba con el mejor resultado de las diferentes concentraciones de agente de sacrificio y del pH.

III. RESULTADOS

III.1 Imágenes SEM

Se obtuvieron las imágenes SEM de BAO, CAO, MAO y SAO, puros y dopados, sin tratamiento térmico (STT), en atmósfera de Aire (AA) y en atmósfera de carbón (AC). Esto fue con el fin de observar la morfología de cada material, así como la fase cristalina correspondiente, es decir, si tiene una fase monoclinica, cúbica, hexagonal u ortorrómbica. Y así, comparar con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X.

Todas las muestras presentan diferente morfología, así como aglomeraciones, esto es debido al método de síntesis empleado. Los casos que se muestran a continuación, son los más sobresalientes debido que se observa mezcla de fases, aglomeraciones o muchos poros.

En el caso de BAO puro STT (Figura 3.1.a) se observan diferentes morfologías, lo que indica que se tiene una mezcla de fases, esto es debido a que el material aún no se sometía a un tratamiento térmico, para BAO dopado en AA (Figura 3.1.b) presentan aglomeraciones de las partículas, pero se puede observar una mayor cantidad de hexágonos, lo que indica que el material ya tiene una fase definida.

En el caso de CAO puro STT (Figura 3.2.a) y CAO dopado STT (Figura 3.2.b) se puede observar que los materiales presentan muchos poros. Esto es debido a la cantidad de gases que se producen durante la combustión, ya que los gases rompen grandes grupos y crean poros entre las partículas.

En el caso de MAO puro en AA (Figura 3.3.a) se observa aglomeración en las partículas, esto es debido a la relación combustible-oxidante, para MAO dopado en AC (Figura 3.3.b) se observan de manera homogénea formas cúbicas en el material, lo que indica que tiene una fase bien definida como resultado del tratamiento térmico que se le dio.

En el caso de SAO puro STT (Figura 3.4.a) y SAO dopado STT (Figura 3.4.b), en el primer caso se observan poros grandes, esto se debe a la cantidad de combustible que se le puso al material, para ambos casos se observan diferentes morfologías, lo que indica que se tiene una mezcla de fases, esto es debido a que en ambos casos no se ha sometido a un tratamiento térmico.

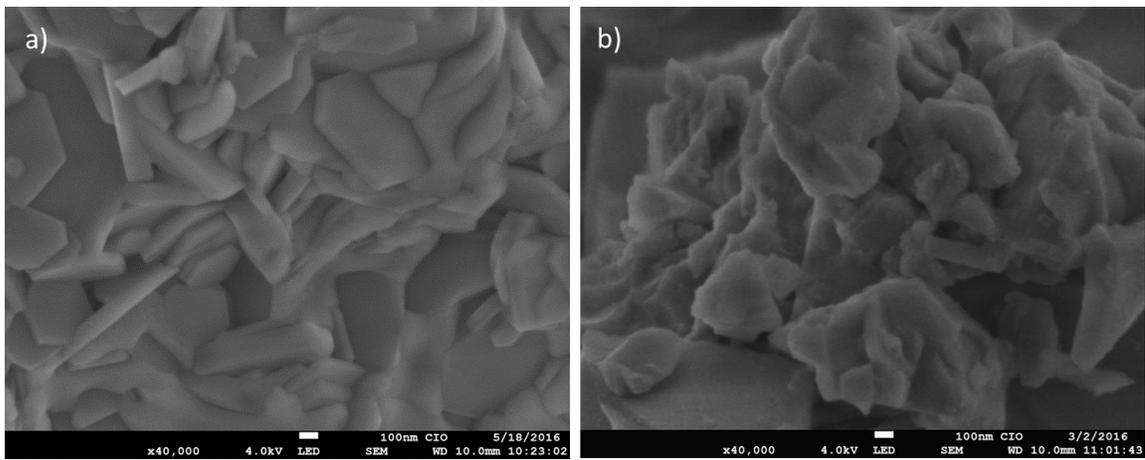


Figura 3.1. a) BAO puro STT, b) BAO dopado en AA.

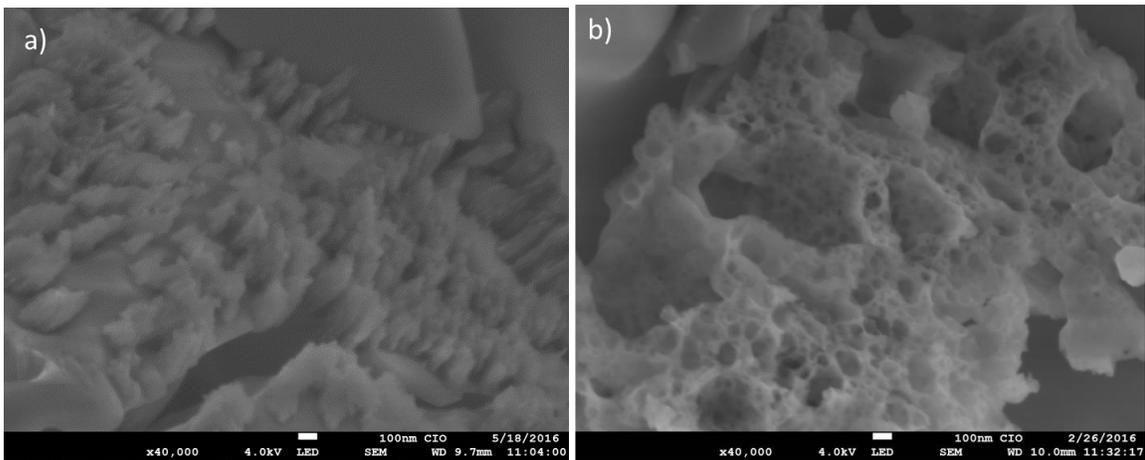


Figura 3.2. a) CAO puro STT, b) CAO dopado STT.

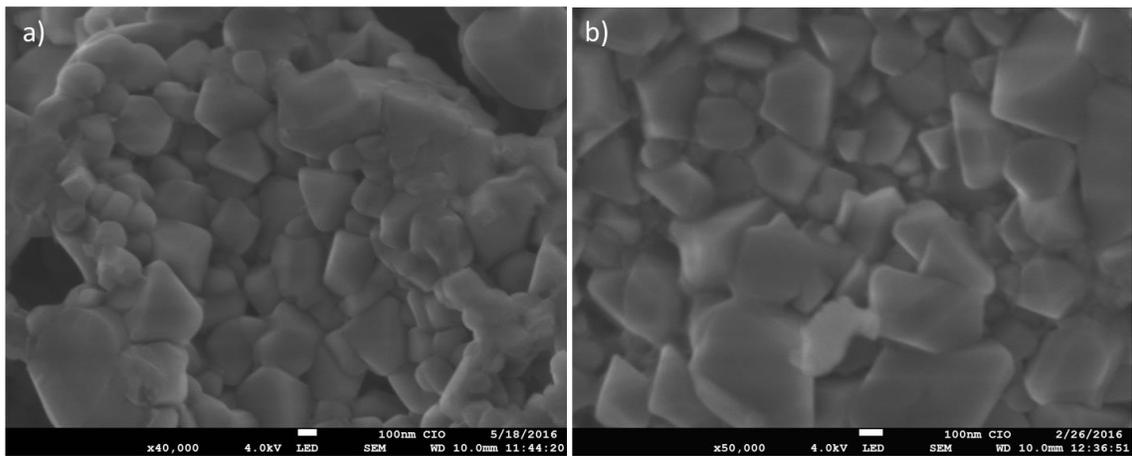


Figura 3.3. a) MAO puro en AA, b) MAO dopado en AC.

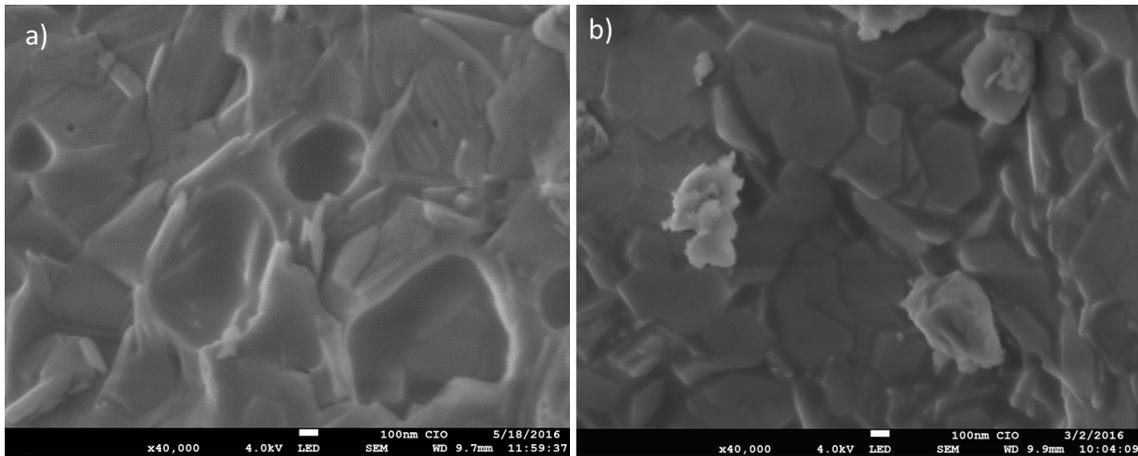


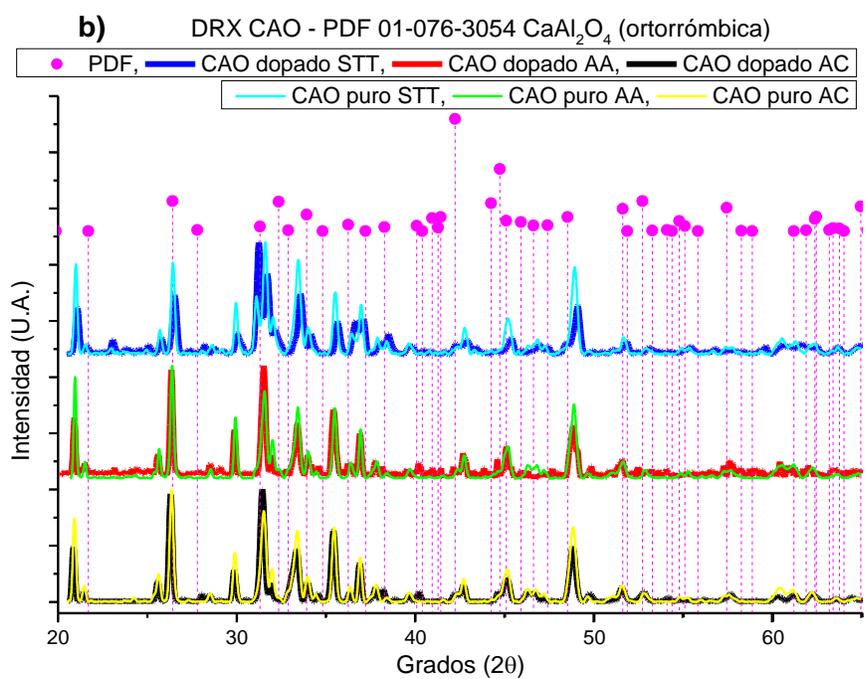
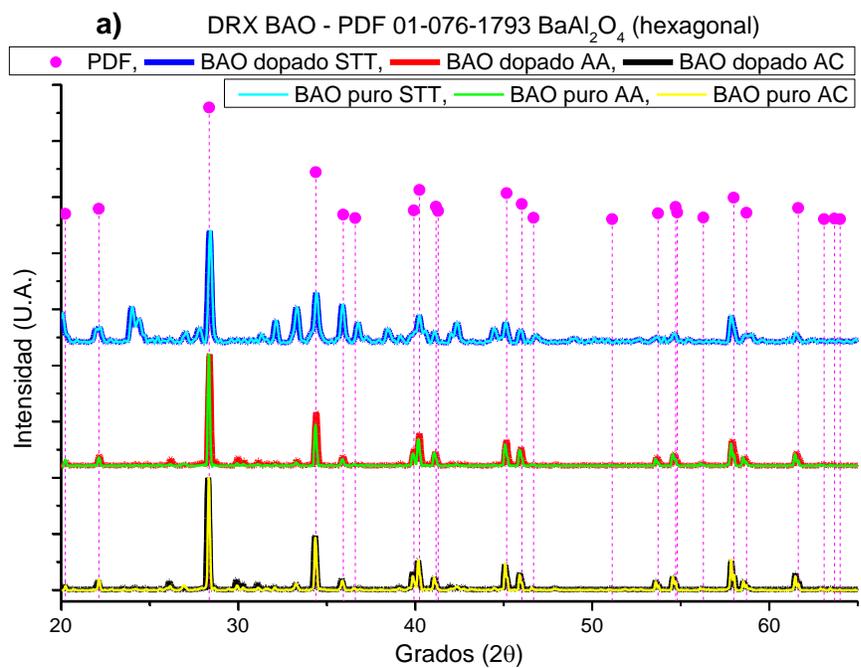
Figura 3.4. a) SAO puro STT, b) SAO dopado STT.

III.2 DRX y BET

En la Figura 3.5 se observan los DRX de las muestras puras y dopadas, así como la tarjeta cristalográfica PDF que corresponde a la fase obtenida en cada caso, después de los procesos de tratamiento térmico. Las líneas verticales permiten identificar los planos de la tarjeta que corresponden a los picos observados en los patrones de DRX obtenidos. Para cada aluminato se presentan tres patrones: STT, AA y AC.

Para las muestras de BAO los picos coinciden con la tarjeta cristalográfica PDF 01-076-1793 correspondiente a la fase Hexagonal (Figura 3.5.a), para las de CAO los picos coinciden con la tarjeta cristalográfica PDF 01-076-3054 correspondiente a la fase Ortorrónica (Figura 3.5.b), para las de MAO los picos coinciden con la tarjeta cristalográfica PDF 00-001-1157 correspondiente a la fase Cúbica (3.5.c) y para las de SAO los picos coinciden con la tarjeta cristalográfica PDF 01-089-8206 correspondiente a la fase Ortorrónica (Figura 3.5.d).

Para los cuatro casos, cuando el material no tiene un tratamiento térmico, se observa una mezcla de fases, que concuerda con los resultados observados en las imágenes SEM. A diferencia de los materiales que ya cuentan con un tratamiento térmico y presentan una fase definida. Este comportamiento sucede tanto en los materiales dopados como puros.



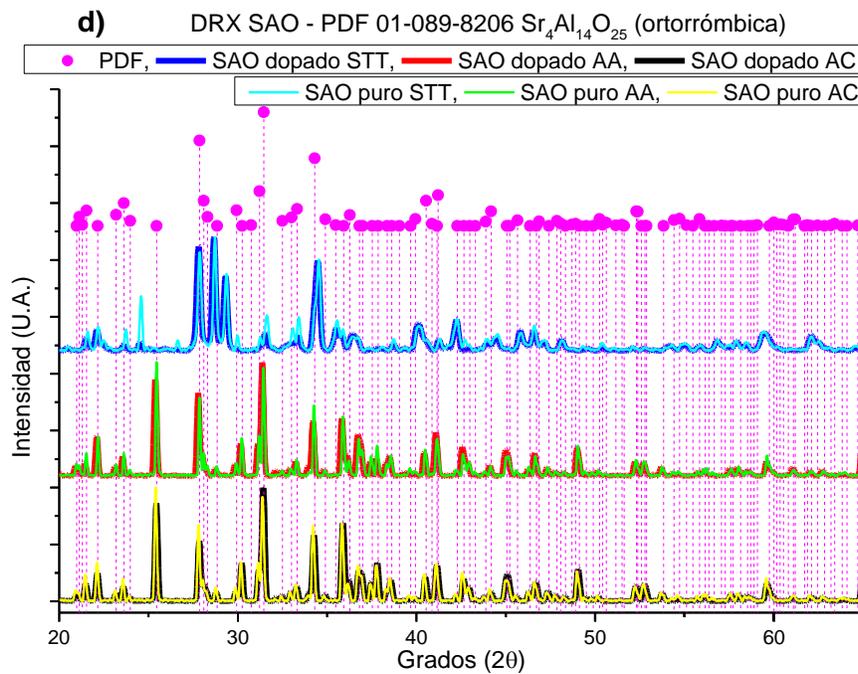
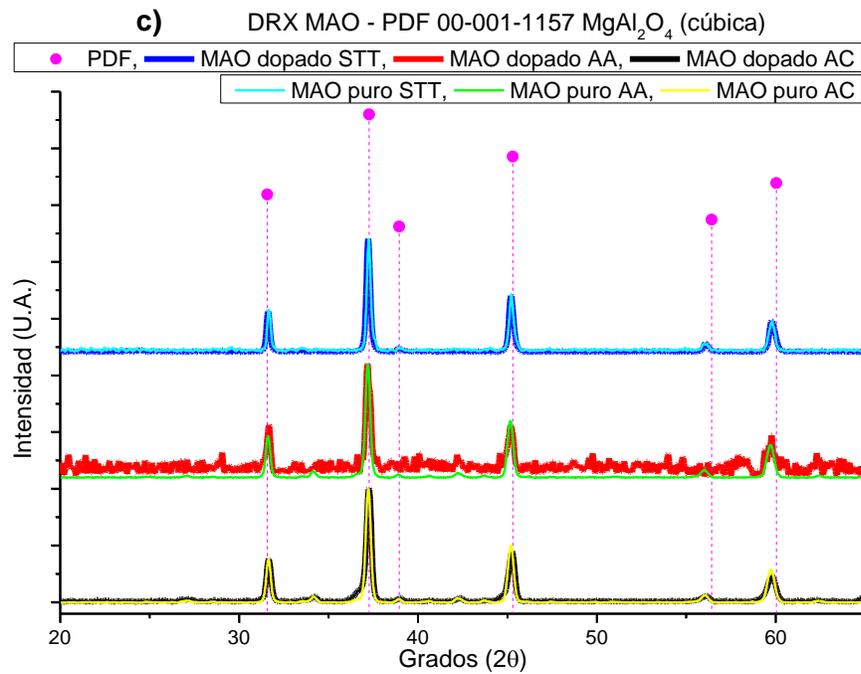


Figura 3.5. a) DRX de BAO puro y dopado, STT, en AA y AC. b) DRX de CAO puro y dopado, STT, en AA y AC. c) DRX de MAO puro y dopado, STT, en AA y AC. d) DRX de SAO puro y dopado, STT, en AA y AC.

