

Estudio Fotoquímico y Electroquímico de los Procesos de Transferencia de Carga en Nanopartículas Núcleo Coraza SnO₂ -TiO₂ en la Oxidación Fotocatalítica de Naranja de Metilo

Andrea del Pilar Zárate Osuna

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Metalúrgica

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Mónica Judith Mendoza Castro

Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2019

A Dios, a mi mamá y a mi familia por ser la base sobre la cual se edifican mis sueños

Agradecimientos

Cuando estás a punto de culminar una etapa, de cumplir una de tus metas, de sentir que se acerca el momento de una satisfacción cumplida, volteas a mirar atrás y te das cuenta de que en cada uno de los pasos dados y de las situaciones superadas hubo una o varias personas que no solo han sido testigo de tu camino, sino que han sido medios de constante aprendizaje, puertas de nuevas oportunidades, elementos de apoyo, palabras de aliento y corazones que reconfortan en cada momento en los que he dado lugar a mi vida. Mi entera gratitud a cada una de ellas.

A Dios, gracias por permitirme lograr cada una de mis metas cumplidas, gracias por cada una de las personas conocidas y sobre todo gracias por cada uno de los traspies superados y errores aprendidos. Gracias por caminar de la mano conmigo.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por ser mi segundo hogar, por permitir mi formación intelectual, como persona y prepararme como profesional ante la sociedad.

Al Profesor Dr. Ángel M. Meléndez por su paciencia, tiempo y dedicación durante este proyecto, por su apoyo, por acogerme como una integrante en su equipo de investigadores.

A Monica Judith Mendoza, mi codirectora por su completo apoyo, por ser una mujer inspiradora y alegre en cada situación adversa.

Al Dr. David Ramírez Ortega, investigador del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la Universidad Autónoma de México por las mediciones de microscopia electrónica de transmisión.

A la familia del 304, el Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica en Materiales y Nanociencias, por su acogida y buenos momentos vividos.

A la Decanatura de la Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas por incentivar la investigación y contribuir a fortalecer la formación de estudiantes de pregrado. Gracias por permitirme formar parte del semillero de investigación en “Agua, valorización de residuos no metálicos y medio ambiente” del grupo GIMBA.

A mi mamá, Candy Osuna por ser una mujer fuerte, por enseñarme que todo lo puedo, por su guía y su apoyo incondicionales; a mi mamita Lilia, y cada uno de los miembros de mi familia, que me han seguido cada paso, apoyándome y dándome las fuerzas necesarias para continuar cada día.

A cada uno de mis amigos, Karen y Tatiana Carrillo, Armando Solórzano, Juan José, Deivis, Lina Quintero, Carlos Durán, Alejandra Gómez, Angie Daniela, y especialmente a Leyner Useda por ser el mejor de los amigos y su apoyo incondicional, Sergio L. Gonzáles por su influencia y motivación, a Wendy García y Yennifer Plata por su apoyo y amistad.

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco Referencial.....	16
2.1 La fotocatalisis y el dióxido de titanio	17
2.2 Método sol-gel	17
2.3 Evaluación electroquímica de fotocatalizadores.....	18
2.4 Caracterización de nanopartículas con electrodos de pasta de carbono	18
3. Procedimiento Experimental.....	19
3.1 Síntesis de nanopartículas núcleo@coraza.	19
3.2 Caracterización de las nanopartículas	20
3.3 Preparación de electrodos de pasta de carbono.....	21
3.4 Medidas electroquímicas	21
4. Resultados	22

4.1 Caracterización de las nanopartículas núcleo–coraza.....	22
4.2 Caracterización electroquímica de los materiales tipo núcleo-coraza	24
4.2.1 Caracterización los procesos de transferencia de carga.....	26
5. Conclusiones.....	32
6. Recomendaciones	33
Referencias Bibliográficas	34

Lista de Tablas**Pág.**

Tabla 1. Etiquetas y tamaño del cristalito calculados para los óxidos compuestos sintetizados.. 23