Para mejorar la actividad catalítica de un óxido, se ha realizado sustitución de una pequeña fracción de los cationes de un "óxido puro" con un catión diferente. Esto conduce a modificaciones pequeñas en la red cristalina original, lo que a su vez genera defectos cristalinos, vacancias de electrones o de iones, los cuales a su vez generan nuevos sitios de generación de portadores y/o de atrapamiento de portadores. Esto modificará favorablemente su actividad catalítica. Los centros activos en un sistema de este tipo podría ser cualquiera de los átomos de oxígeno cerca del dopante o el propio dopante [27]. Por lo que se realizaron pruebas, empleando Bismuto, Europio y Disprosio como dopantes.

Los reportes demuestran que es importante dar un tratamiento térmico a los materiales para que la cristalinidad de una fase definida esté presente [43]. Por lo que se empleó un tratamiento térmico en una atmósfera de aire para obtener una fase definida [6,23,31,42,43] y en atmósfera reductora de carbón para obtener una fase definida y una reducción del Eu^{3+} al Eu^{2+} [25,26,31].

En el caso de la Figura 3.5.c, se observa que las muestras sin tratamiento térmico tienen la curva mejor definida que en los otros casos que ya tienen un tratamiento térmico, particularmente MAO dopado en AA se observa que la curva presenta ruido y no se observa bien definida, es decir, cristalina. Esto se puede deber a la forma en que se realizaron las mediciones, dado que se hicieron en pastillas, el hecho de compactar el polvo para formar la pastilla, puede estar causando ruido y variaciones al momento de realizar las mediciones.

A partir de los DRX de los materiales, se obtuvo el tamaño de cristal de acuerdo a la Ecuación de Scherrer, con lo que se observa que el material con mayor tamaño de cristalito es SAO puro en AA que es de 62.046 nm y el material con menor tamaño de cristalito es MAO puro en una AC que es de 25.498 nm. Todos los valores de tamaño de cristalito se pueden observar en la Tabla 3.1.

Material	Tamaño de cristalito (nm)	Material	Tamaño de cristalito (nm)	Material	Tamaño de cristalito (nm)
BAO puro en AA	58.701	CAO puro en AC	33.947	SAO puro en AA	62.046
BAO dopado en AA	46.68	CAO dopado en AC	28.839	SAO dopado en AA	44.151
BAO puro en AC	60.573	MAO puro en AA	26.433	SAO puro en AC	52.231
BAO dopado en AC	55.221	MAO dopado en AA	25.569	SAO dopado en AC	40.7
CAO puro en AA	39.563	MAO puro en AC	25.498		
CAO dopado en AA	30.428	MAO dopado en AC	25.805		

Tabla 3.1. Tamaños de cristalito de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

En la Tabla 3.2 se observan los valores del área superficial de cada material; BAO, CAO, MAO y SAO puros y dopados, en AA y AC.

Material	Área superficial (m ² /g)	Material	Área superficial (m ² /g)	Material	Área superficial (m ² /g)
BAO puro en AA	4.19	CAO puro en AC	3.72	SAO puro en AA	4
BAO dopado en AA	4.79	CAO dopado en AC	1.34	SAO dopado en AA	4.27
BAO puro en AC	4.25	MAO puro en AA	5.88	SAO puro en AC	3.8
BAO dopado en AC	3.99	MAO dopado en AA	5.92	SAO dopado en AC	4.01
CAO puro en AA	3.73	MAO puro en AC	5.16		
CAO dopado en AA	4.04	MAO dopado en AC	5.84		

Tabla 3.2. Área superficial de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

Se puede observar que el grupo de MAO son los que presentan mayores áreas superficiales y el que presenta mayor área superficial de estos es el dopado en AA con un valor de área superficial de $5.92 \text{ m}^2/\text{g}$. El material que presenta menor área superficial es CAO dopado en AC con un valor de área superficial de $1.34 \text{ m}^2/\text{g}$.

La relación de combustible-oxidante en el proceso de combustión, es uno de los parámetros más importante en la determinación de propiedades como el área superficial y el tamaño de cristalitos.

III.3 Espectros de absorbancia, Estimación del band gap mediante el método de Tauc, Mediciones de impedancia y posicionamiento del band gap

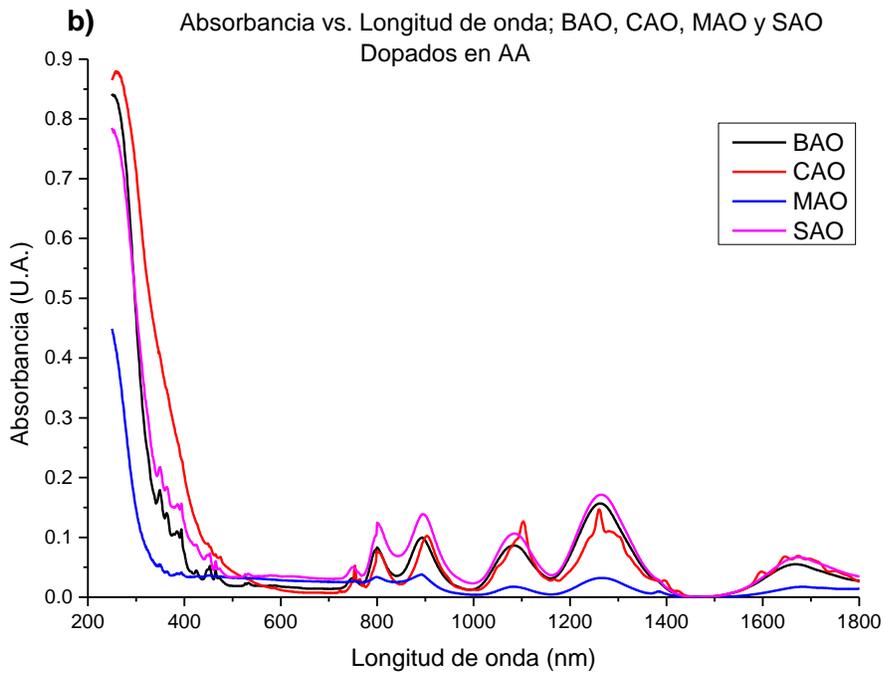
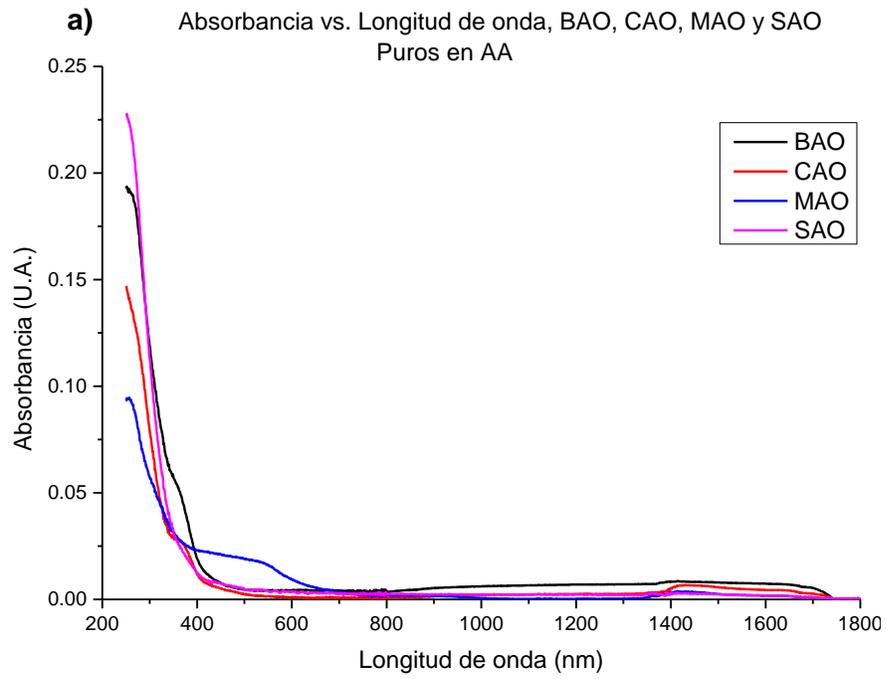
Espectros de absorbancia

Se obtuvieron los espectros de absorbancia de los aluminatos puros en AA (Figura 3.6.a), dopados en AA (Figura 3.6.b), puros en AC (Figura 3.6.c) y dopados en AC (Figura 3.6.d).

En los 4 casos, los picos más altos se encuentran en la región del ultravioleta. En las Figuras 3.6.a y 3.6.c, los aluminatos puros en AA y AC, respectivamente, no se observan picos en la región del visible e infrarrojo cercano. Caso contrario en las Figuras 3.6.b y 3.6.d, los aluminatos dopados en AA y AC, respectivamente, se observan diversos picos, que son los correspondientes a los dopantes empleados, es decir, al Europio, Disproso y Bismuto.

Para el pico que se encuentra en la región del ultravioleta, en las 4 figuras, el material que absorbe menos es el MAO y los que absorben más son el SAO y el CAO.

Para los picos que se encuentran en la región del visible e infrarrojo cercano, para las Figuras 3.6.b y 3.6.d. el material que absorbe menos es el MAO y el que absorbe más es el SAO, seguido del BAO. Estos últimos que tienen mayor absorbancia, indica también que tendrán una mejor respuesta en las propiedades de fotoluminiscencia, como se verá más adelante.



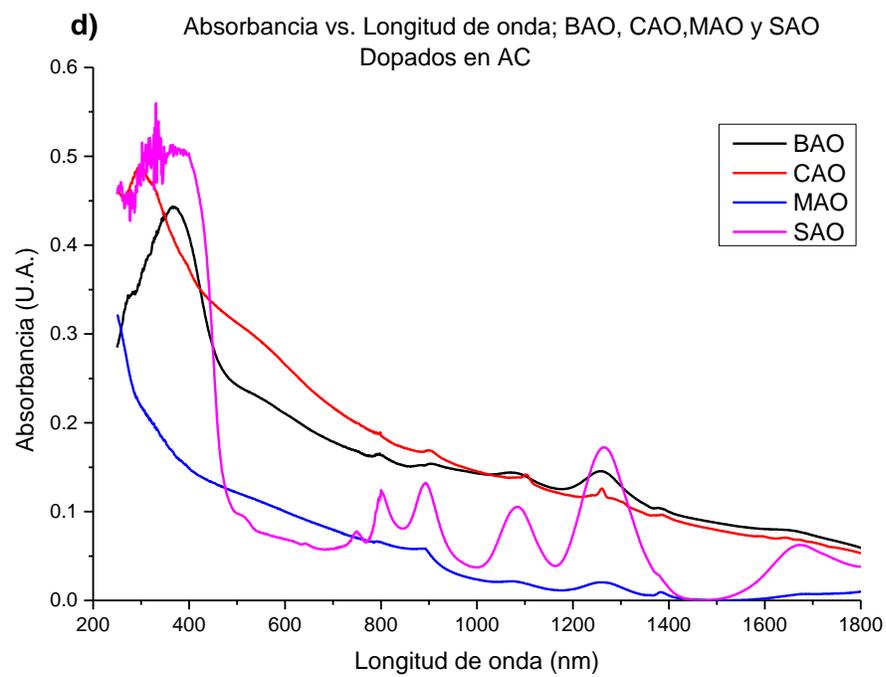
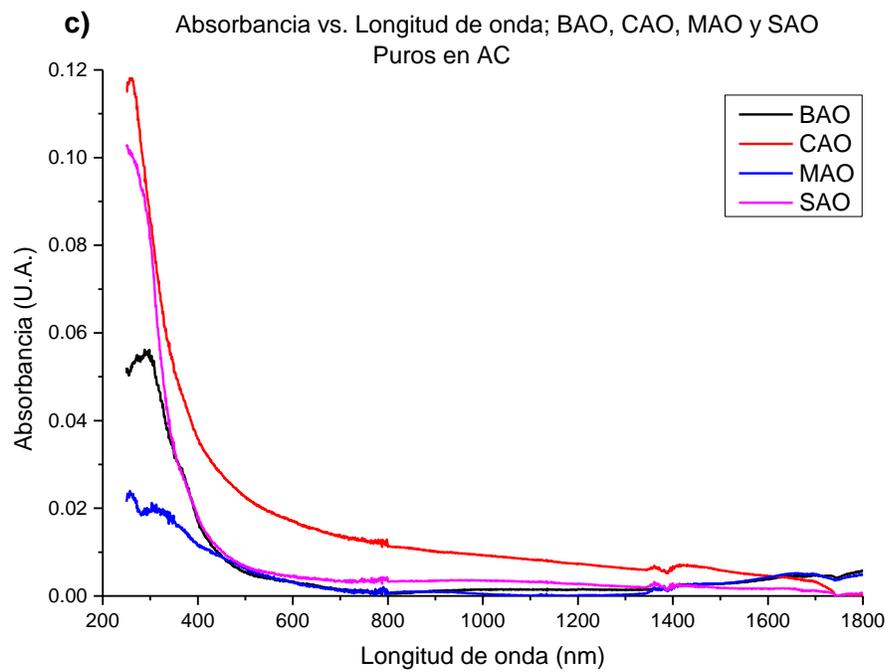


Figura 3.6. Absorbancia de, a) Aluminatos puros en AA. b) Aluminatos dopados en AA. c) Aluminatos puros en AC. d) Aluminatos dopados en AC.

En la Figura 3.7 se observan los espectros de absorbancia de CAO puro y dopado, en AA y AC. Para los casos de CAO dopados en AA y AC, se observan las respectivas transiciones de los dopantes.

La transición observada del Bismuto es de $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ y del Disprosidio son $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{7/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{3/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$. En el caso de CAO dopado en AA se observan mejor definidos los picos de las transiciones a diferencia de CAO dopado en AC.

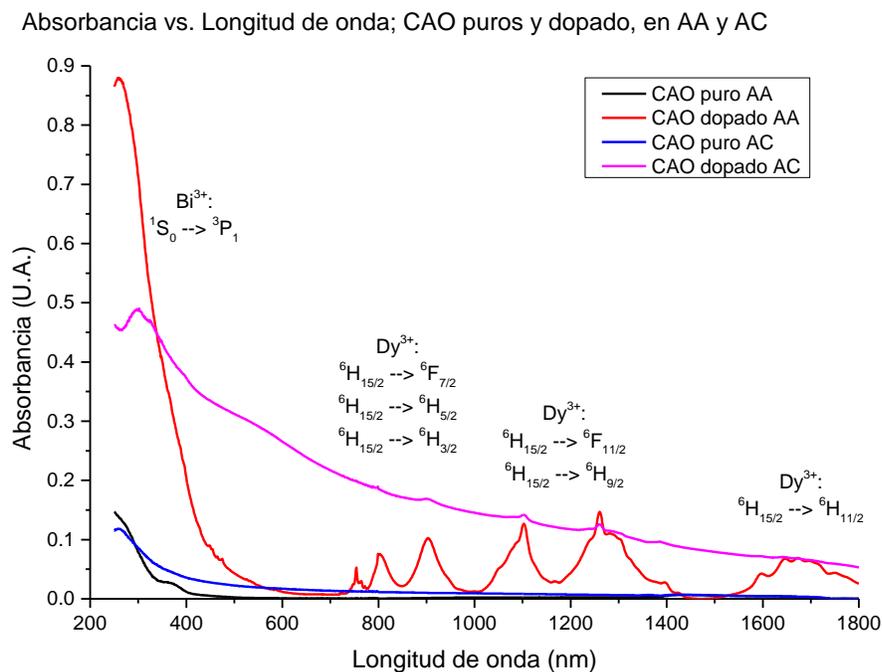


Figura 3.7. Espectros de absorbancia de CAO puro y dopado, en AA y AC, y las transiciones de los dopantes.

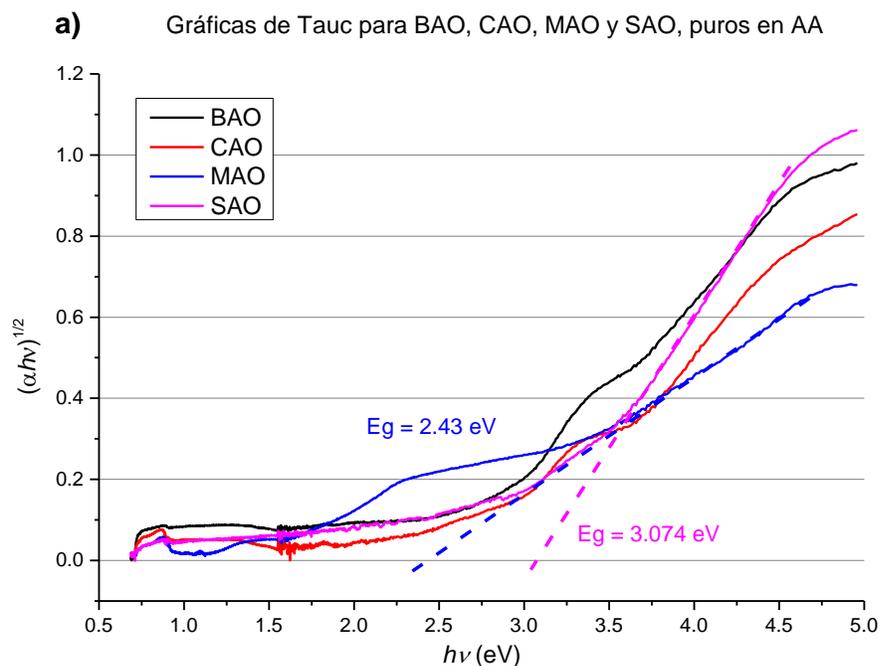
Estimación del band gap mediante el modelo de Tauc

Una vez obtenidos los espectros de absorbancia, se utiliza el método de Tauc para obtener el band gap (E_g) de cada material; BAO, CAO, MAO y SAO puros y dopados, en AA y AC. En la Figura 3.8.a se observan las gráficas de Tauc de los aluminatos puros en AA y en la Figura 3.8.b se observan las gráficas de Tauc de los aluminatos dopados en AA. En la Figura

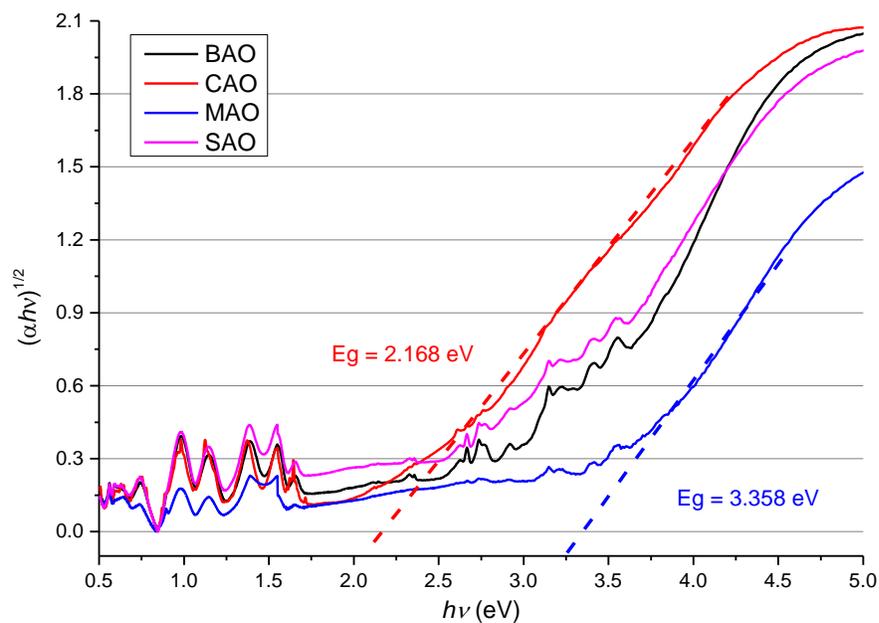
3.8.c se observan las gráficas de Tauc de los aluminatos puros en AC y en la Figura 3.8.d se observan las gráficas de Tauc de los aluminatos dopados en AC.

El material que presenta un mayor band gap es el MAO dopado en una AA con un E_g de 3.358 eV y el que presenta el menor band gap es el CAO dopado en una AC con un E_g de 0.354 eV. Todos los valores de band gap de los materiales se pueden observar en la Tabla 3.3.

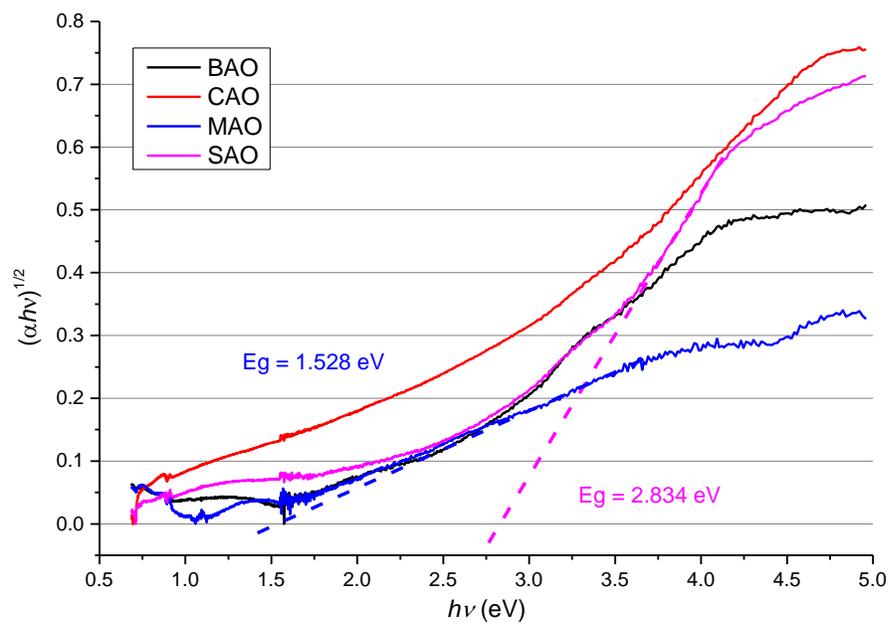
De esta forma, al tener el valor del band gap y de la banda de conducción o de valencia, se puede obtener el valor de la banda de valencia o conducción faltante, y a partir de esto determinar el posicionamiento del band gap de cada material. Al obtener el posicionamiento del band gap, se puede saber cómo se comportan los materiales para la disociación de agua.



b) Gráficas de Tauc para BAO, CAO, MAO y SAO, dopados en AA



c) Gráficas de Tauc para BAO, CAO, MAO y SAO, puros en AC



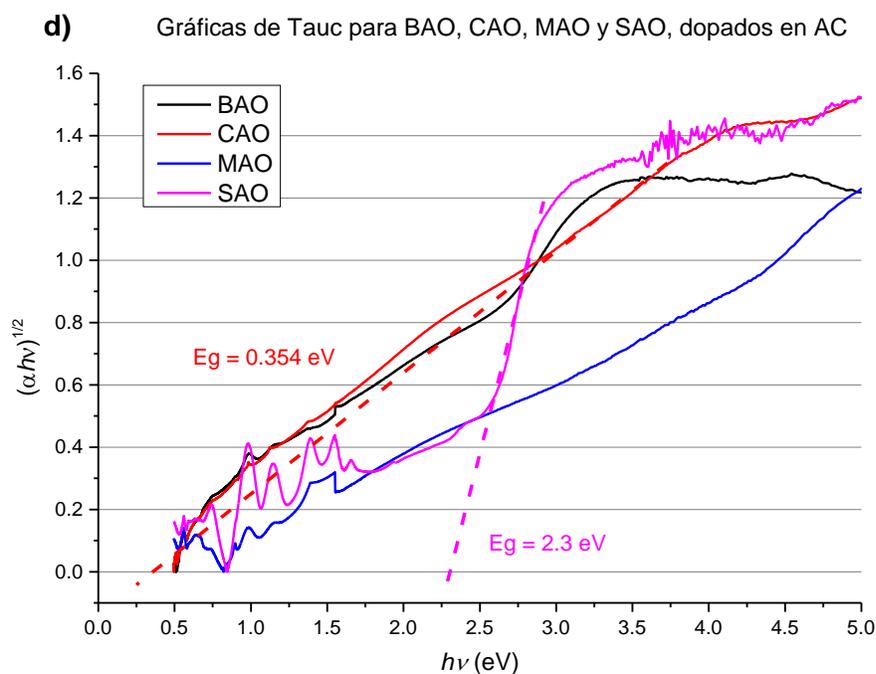


Figura 3.8. Gráficas de Tauc de los aluminatos, a) puros en AA, b) dopados en AA, c) puros en AC y d) dopados en AC.

Material	Band gap	Material	Band gap	Material	Band gap
BAO puro en AA	2.678	CAO puro en AC	2.091	SAO puro en AA	3.074
BAO dopado en AA	3.2	CAO dopado en AC	0.354	SAO dopado en AA	2.812
BAO puro en AC	2.271	MAO puro en AA	2.43	SAO puro en AC	2.834
BAO dopado en AC	1.402	MAO dopado en AA	3.358	SAO dopado en AC	2.3
CAO puro en AA	3.053	MAO puro en AC	1.528		
CAO dopado en AA	2.168	MAO dopado en AC	0.626		

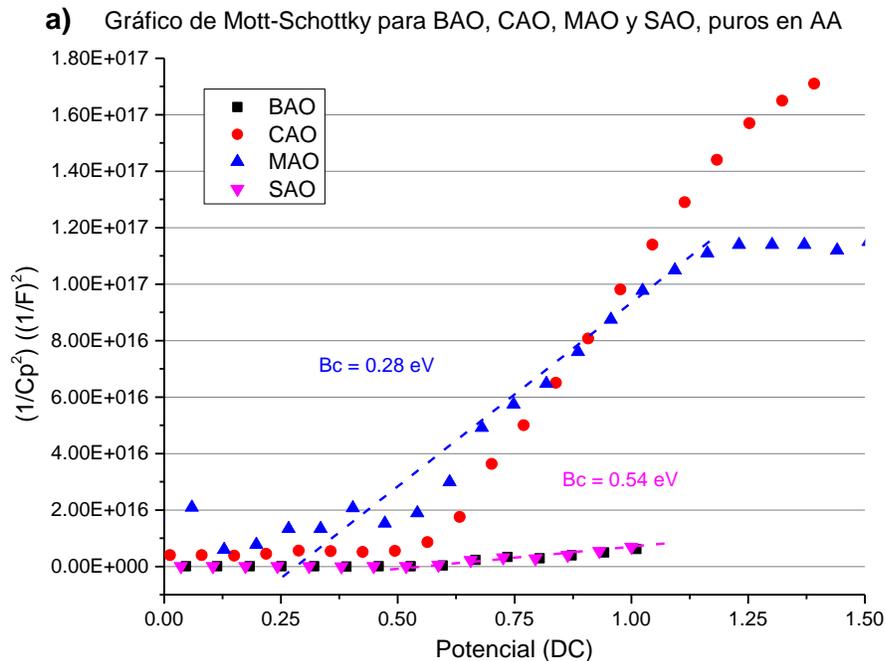
Tabla 3.3. Valores de band gap de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

Mediciones de impedancia

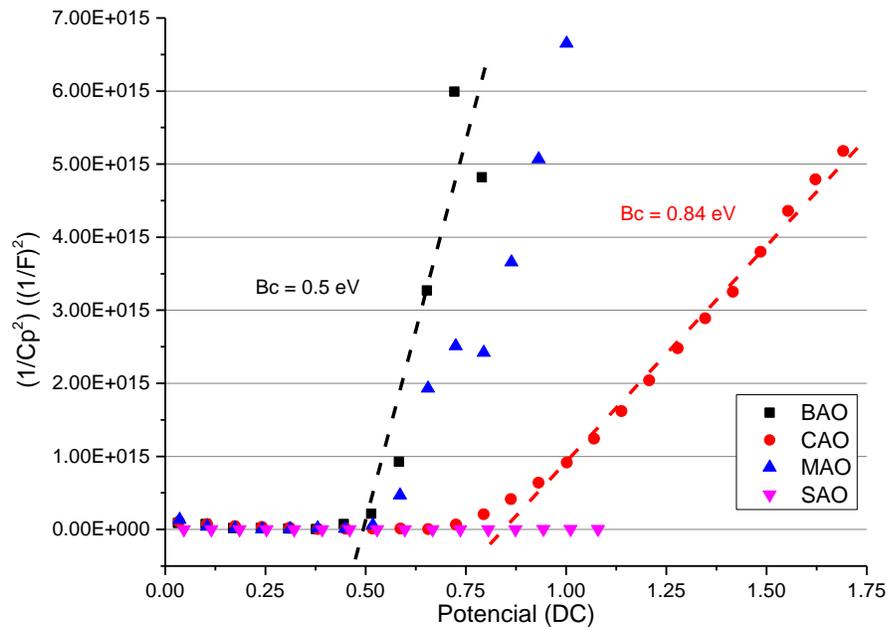
Se realizaron mediciones de impedancia de Mott-Schottky para determinar el tipo de semiconductor de cada material; tipo n o tipo p, y obtener una aproximación del valor de la banda de conducción o de la banda de valencia, respectivamente.

En la Figura 3.9.a se observan las curvas de impedancia de Mott-Schottky para los aluminatos puros en AA y en la Figura 3.9.b se observan las curvas de impedancia de Mott-Schottky para los aluminatos dopados en AA. En la Figura 3.9.c se observan las curvas de impedancia de Mott-Schottky para los aluminatos puros en AC y en la Figura 3.9.d se observan las curvas de impedancia de Mott-Schottky para los aluminatos dopados en AC. Para todos los materiales se determinó un semiconductor tipo n, lo que indica que para todos los casos se obtuvieron las aproximaciones de los valores de la banda de conducción.

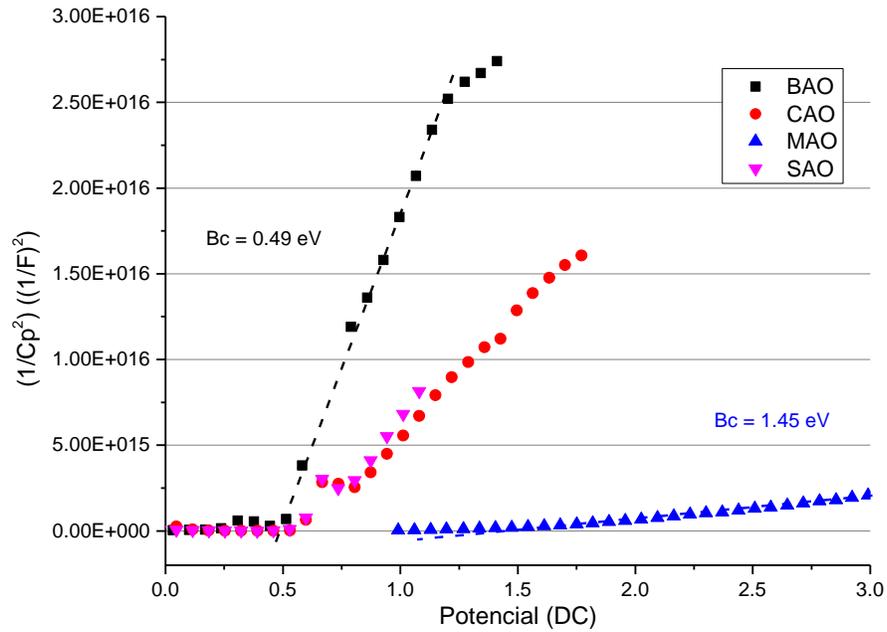
Todos los valores aproximados de las bandas de conducción de los materiales se pueden observar en la Tabla 3.4.



b) Gráfico de Mott-Schottky para BAO, CAO, MAO y SAO, dopados en AA



c) Gráfico de Mott-Schottky para BAO, CAO, MAO y SAO, puros en AC



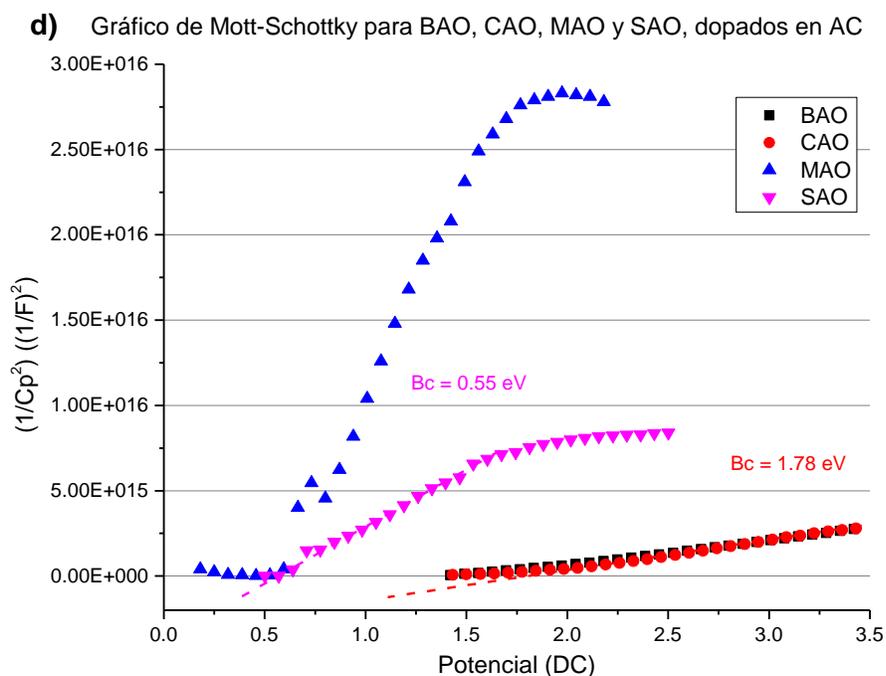


Figura 3.9. Curvas de impedancia de Mott-Schottky para los aluminatos, a) puros en AA, b) dopados en AA, c) puros en AC y d) dopados en AC.

Material	Banda de conducción	Material	Banda de conducción	Material	Banda de conducción
BAO puro en AA	0.53	CAO puro en AC	0.55	SAO puro en AA	0.54
BAO dopado en AA	0.5	CAO dopado en AC	1.78	SAO dopado en AA	0.6
BAO puro en AC	0.49	MAO puro en AA	0.28	SAO puro en AC	0.57
BAO dopado en AC	1.48	MAO dopado en AA	0.54	SAO dopado en AC	0.55
CAO puro en AA	0.52	MAO puro en AC	1.45		
CAO dopado en AA	0.84	MAO dopado en AC	0.63		

Tabla 3.4. Valores aproximados de la banda de conducción de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

Posicionamiento del band gap

Una vez que se obtuvieron las aproximaciones de los valores del band gap y de la banda de conducción, se aproximan los valores de la banda de valencia, esto mediante la ecuación [35]:

$$E_{VB} = E_{CB} - Eg \quad Ec. 3$$

Donde E_{VB} es el valor de la banda de valencia, E_{CB} es el valor de la banda de conducción y Eg es el band gap. Todos los valores aproximados de la banda de valencia de los materiales se pueden observar en la Tabla 3.5.

Material	Banda de valencia	Material	Banda de valencia	Material	Banda de valencia
BAO puro en AA	-2.148	CAO puro en AC	-1.541	SAO puro en AA	-2.534
BAO dopado en AA	-2.7	CAO dopado en AC	1.426	SAO dopado en AA	-2.212
BAO puro en AC	-1.781	MAO puro en AA	-2.15	SAO puro en AC	-2.264
BAO dopado en AC	0.078	MAO dopado en AA	-2.818	SAO dopado en AC	-1.75
CAO puro en AA	-2.533	MAO puro en AC	-0.078		
CAO dopado en AA	-1.328	MAO dopado en AC	0.004		

Tabla 3.5. Valores aproximados de la banda de valencia de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

Una vez obtenidos los valores aproximados de la banda de valencia, se realiza el posicionamiento de band gap en el proceso de desdoblamiento de agua, empleando como potencial de reducción de referencia un electrodo de Ag/AgCl. Cuando se utiliza un semiconductor fotocatalítico heterogéneo para la disociación del agua, la parte superior de la banda de conducción debe ser más positivo que el potencial de reducción del agua para producir

H₂, y la parte inferior de la banda de valencia debe ser más negativo que el potencial de oxidación del agua para producir O₂ [35].

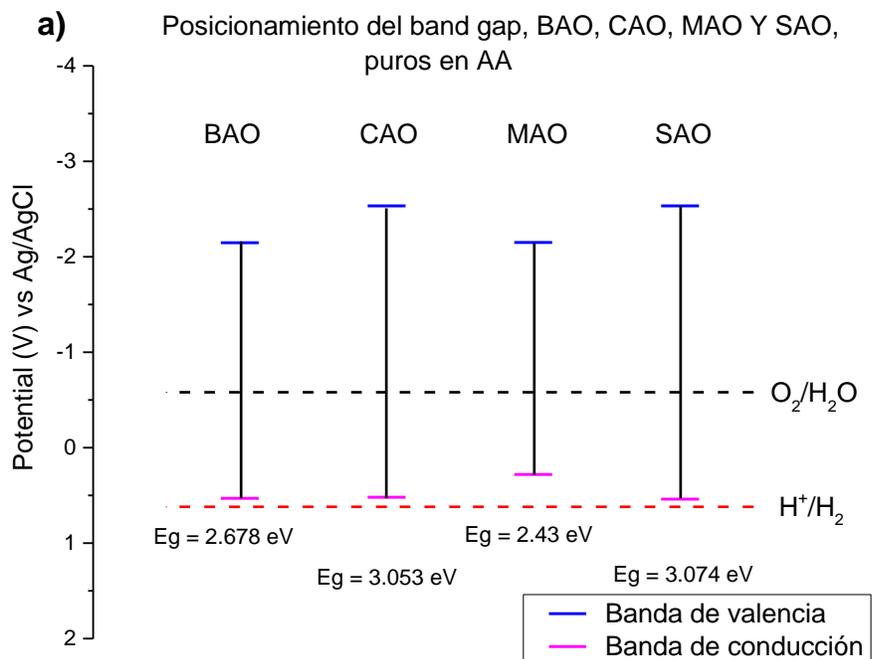
El posicionamiento del band gap de los aluminatos puros en AA (Figura 3.10.a), muestra que para los materiales BAO, CAO y SAO, la parte inferior de la banda de valencia es más negativa que el potencial de oxidación del agua (que es -0.58), pero la parte superior de la banda de conducción no es más positiva pero se acerca mucho al potencial de reducción del agua (que es 0.62), lo que indica que podrían ser buenos materiales para la disociación de agua. Para el material MAO la parte superior de la banda de conducción en lugar de ser más positiva, es más negativa que el potencial de reducción del agua, lo que indica que este material no es bueno para la disociación de agua.

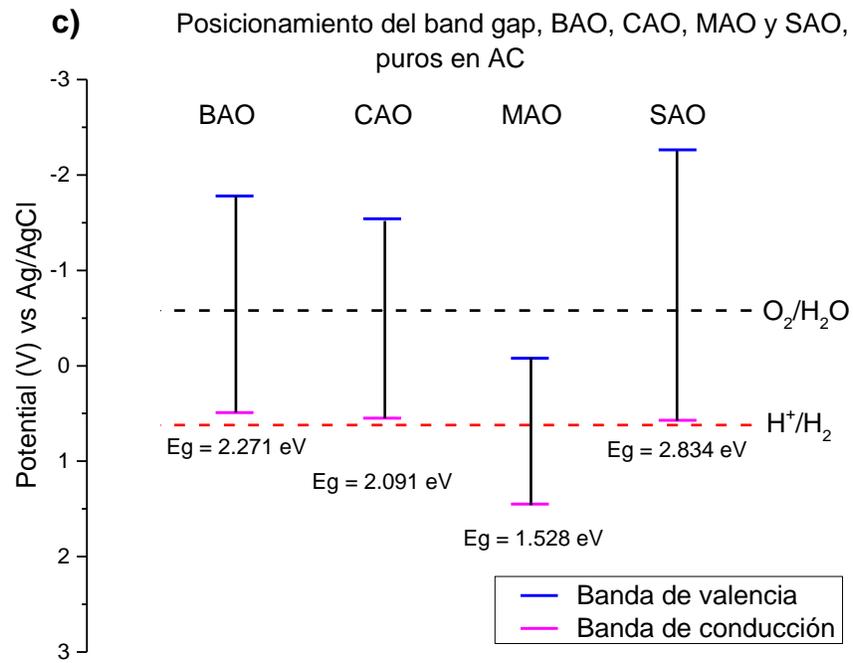
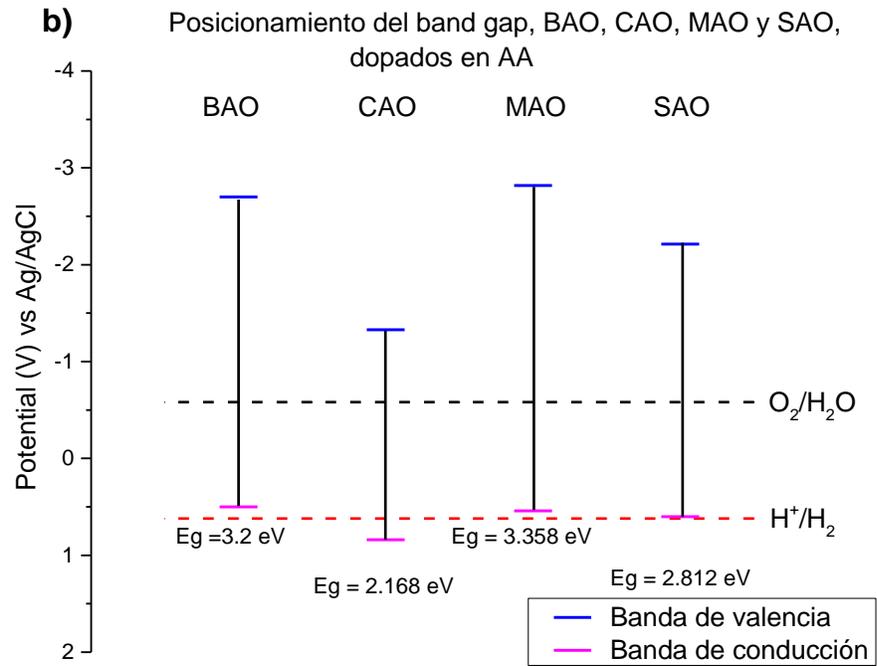
El posicionamiento del band gap de los aluminatos dopados en AA (Figura 3.10.b), muestra que para el material CAO la parte inferior de la banda de valencia es más negativa que el potencial de oxidación del agua y la parte superior de la banda de conducción es más positiva que el potencial de reducción del agua, lo que indica que este material es excelente para la disociación del agua. Para los materiales BAO, MAO y SAO, la parte inferior de la banda de valencia es más negativa que el potencial de oxidación del agua, pero la parte superior de la banda de conducción no es más positiva pero se acerca mucho al potencial de reducción del agua, lo que indica que podrían ser buenos materiales para la disociación de agua.

El posicionamiento del band gap de los aluminatos puros en AC (Figura 3.10.c), muestra que para los materiales BAO, CAO y SAO, la parte inferior de la banda de valencia es más negativa que el potencial de oxidación del agua, pero la parte superior de la banda de conducción no es más positiva pero se acerca mucho al potencial de reducción del agua, lo que indica que podrían ser buenos materiales para la disociación de agua. Para el material MAO la parte inferior de la banda de valencia en lugar de ser más negativa, es más positiva que el potencial de oxidación del agua, lo que indica que este material no es bueno para la disociación de agua.

El posicionamiento del band gap de los aluminatos dopados en AC (Figura 3.10.d), muestra que para el material SAO, la parte inferior de la banda de valencia es más negativa que el potencial de oxidación del agua, pero la parte superior de la banda de conducción no es más

positiva pero se acerca mucho al potencial de reducción del agua, lo que indica que este material podría ser bueno para la disociación de agua. Para los materiales BAO, CAO y MAO la parte inferior de la banda de valencia en lugar de ser más negativa, es más positiva que el potencial de oxidación del agua, lo que indica que estos materiales no son buenos para la disociación de agua.





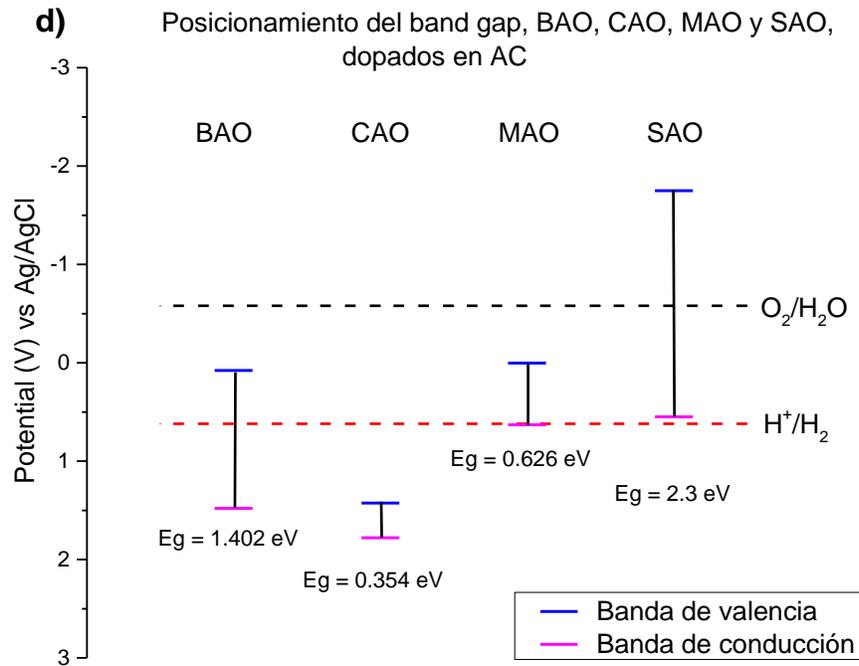


Figura 3.10. Posicionamiento del band gap de los aluminatos, a) puro en AA, b) dopado en AA, c) puro en AC, d) dopado en AC.

III.4 Fotoluminiscencia

Se le tomaron fotos a las pastillas de cada material; BAO puro en AA y AC (Figura 3.11), BAO dopado en AA y AC (Figura 3.12), CAO puro en AA y AC (Figura 3.13), CAO dopado en AA y AC (Figura 3.14), MAO puro en AA y AC (Figura 3.15), MAO dopado en AA y AC (Figura 3.16), SAO puro en AA y AC (Figura 3.17), SAO dopado en AA y AC (Figura 3.18). Esto fue con luz blanca para ver como luce cada pastilla y con luz ultravioleta (375 nm) para observar la fluorescencia y fosforescencia de cada pastilla.

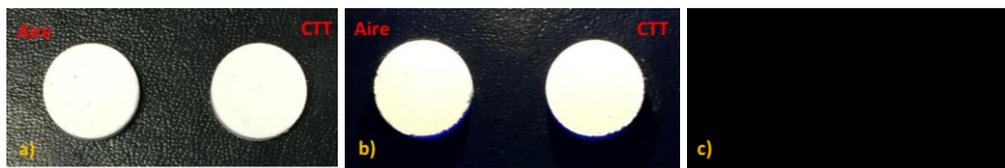


Figura 3.11. Imágenes de las pastillas de BAO puro en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

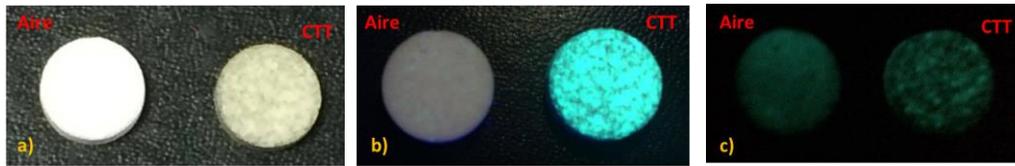


Figura 3.12. Imágenes de las pastillas de BAO dopado en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

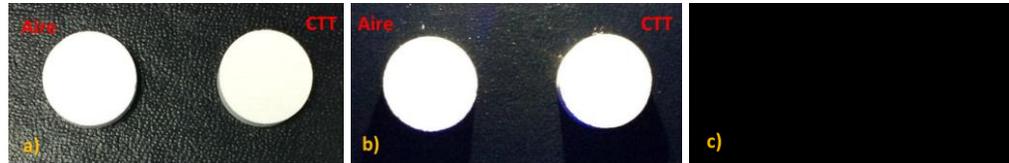


Figura 3.13. Imágenes de las pastillas de CAO puro en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.



Figura 3.14. Imágenes de las pastillas de CAO dopado en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

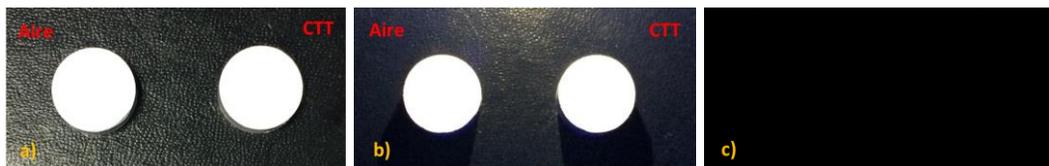


Figura 3.15. Imágenes de las pastillas de MAO puro en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

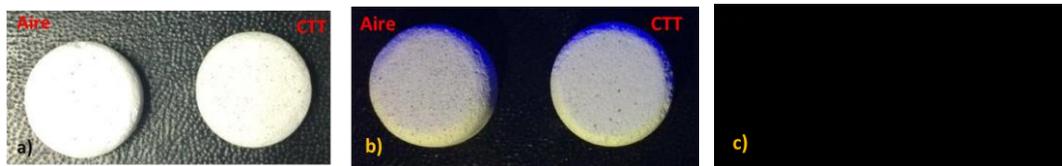


Figura 3.16. Imágenes de las pastillas de MAO dopado en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

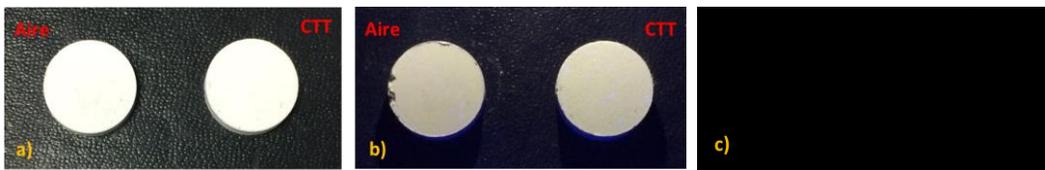


Figura 3.17. Imágenes de las pastillas de SAO puro en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.



Figura 3.18. Imágenes de las pastillas de SAO dopado en AA y AC, a) como se observan las pastillas, b) como fluorescen las pastillas, c) como fosforescen las pastillas.

Se puede observar que las pastillas de CAO y MAO, puros y dopados en AA y AC, así como las pastillas de BAO y SAO, puros en AA y AC, al excitarlas con luz ultravioleta (375 nm), no presentan ni fluorescencia ni fosforescencia. A diferencia de las pastillas de BAO y SAO, dopados en AA y AC, que presentan fluorescencia y fosforescencia.

A partir de esto, se obtuvieron los espectros de emisión y excitación de los materiales. En la Figura 3.19.a se observan los espectros de emisión de BAO dopado en AA y AC, excitando en 360 nm, en la Figura 3.19.b los espectros de excitación de los mismos materiales, para una emisión en 480 nm. En la Figura 3.20.a se observan los espectros de emisión de SAO dopado en AA y AC, excitando en 375 nm, en la Figura 3.20.b los espectros de excitación de los mismos materiales, para una emisión en 480 nm.

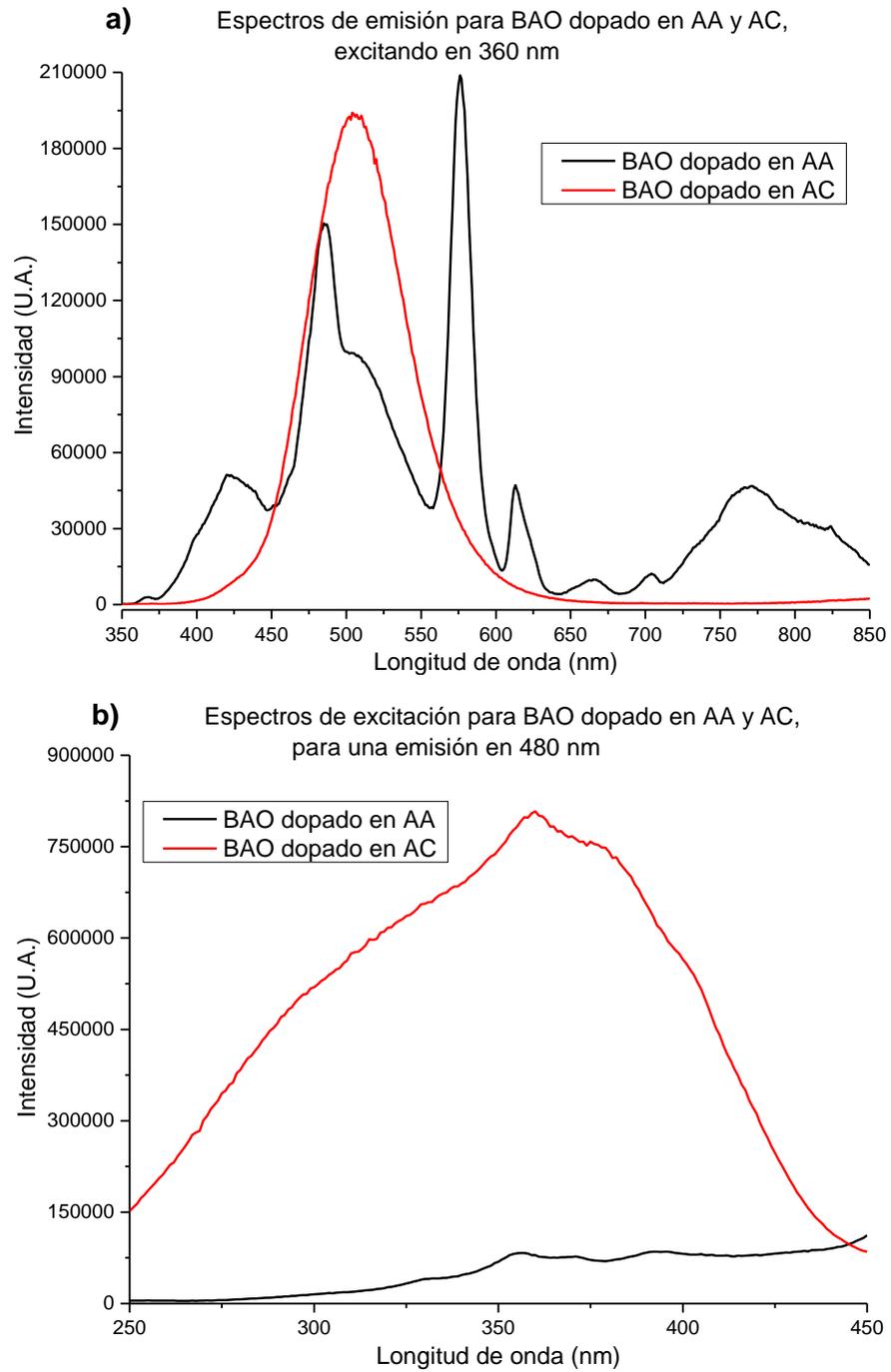


Figura 3.19. a) Espectros de emisión de BAO dopado en AA y AC, b) espectros de excitación de BAO dopado en AA y AC.

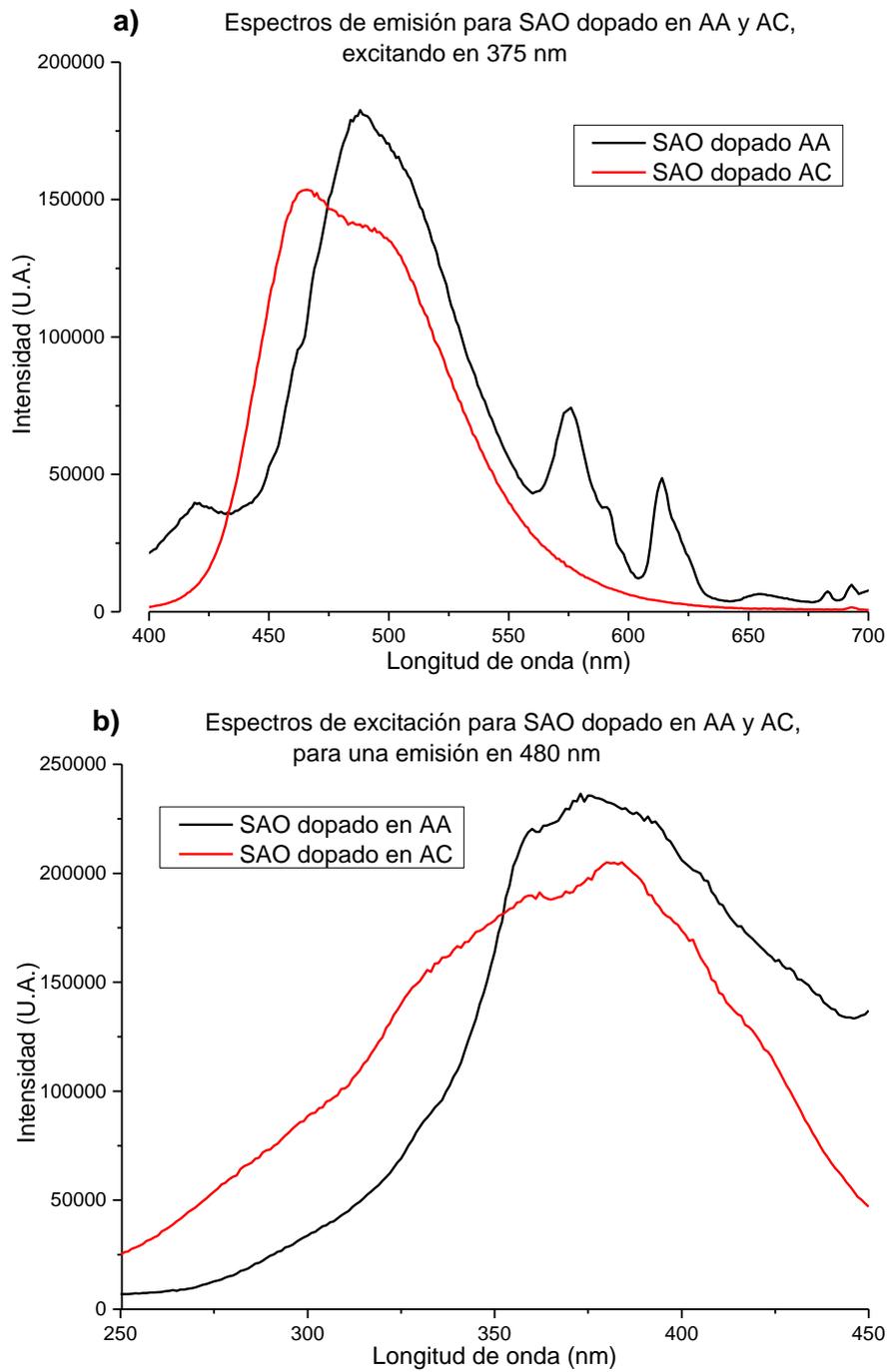


Figura 3.20. a) Espectros de emisión de SAO dopado en AA y AC, b) espectros de excitación de SAO dopado en AA y AC.

Se puede observar en los espectros de emisión, tanto de BAO como de SAO, dopado en AA y AC, que los espectros entre una atmósfera y otra, no se parecen. Esto es porque en el caso

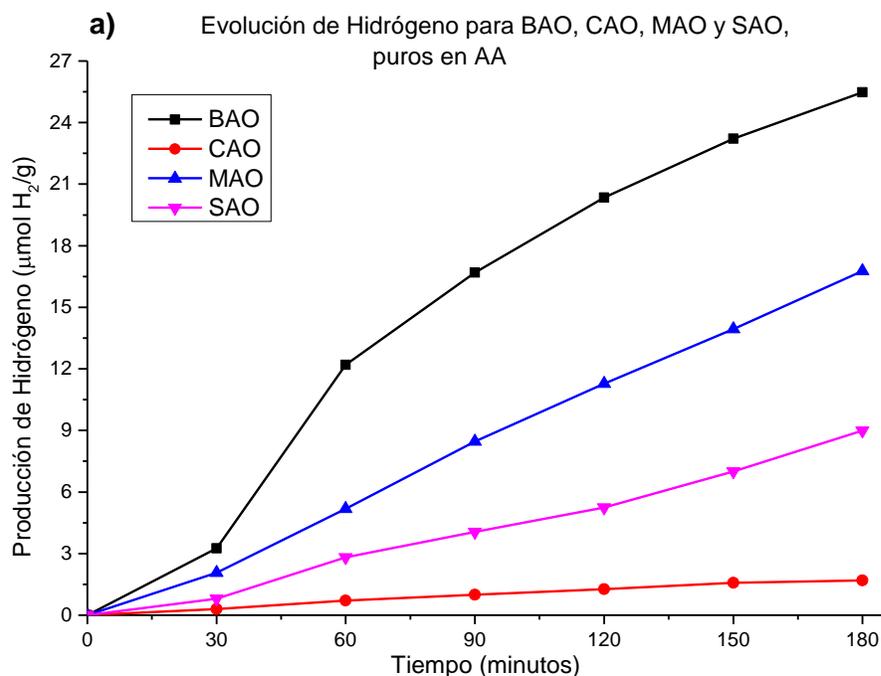
de la AA el Europio se encuentra como Eu^{3+} y en el caso de la AC que es una atmósfera reductora; se encuentra como Eu^{2+} .

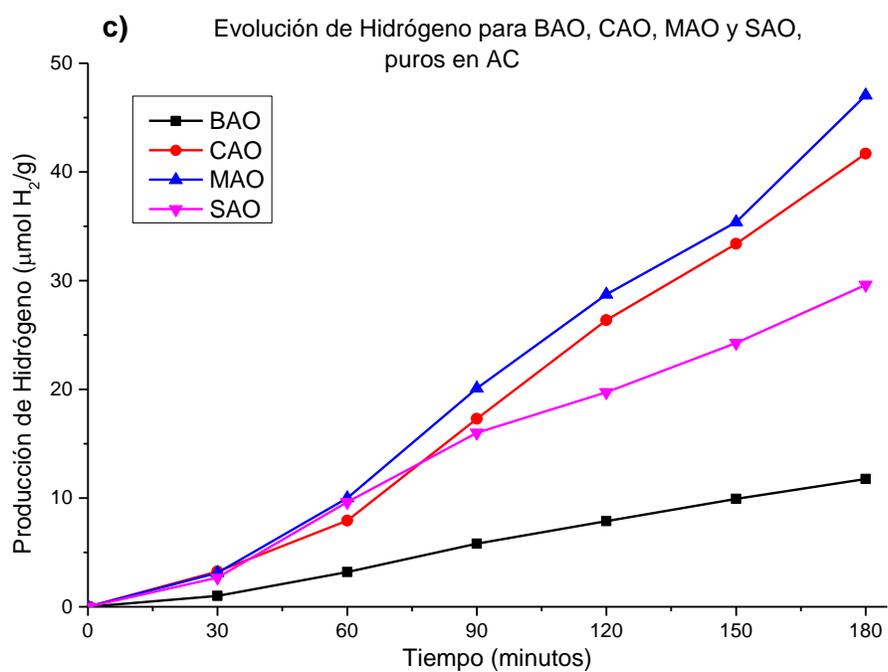
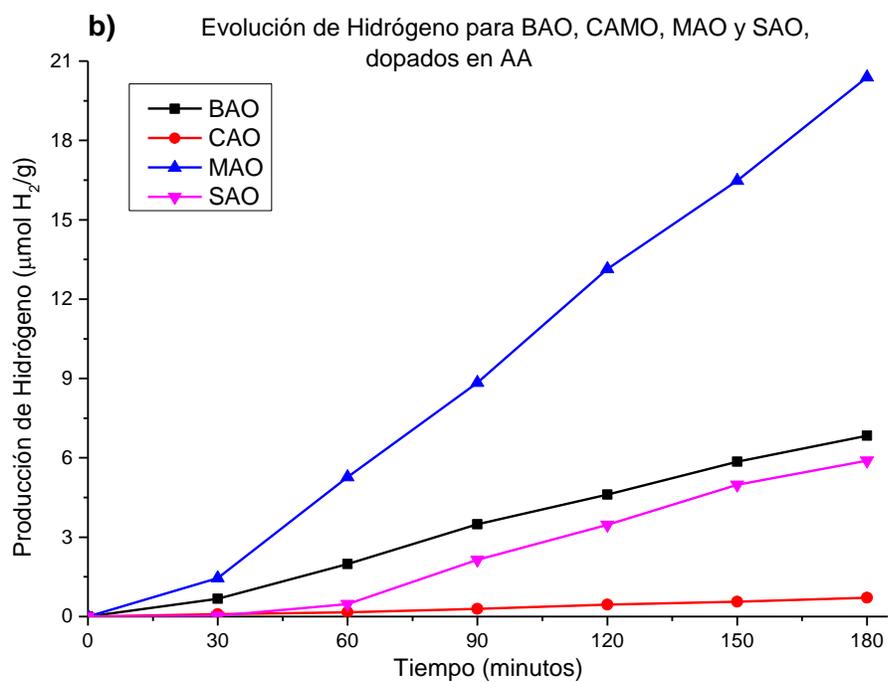
En el caso de Eu^{3+} la emisión se encuentra entre 580 y 700 nm, en la que se atribuyen las transiciones de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J=0, 1, 2, 3, 4$) del ion Eu^{3+} . En el caso de Eu^{2+} la emisión se encuentra alrededor de 500 nm, en la que se atribuye la transición 5d-4f del Eu^{2+} .

A pesar de que se realizaron las mediciones para todos los materiales, en el caso de CAO y MAO no se logró observar emisión. Lo que quiere decir que estos materiales solo absorben.

III.5 Evolución de Hidrógeno

Se realizaron mediciones de la evolución de Hidrógeno de los aluminatos puros en AA (Figura 3.21.a), dopados en AA (Figura 3.21.b), puros en AC (Figura 3.21.c) y dopados en AC (Figura 3.21.d). Todos los valores de la evolución de Hidrógeno de los materiales se pueden observar en la Tabla 3.6.





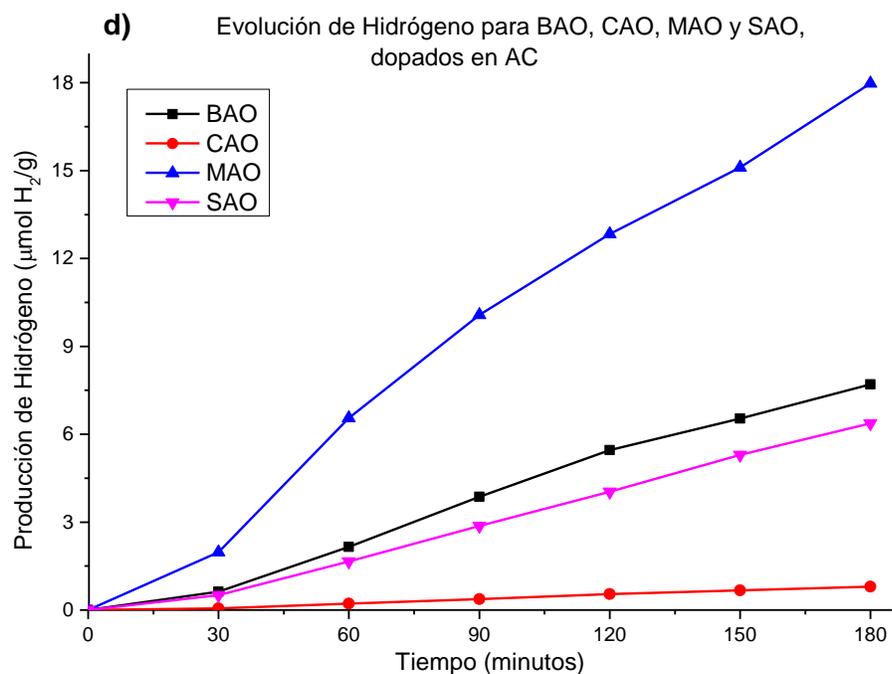


Figura 3.21. Evolución de Hidrógeno de los aluminatos, a) puros en AA, b) dopados en AA, c) puros en AC, d) dopados en AC.

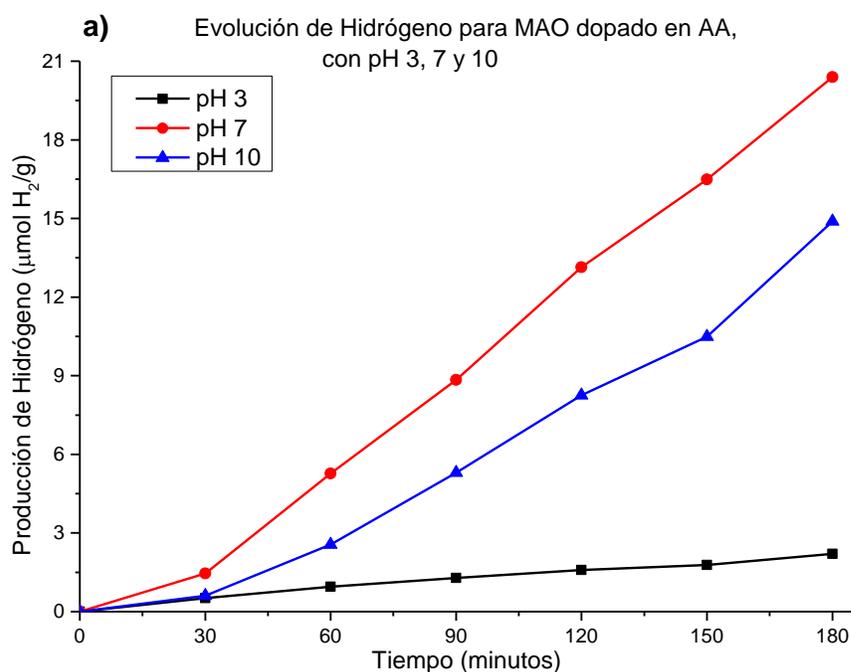
Material	Evolución de Hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	Material	Evolución de Hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	Material	Evolución de Hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)
BAO puro en AA	25.478	CAO puro en AC	41.695	SAO puro en AA	8.988
BAO dopado en AA	6.838	CAO dopado en AC	0.795	SAO dopado en AA	5.895
BAO puro en AC	11.762	MAO puro en AA	16.764	SAO puro en AC	29.604
BAO dopado en AC	7.7	MAO dopado en AA	20.389	SAO dopado en AC	6.374
CAO puro en AA	1.696	MAO puro en AC	47.048		
CAO dopado en AA	0.711	MAO dopado en AC	17.979		

Tabla 3.6. Evolución de Hidrógeno de los aluminatos puros y dopados, en AA y AC.

Para el material de MAO dopado en AA, se le realizaron pruebas con diferentes pH; 3, 7 y 10 (Figura 3.22.a), con un agente de sacrificio a diferentes concentraciones molares; 0.01, 0.05 y 0.1 (Figura 3.22.b) y con el mejor pH y concentración molar (Figura 3.22.c).

Al variar el pH lo que se espera es saber con cuál de los 3 se obtiene una mayor evolución de Hidrógeno. Se seleccionaron esos valores de pH, para hacer las pruebas con una solución ácida (pH 3), una solución neutra (pH 7) y una solución básica (pH 10). En cuanto al pH, la evolución de Hidrógeno se da en un amplio rango, encontrándose que a pHs menores de 4.0 y mayores de 12.0 se inhibe la evolución de hidrógeno [49].

Al incorporar el agente de sacrificio, se mejora la separación electrón/hueco fotocatalítica, aumentando así la evolución de Hidrógeno [48].



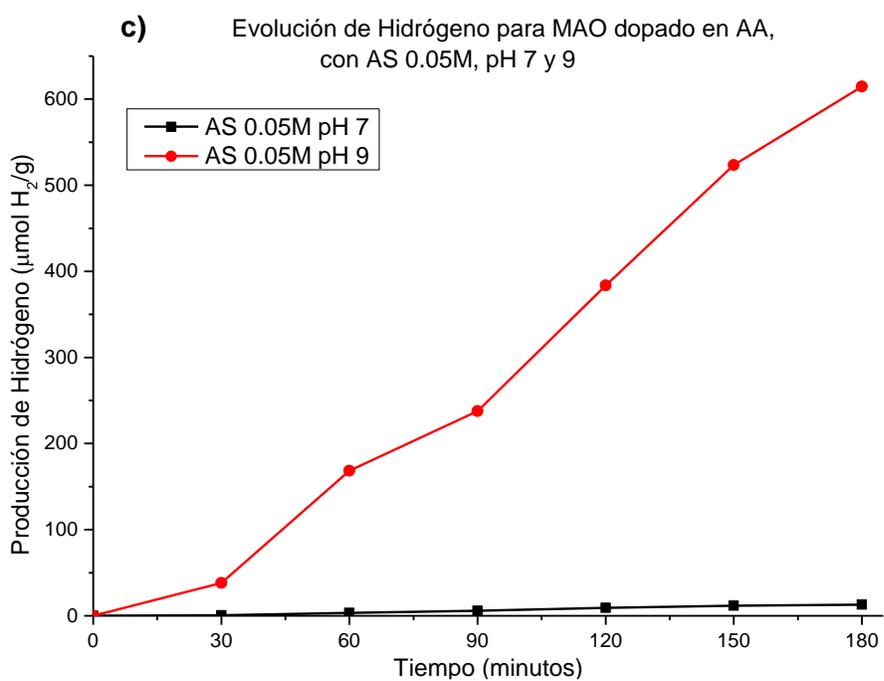
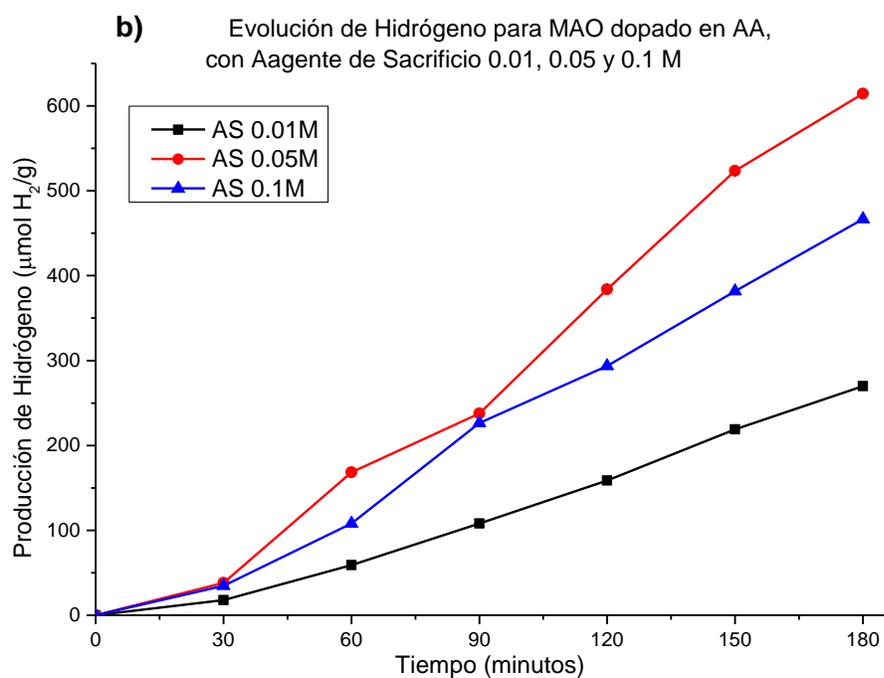


Figura 3.22. Evolución de Hidrógeno de MAO dopado en AA, a) con diferentes pH, b) con un agente de sacrificio a diferentes concentraciones molares, c) con Agente de Sacrificio 0.05M pH 7 y Agente de Sacrificio 0.05M pH 9.

De la evolución de Hidrógeno de cada material; BAO, CAO, MAO y SAO, puros y dopados, en AA y AC. Se obtuvo una mayor evolución de Hidrógeno en el MAO puro en AC, con una producción de 47.048 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$, posteriormente se encuentra el CAO puro en AC, con una producción de 41.695 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$. Asimismo, se obtuvo una menor evolución de Hidrógeno en el CAO dopado en AA, con una producción de 0.711 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$, luego se encuentra el CAO dopado en AC, con una producción de 0.795 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$.

De esta forma, el grupo con mayor evolución de Hidrógeno es MAO y el grupo con menor evolución es CAO. En todos los casos a excepción del MAO en AA, los materiales puros tanto en AA como en AC, presentan una mayor evolución de Hidrógeno respecto a los materiales dopados en ambas atmósferas.

Los resultados obtenidos comparados con otros trabajos realizados, como los reportados por Gómez-Solís, *et al.*[3], en la que obtuvieron una evolución de Hidrógeno de 11, 10 y 3 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ para MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 y BaAl_2O_4 , respectivamente. Nuestros materiales de BAO y MAO, puros y dopados, en AA y AC, y SAO puro en AC, tienen una evolución de Hidrógeno mayor a la reportada, en el caso de SAO puro en AA, SAO dopado en AA y AC, tienen una evolución menor a la reportada.

De forma general, nuestros materiales tienen una evolución de Hidrógeno mayor a las reportadas en la literatura. Esto tomando en cuenta las mismas características del material y condiciones de excitación.

Para el material de MAO dopado en AA, que se le realizaron pruebas con diferentes pH, con un agente de sacrificio a diferentes concentraciones molares y con el mejor pH y concentración molar. Se obtuvo que el mejor pH es 7 con 20.389 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$, y la mejor concentración de agente de sacrificio es 0.05 M con 614.507 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$.

Al momento de hacer la prueba uniendo estos dos resultados, redujo drásticamente la producción a 13.056 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$. Esto es debido a que al modificar el pH se inhibe la separación electrón/hueco fotocatalítica disminuyendo, por tanto, la evolución de Hidrógeno. Lo que nos lleva a la conclusión de que solamente se le debe agregar el agente de sacrificio sin modificar

el pH. El pH con el que queda la muestra solo con agregarle el agente de sacrificio es de 9, manteniendo la producción de Hidrógeno de 614.507 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$.

III.6 Remoción del colorante Azul de metileno en solución acuosa

III.6.1 Empleando el simulador solar

Se realizaron las remociones del colorante azul de metileno con todos los materiales, a diferentes tiempos, empleando el simulador solar. Las pruebas se realizaron empleando una solución de azul de metileno al 0.05 mM y 0.6 mg de polvo por cada ml de solución.

Para el caso de BAO y SAO, se obtienen muestras cada 20 minutos durante 160 minutos. Para CAO se obtienen cada 5 minutos durante 45 minutos. Para MAO se obtienen cada 20 minutos durante 240 minutos. En la Figura 3.23 se observan las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remociones a diferentes tiempos, utilizando como catalizador al CAO dopado en AC.

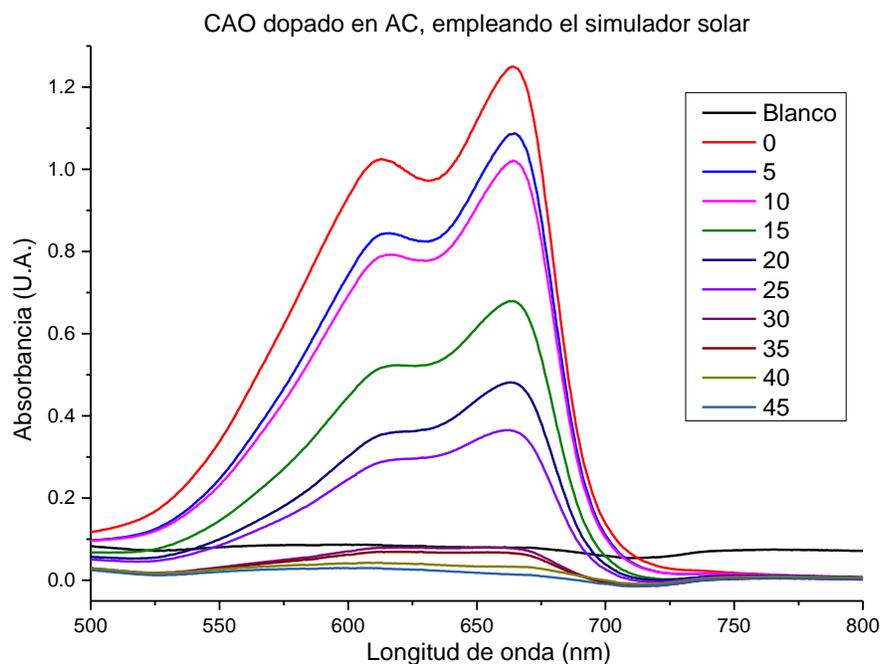
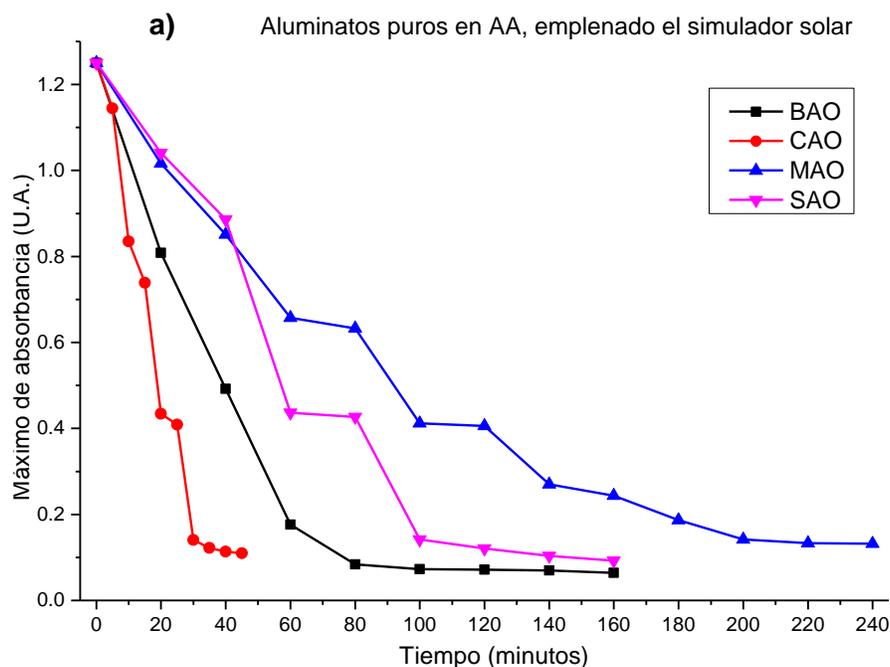
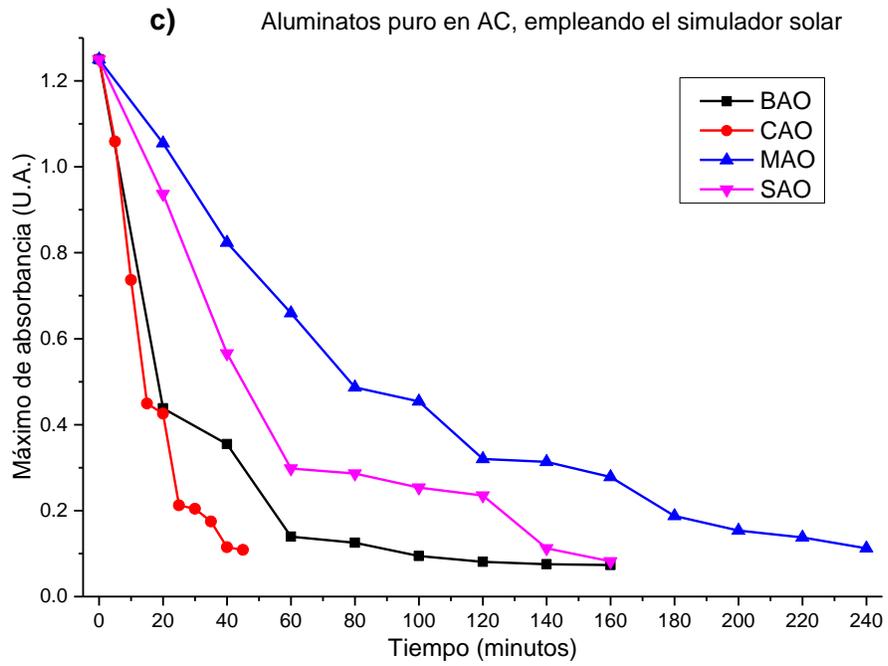
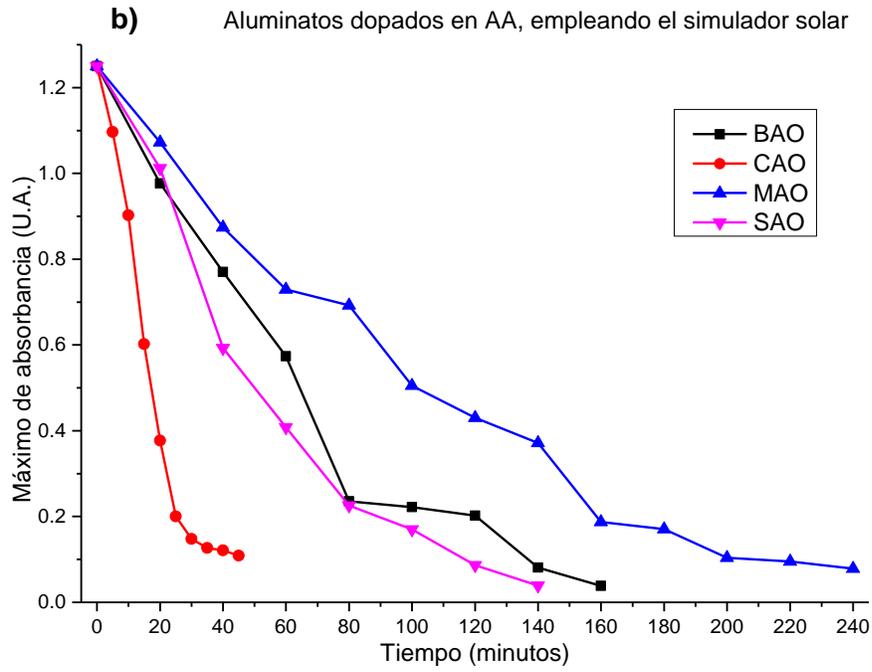


Figura 3.23. Curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, utilizando CAO dopado en AC.

A partir de las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno, se obtuvieron los máximos de absorbancia del colorante azul de metileno, correspondiente al pico que se encuentra alrededor de 660 nm [15]. La intensidad de este pico es proporcional a la concentración de azul de metileno en la solución, si el pico disminuye, significa que se obtuvo una reducción de la concentración del azul de metileno.

En las Figuras 3.24 se observan la evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos, utilizando aluminatos puros en AA (Figura 3.24.a), aluminatos dopados en AA (Figura 3.24.b), aluminatos puros en AC (Figura 3.24.c) y aluminatos dopados en AC (Figura 3.24.d).





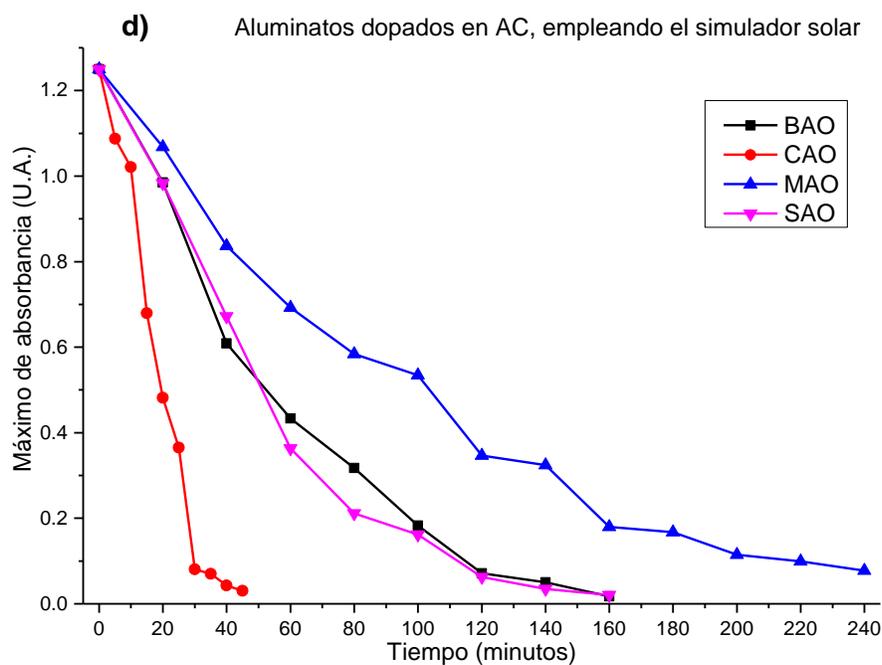


Figura 3.24. Evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos utilizando, a) aluminatos puros en AA, b) aluminatos dopados en AA, c) aluminatos puros en AC, d) aluminatos dopados en AC.

III.6.2 Empleando un reactor con lámparas de luz acuario

Se midió el espectro de las lámparas de luz acuario y de luz blanca que se utilizaron para el reactor (Figura 3.25).

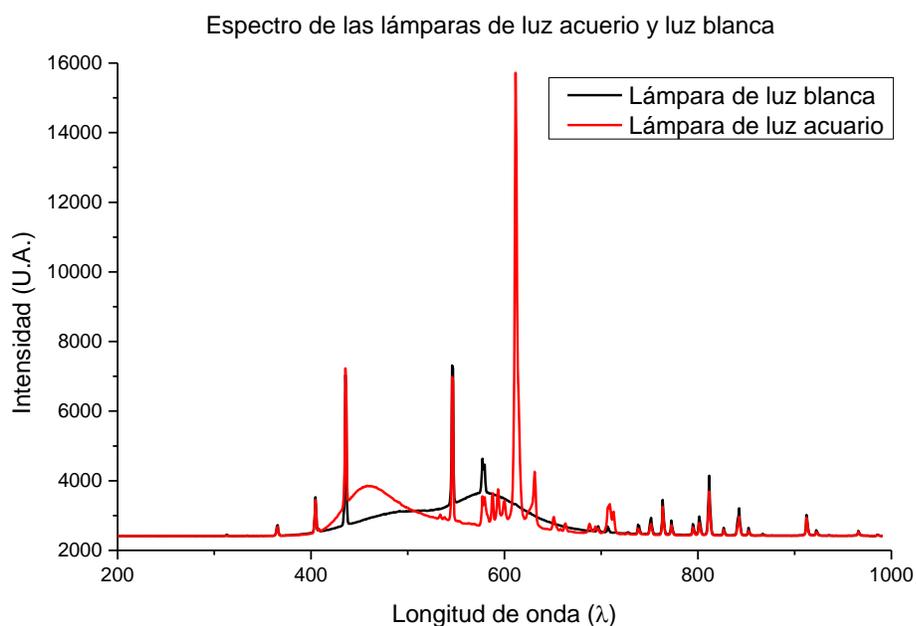


Figura 3.25. Espectro de las lámparas de luz acuorio y de luz blanca

Se realizaron las remociones del colorante azul de metileno con todos los materiales, a diferentes tiempos, empleando un reactor con lámparas de luz acuorio. Las pruebas se realizaron empleando una solución de azul de metileno al 0.05 mM y 0.6 mg de polvo por cada ml de solución. Se tomaron muestras cada 45 minutos durante 405 minutos.

En la Figura 3.26 se observan las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, utilizando como catalizador al CAO dopado en AC.

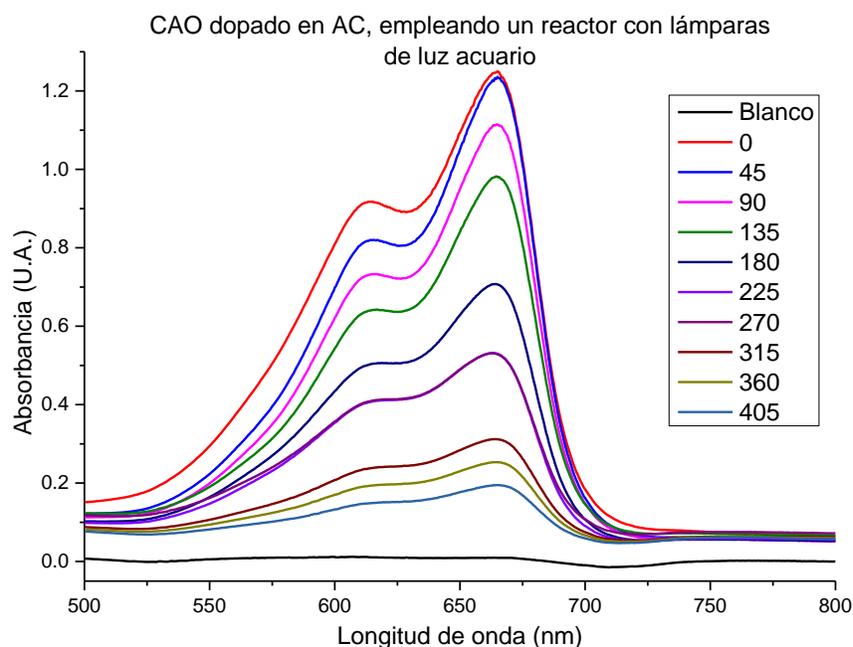
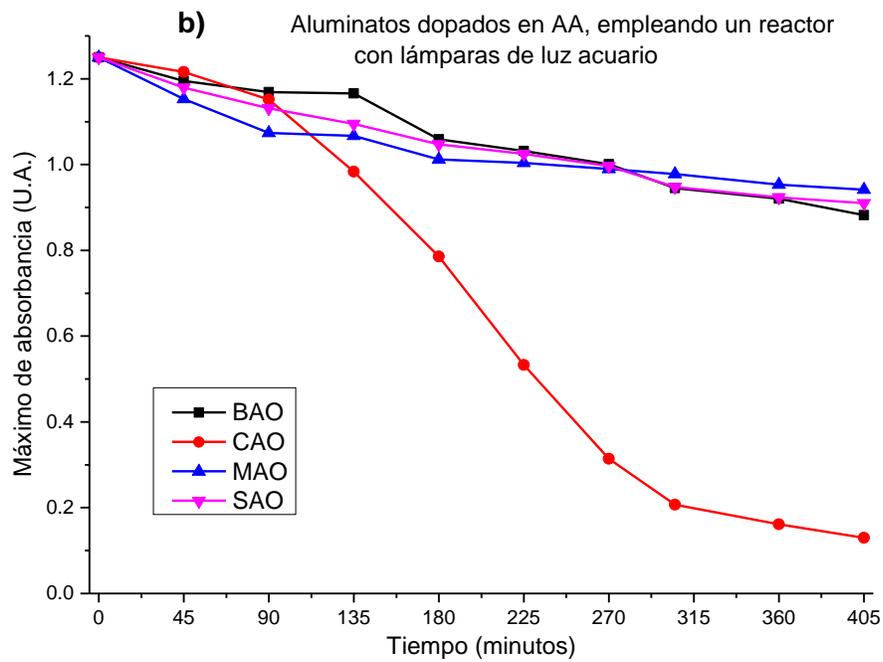
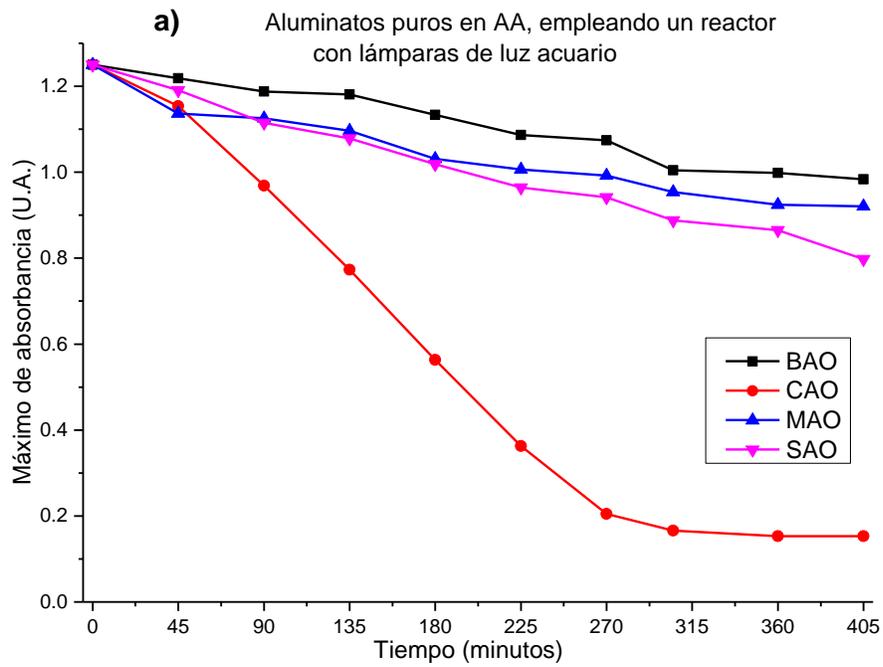


Figura 3.26. Curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, utilizando CAO dopado en AC.

A partir de las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno, se obtuvieron los máximos de absorbancia del colorante azul de metileno, correspondiente al pico que se encuentra alrededor de 660 nm.

En las Figuras 3.27 se observan la evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos, utilizando aluminatos puros en AA (Figura 3.27.a), aluminatos dopados en AA (Figura 3.27.b), aluminatos puros en AC (Figura 3.27.c) y aluminatos dopados en AC (Figura 3.27.d).



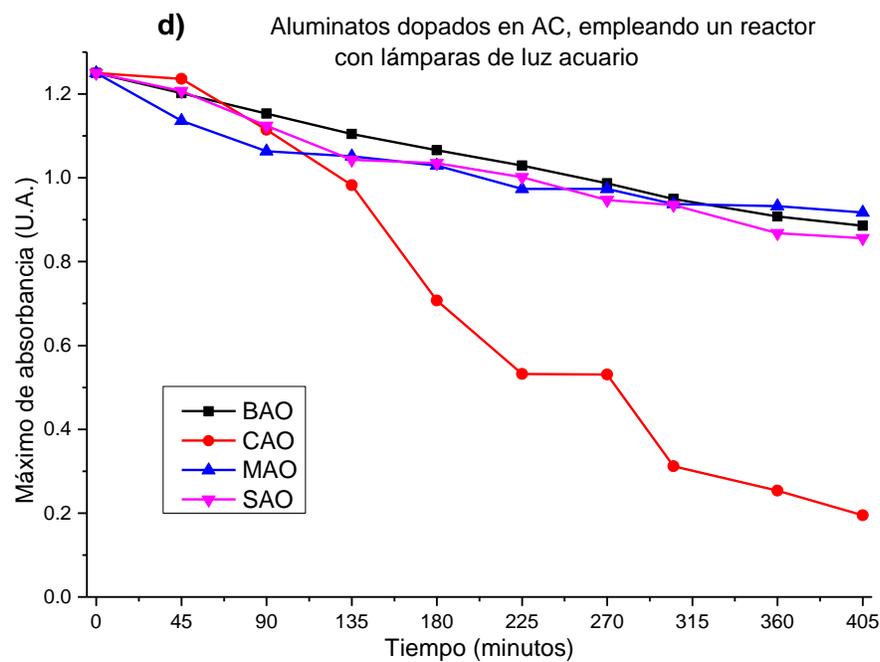
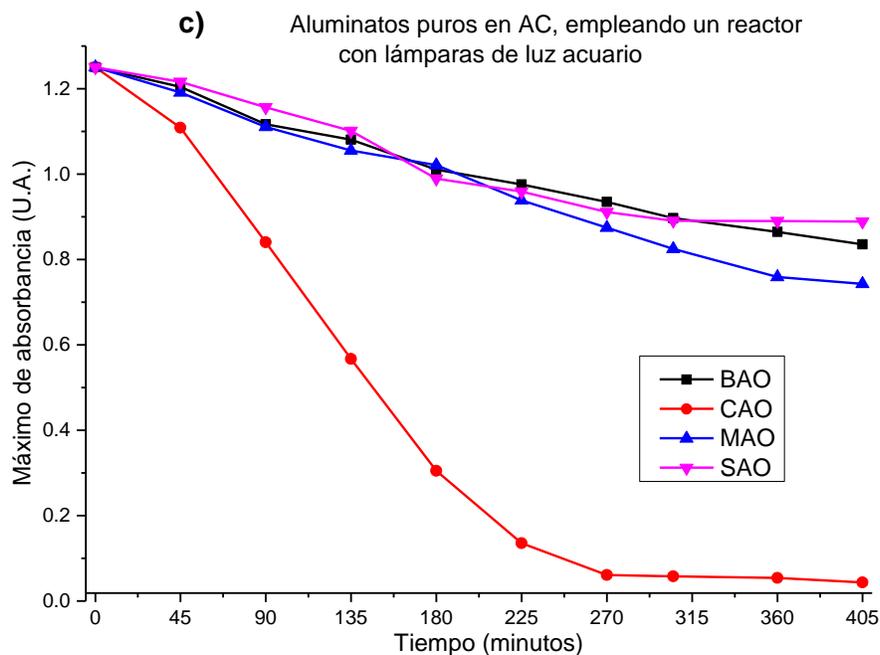


Figura 3.27. Evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos utilizando, a) aluminatos puros en AA, b) aluminatos dopados en AA, c) aluminatos puros en AC, d) aluminatos dopados en AC.

III.6.3 Empleando un reactor con lámparas de luz blanca

Se realizaron las remociones del colorante azul de metileno con todos los materiales, a diferentes tiempos, empleando un reactor con lámparas de luz blanca. Las pruebas se realizaron empleando una solución de azul de metileno al 0.05 mM y 0.6 mg de polvo por cada ml de solución. Se tomaron muestras cada 45 minutos durante 405 minutos.

En la Figura 3.28 se observan las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, utilizando como catalizador al CAO dopado en AC.

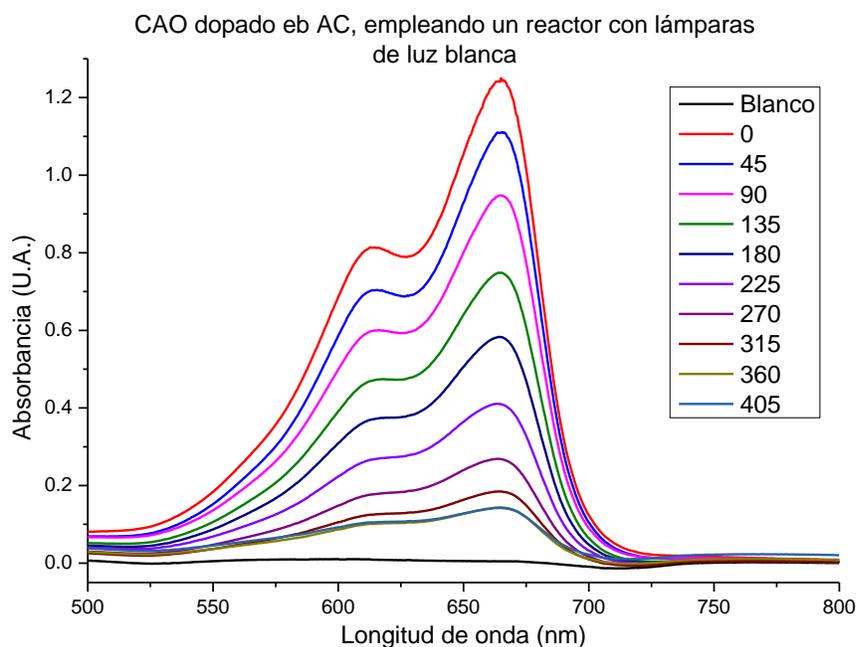
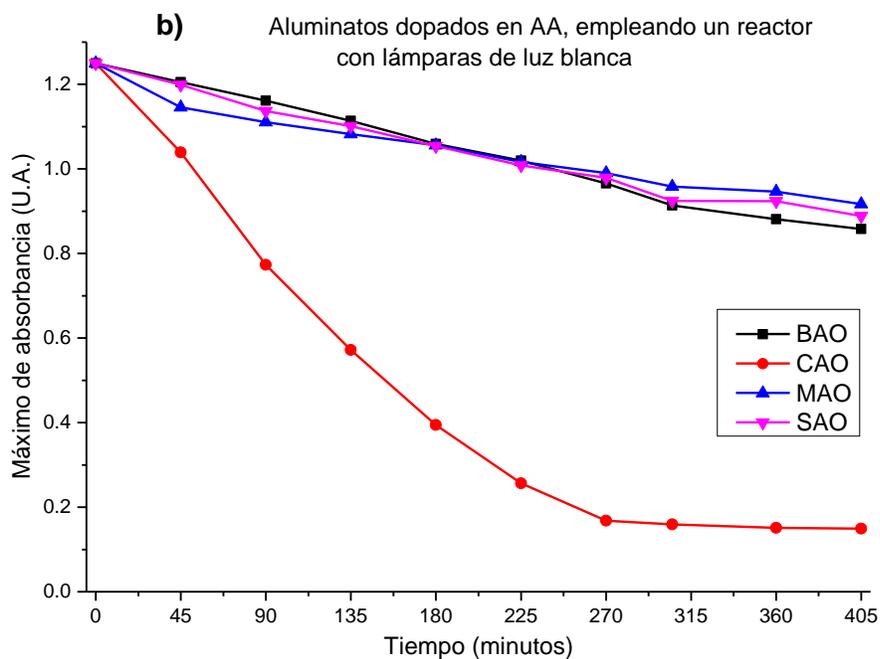
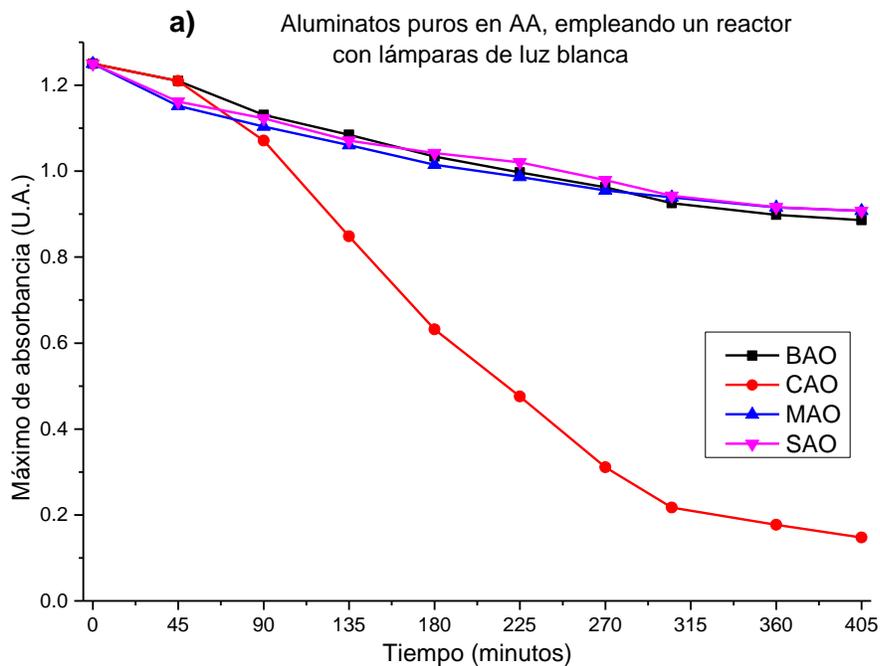


Figura 3.28. Curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, utilizando CAO dopado en AC.

A partir de las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno, se obtuvieron los máximos de absorbancia del colorante azul de metileno, correspondiente al pico que se encuentra alrededor de 660 nm.

En las Figuras 3.29 se observan la evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos, utilizando aluminatos puros en AA (Figura 3.29.a), aluminatos dopados en

AA (Figura 3.29.b), aluminatos puros en AC (Figura 3.29.c) y aluminatos dopados en AC (Figura 3.29.d).



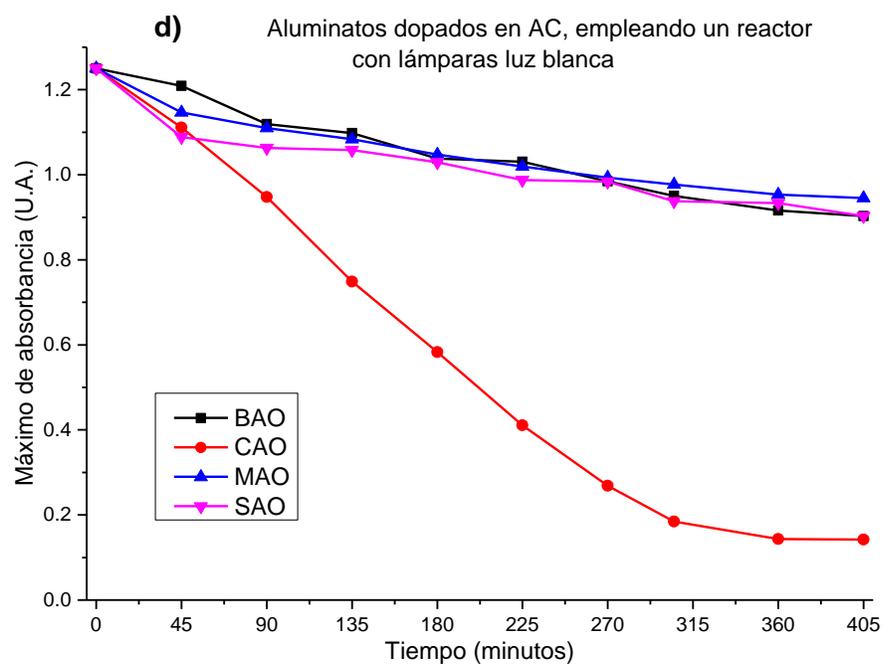
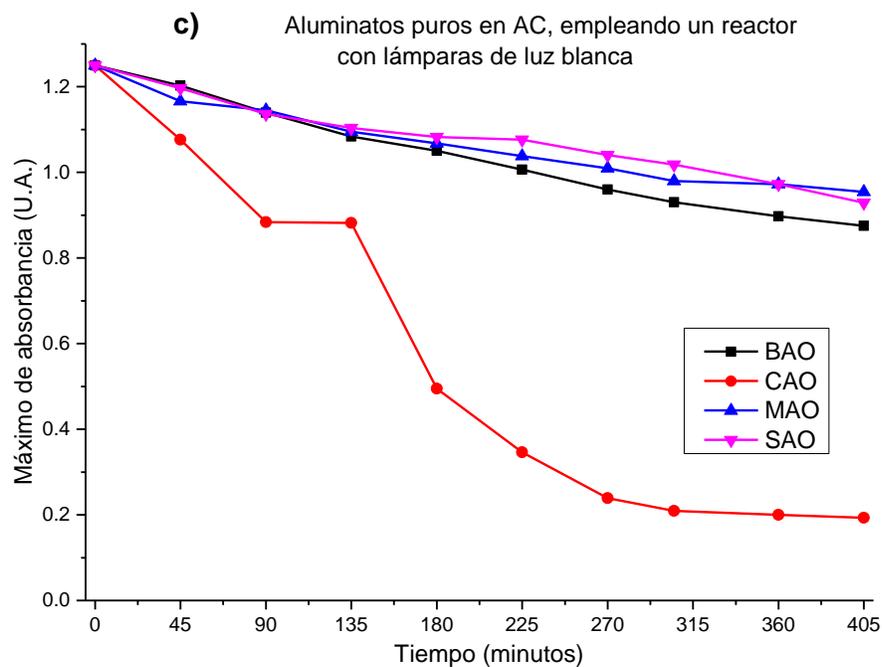


Figura 3.29. Evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos utilizando, a) aluminatos puros en AA, b) aluminatos dopados en AA, c) aluminatos puros en AC, d) aluminatos dopados en AC.

En los puntos de la evolución de la concentración de azul de metileno a diferentes tiempos en los que no se observa un cambio en la absorbancia entre un máximo y otro, se puede deber a un error experimental. En el caso en el que se emplea el simulador solar, se puede deber a que alguno de los eppendorfs no contenía la misma cantidad de catalizador respecto a los demás. En el caso en el que se emplea un reactor con lámparas de luz acuario o de luz blanca, se puede deber a que no se agitó bien la solución con el catalizador entre la toma de una muestra y otra.

Para el caso de las remociones empleando el simulador solar se obtuvo que los materiales de CAO son los que remueven en menor tiempo el colorante azul de metileno, con un tiempo de 45 minutos. Por lo contrario, los materiales de MAO son los que tardan más en remover, con un tiempo de 240 minutos.

Para el caso de las remociones de colorante azul de metileno empleando un reactor con lámparas de luz acuario, a todos los materiales se les dio el mismo tiempo de degradación (405 minutos), obteniendo que el único material que remueve el colorante azul de metileno es CAO.

Para el caso de las remociones de colorante azul de metileno empleando un reactor con lámparas de luz blanca, sucedió lo mismo que en el caso anterior, el material de CAO es el único que remueve el colorante azul de metileno.

El material que presenta menor remoción, empleando un reactor con lámparas de luz acuario, así como de luz blanca, es el MAO, que en la mayoría de los casos es en el que no se ve una disminución en los máximos de absorbancia del colorante azul de metileno, correspondiente al pico en 660 nm.

Con estos resultados, se llega a la conclusión de que el material que remueve mejor el colorante azul de metileno, es el grupo de CAO, y el material que no es apto para la remoción del colorante, es el grupo de MAO. Esto coincide con las Figuras del posicionamiento del band gap de los materiales, en las que se observa que CAO es un excelente material para la disociación de agua y MAO no es un buen material para la disociación.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron materiales de BAO, CAO, MAO y SAO, puros y dopados, en AA y AC, para observar su eficiencia en la evolución de Hidrógeno y degradación del colorante azul de metileno en soluciones acuosas.

Mediante la caracterización de Difracción de Rayos X se obtuvo la fase cristalina de cada material; Hexagonal, Ortorrómbica, Cúbica y Ortorrómbica para BAO, CAO, MAO y SAO, respectivamente. Así como el tamaño de cristal de cuerdo a la Ecuación de Scherrer; se obtuvo que el material con mayor tamaño de cristalito es SAO puro en AA y el de menor tamaño es MAO puro en AC.

Se midió el área superficial de cada material; obteniendo que el grupo de MAO es el que presenta mayores áreas superficiales y CAO dopado en AC el que presenta menor área superficial. La relación de combustible-oxidante en el proceso de combustión, es uno de los parámetros más importante en la determinación de propiedades como el área superficial y el tamaño de cristalitos.

A partir de los espectros de absorbancia, se estimó los valores del band gap de los materiales mediante el método de Tauc. Una vez estimados los valores de band gap y obtenidos los valores aproximados de la banda de conducción de los materiales, se obtuvo el valor aproximado de la banda de valencia y de esta forma, el posicionamiento del band gap. Con lo que se observó que el material de CAO es un excelente material para la disociación de agua y MAO no es un buen material para la disociación.

Se realizaron las mediciones de emisión y excitación a todos los materiales, pero en el caso de CAO y MAO no se logró observar emisión. Lo que significa que estos materiales solo absorben.

Se midió la evolución de Hidrógeno de cada material, se obtuvo una mayor evolución de Hidrógeno en el MAO puro en AC y una menor evolución de Hidrógeno en el CAO dopado en AA. Por lo que, el grupo con mayor evolución de Hidrógeno es MAO y el grupo con menor evolución es CAO. En todos los casos a excepción del MAO en AA, los materiales puros tanto

en AA como en AC, presentan una mayor evolución de Hidrógeno respecto a los materiales dopados en ambas atmósferas. En conclusión, los materiales sintetizados presentan una evolución de Hidrógeno mayor a las reportadas en la literatura. Esto tomando en cuenta las mismas características del material y condiciones de excitación.

Se realizaron remociones del colorante azul de metileno en soluciones acuosas, empleando una solución de azul de metileno al 0.05 mM y 0.6 mg de polvo por cada ml de solución. Empleando un simulador solar y un reactor de lámparas de luz acuario y luz blanca. Para el primero, se obtuvo que los materiales de CAO son los que remueven en menor tiempo el colorante azul de metileno, con un tiempo de 45 minutos y los materiales de MAO son los que tardan más en remover, con un tiempo de 240 minutos. Con un reactor con lámparas de luz acuario y de luz blanca, se obtuvo que el único material que remueve el colorante azul de metileno es CAO.

Estos resultados dan indicios de que se está dando una posible degradación del colorante azul de metileno, debido a que en las curvas de absorbancia de las soluciones de azul de metileno con remoción a diferentes tiempos, se observa que en los últimos tiempos conforme va removiendo, las curvas van cambiando. Lo que podría significar un cambio en la molécula del azul de metileno. Como trabajo a futuro, se podría estudiar esta parte más a fondo mediante una técnica especializada.

En conclusión, el material que remueve mejor el colorante azul de metileno, es el grupo de CAO, y el material que no es apto para la remoción del colorante, es el grupo de MAO. Esto coincide con el posicionamiento del band gap de los materiales, en las que se observó que CAO es un excelente material para la disociación de agua y MAO no es un buen material para la disociación.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vagia, E., & Lemonidou, A. (2008). *Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts*. *Applied Catalysis A: General* (351), 111-121.
- [2] Dhanalaxmi, K., Yadav, R., Kundu, S., Mahipal Reddy, B., Amoli, V., Kumar Sinha, A., & Mondal, J. (2016). *MnFe₂O₄ Nanocrystals Wrapped in a Porous Organic Polymer: A Designed Architecture for Water-Splitting Photocatalysis*. *Chemistry A European Journal Communication* (22), 15639-15644.
- [3] Gómez-Solís, C., Peralta-Arriaga, S., Torres-Martínez, L., Juárez-Ramírez, I., & Díaz-Torres, L. (2016). *Photocatalytic activity of MAI₂O₄ (M = Mg, Sr and Ba) for hydrogen production*. *ELSEVIER*, 1-8.
- [4] Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E., & Santamaría Arango, J. (2004). *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. *Revista Lasallista de investigación*, 1(1), 83-92.
- [5] Bhavya, C., Yogendra, K., & Mahadevan, K. M. (2015). *Synthesis of Calcium Aluminate Nanoparticle and Its Application to Photocatalytic Degradation of Coralene Navy Blue 3G and Coralene Violet 3R*. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 5(1), 28-33.
- [6] García, C., Díaz-Torres, L., Oliva, J., Romero, M., & Hirata, G. (2015). *Effect of Eu³⁺ concentration on the photocatalytic activity of LaSr₂AlO₅ powders*. *Inorganic Chemistry Communications* (59), 63-67.
- [7] García, G. (2002). *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente*. Obtenido de <http://www1.ceit.es/asignaturas/ecologia/Hipertexto/00General/IndiceGral.html>

- [8] Armendáriz, S., Porta Gándara, M., Foster, R., Koutsoukos, P., & Bautista, R. (2005). *Estudio de la precipitación de carbonato de calcio en un destilador solar experimental (Vol. 21)*. UAM, México: Revista Internacional de contaminación ambiental.
- [9] European Environment Agency. (2009). *Water Resources across Europe - confronting water scarcity and drought*. Report No.2, EEA.
- [10] Jiménez Cisneros, B. E. (2001). *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada (Primera ed.)*. (U. FEMESCA, Ed.) Limusa Noriega Editores.
- [11] Mariñelarena, A. (2006). *Manual de autoconstrucción de sistemas de tratamiento de aguas residuales domiciliarias*. ILPLA.
- [12] Menéndez Ruiz, A. (2008). *Decoloración de aguas contaminadas por colorantes mediante la aplicación de la tecnología de oxidación avanzada basada en la combinación de radiación ultravioleta y peróxido de hidrógeno*. Forum de sostenibilidad, 2, 101-109.
- [13] Garcés Giraldo, L., & Rodríguez Restrepo, A. (2004). *Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ para aguas coloreadas*. Revista Lasallista de investigación, 1(2), 54-60.
- [14] Bushra, I., Syed Tajammul, H., & Sohaib, A. (2013). *Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies*. Chemical Engineering Journal (219), 395-402.
- [15] Bautista Suárez, L. (2011). *Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas: TESIS.
- [16] Yu, J., Qi, L., & Jaroniec, M. (2010). *Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets*. J. Phys. Chem. C. (114), 13118-13125.
- [17] Esswein, A., & Nocera, D. (2007). *Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis*. Chem. Rev. (107), 4022-4047.

- [18] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature* (238), 37-38.
- [19] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J., . . . Antonietti, M. (2008). *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light*. *Nature materials*, 8, 76-80.
- [20] Xing, C., Zhang, Y., Yan, W., & Guo, L. (2006). *Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Zn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting*. *International Journal of Hydrogen Energy* (31), 2018-2024.
- [21] Yang, H., Guo, L., Yan, W., & Liu, H. (2006). *A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production*. *Journal of Power Sources* (159), 1305-1309.
- [22] Garcés Giraldo, L., & Peñuela Mesa, G. (2005). *Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas*. *Revista Lasallista de investigación*, 2(2), 21-25.
- [23] García, C., Oliva, J., & Díaz-Torres, L. (2015). *Photocatalytic Activity of LaSr₂AlO₅:Eu Ceramic Powders*. *Photochemistry and Photobiology* (91), 505-509.
- [24] Li, H., Yin, S., Wang, Y., Sekino, T., Lee, S., & Sato, T. (2013). *Green phosphorescence-assisted degradation of rhodamine B dyes by Ag₃PO₄*. *J. Mater. Chem. A*, (1), 1123-1126.
- [25] Álvarez Casillas, C., García, C., Guzman, M., & Díaz-Torres, L. (2014). *Optical and Photocatalytic studies of long persistent Bi co-doped Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu,Dy*. *Latin America Optics and Photonics Conference*, 1-3.
- [26] García, C., Diaz-Torres, L., Salas, P., Guzman, M., & Angeles-Chavez, C. (2015). *Photoluminescent and photocatalytic properties of bismuth doped strontium aluminates blended with titanium dioxide*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 1369-8001.

- [27] McFarland, E., & Metiu, H. (2013). *Catalysis by Doped Oxides*. American Chemical Society, 4391-4427.
- [28] Yerpude, A., & Dhoble, S. (2012). *Combustion synthesis of blue-emitting submicron CaAl₄O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ persistence phosphor*. The Journal of Biological and Chemical Luminescence (27), 450-454.
- [29] Madhusudhana, N., Yogendra, K., & Mahadevan, K. (2012). *Photocatalytic Degradation of Violet GL2B Azo dye by using Calcium Aluminate Nanoparticle in presence of Solar light*. Research Journal of Chemical Sciences, 2(5), 72-77.
- [30] Rezende, M., Valerio, M., & Jackson, R. (2015). *Study of Eu³⁺ to Eu²⁺ reduction in BaAl₂O₄:Eu prepared in different gas atmospheres*. Materials Research Bulletin (61), 348-351.
- [31] Swart, H., Terblans, J., Ntwaeaborwa, O., Kroon, R., & Mothudi, B. (2012). *PL and CL degradation and characteristics of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors*. Physica B (407), 1664-1667.
- [32] Nassar, M., Ahmed, I., & Samir, I. (2014). *A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (131), 329-334.
- [33] Talebi, R., Khademolhoseini, S., & Rahnamaeiyan, S. (2016). *Preparation and characterization of the magnesium aluminate nanoparticles via a green approach and its photocatalyst application*. J Mater Sci: Mater Electron (27), 1427-1432.
- [34] Abe, R. (2010). *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews (11), 179-209.
- [35] Scaife, D. (1980). *Oxide demiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy*. Solar Energy, 25, 41-54.

- [36] Kopp Alves, A., & et al. (2013). *Combustion Synthesis*. En A. Kopp Alves, & e. al., *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials (págs. 11-20)*. Springer.
- [37] Mimani, T., & Patil, K. (2001). *Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites*. Mater. Phys. Mech. (4), 134-137.
- [38] Aruna, S., & Mukasyan, A. (2008). *Combustion synthesis and nanomaterials*. Current Opinion in Solid State and Materials Science (12), 44-50.
- [39] Moore, J., & Feng, H. (1995). *Combustion synthesis of advanced materials: part I. Reaction parameters*. En *Combustion synthesis of advanced materials (Vol. 39, págs. 243-273)*. Colorado, U.S.A.: Pergamon.
- [40] Patil, K., Aruna, S., & Mimani, T. (2002). *Combustion synthesis: an update*. Current Opinion in Solid State & Materials Science (6), 507-512.
- [41] Zhao, J., & Sun, F. (2011). *Blue-green BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation*. Journal of rare earths, 29(4), 326-329.
- [42] Ianos, R., Lazau, R., & Boruntea, R. (2015). *Solution combustion synthesis of bluish-green BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors*. Ceramics International (41), 3186-3190.
- [43] Pacurariu, C., Lazau, I., Ecsedi, Z., Lazau, R., Barvinschi, P., & Marginean, G. (2007). *New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel*. Journal of the European Ceramic Society (27), 707-710.
- [44] Kshatri, D., & Khare, A. (2014). *Comparative study of optical and structural properties of micro- and nanocrystalline SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors*. Journal of Luminescence (155), 257-268.
- [45] Nowak, M., Kauch, B., & Szperlich, P. (2009). *Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy*. Review of scientific instruments (80), 1-3.

- [46] Joshi, G., Saxena, N., Mangal, R., Mishra, A., & Sharma, T. (2003). *Band gap determination of Ni-Zn ferrites*. Bull. Mater. Sci., 26(4), 387-389.
- [47] *Escrivá Cerdán, C. (2013). Caracterización de la pasividad del acero inoxidable UNS N08031 en ácido fosfóricocontaminado mediante técnicas electroquímicas*. Universidad Politécnica de Valencia, Programa de doctorado en ingeniería y producción industrial, Valencia.
- [48] *Pena, D. (2010). Influencia de los agentes de sacrificio en la producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua con Pt/TiO₂*. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológica, Móstoles.
- [49] *Bedoya, A., Castrillón, J., Ramírez, J., Vázquez, J., & Zabala, M. (2008). Producción biológica de Hidrógeno: una aproximación al estado del arte*. Dyna (154), 137-157.