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Difractogramas de rayos X representativos de a) óxido de estaño y los óxidos compuestos b) 1ST y c) 6ST.....	22
Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión representativas del compuesto 6ST obtenidas a diferentes aumentos.	24
Figura 3. Voltamperogramas cíclicos ($v=0.05\text{Vs}^{-1}$) característicos de a) partículas de TiO ₂ dispersas en pasta de carbono y b) un CPE sin modificar. Electrolito soporte: 0.1M KCl a pH 3.	25
Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($v=0.050\text{Vs}^{-1}$) obtenidos en KCl 0.1M a pH 3 para las nanopartículas de a) TiO ₂ , b) 1ST c) 6ST y d) 12ST.....	26
Figura 5. Voltamperograma cíclicos ($v=0.05\text{Vs}^{-1}$) obtenidos sobre las nanopartículas a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST en una solución 0.1M de HClO ₄ y 5 ppm de naranja de metilo.	27
Figura 6. Diagrama de Nyquist obtenidos bajo iluminación de los óxidos compuestos: a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST. Solución electrolítica: 5ppm de naranja de metilo y 0.1M de HClO ₄	28
Figura 7. Comportamiento del potencial de circuito abierto en la oscuridad (off) y bajo iluminación (on) para las nanopartículas a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST. Solución 5ppm de naranja de metilo y 0.1M de HClO ₄	29
Figura 8. Degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de 40 ppm de 4-clorofenol sobre los compuestos núcleo-coraza ZnO-TiO ₂ (ZT) con distintos porcentajes en mol de ZnO: 1% (ZT-1),	

3% (ZT-3), 6% (ZT-6), 12% (ZT-12) y 20% (ZT-20). Condiciones experimentales: tiempo: 3 h, iluminación: UV (lámpara de Hg). Adaptado de la referencia [5]. 31

Resumen

Título: Estudio fotoquímico y electroquímico de los procesos de transferencia de carga en nanopartículas núcleo coraza SnO₂-TiO₂ en la oxidación fotocatalítica de naranja de metilo*

Autor: Zárate Osuna, Andrea del Pilar**

Palabras Clave: Electroquímica de semiconductores, electrodo de pasta de carbono, fotocatalisis heterogénea, sol-gel, dióxido de titanio, nanopartícula

Descripción

El naranja de metilo es una sustancia recalcitrante que contamina el agua debido a las descargas de aguas residuales generadas por la industria textil. La oxidación fotocatalítica de este colorante representa una alternativa para tratar los efluentes hídricos contaminados. Con la perspectiva de seleccionar fotocatalizadores es necesario contar con un método que permita determinar cuál es el más eficiente en términos de actividad catalítica, la cual está directamente relacionada con la transferencia de carga. Por tanto, en este trabajo se sintetizaron nanopartículas tipo núcleo-coraza de SnO₂-TiO₂ con 1%, 6% y 12% de SnO₂, los cuales se nombran aquí como 1ST, 6ST y 12ST. Los óxidos compuestos fueron “dispersados” en una matriz de grafito para formar un electrodo de pasta de carbono, que es una matriz apropiada para caracterizar estos materiales en una condición similar a como son se usan como fotocatalizadores. Los materiales fueron caracterizados por voltamperometría cíclica, potencial de circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las observaciones por microscopía de transmisión muestran que se obtuvieron nanopartículas de SnO₂ (fase casiterita) rodeadas de TiO₂ (fase anatasa). El óxido compuesto con 6% de SnO₂ presenta la menor resistencia a la transferencia de carga y menor recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

* Proyecto de grado Modalidad de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, Codirectora: Quím. Mónica J. Mendoza Castro

Abstract

Título: Photochemical and electrochemical study of the charge transfer processes in core-shell SnO₂-TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic oxidation of methyl orange*

Autor: Zárate Osuna, Andrea del Pilar**

Palabras Clave: Semiconductor electrochemistry, carbon paste electrode, heterogeneous photocatalysis, sol-gel, titanium dioxide, nanoparticle

Description

Methyl orange is a recalcitrant substance that contaminates water due to wastewater discharges generated by the textile industry. The photocatalytic oxidation of this dye represents an alternative to treat contaminated water effluents. In order to probe the photocatalytic activity of a set of photocatalysts, it is necessary to have a method that allows determining that with the highest performance, which is directly related to the charge transfer process. Hence, in this work, SnO₂-TiO₂ core-shell nanoparticles were synthesized with distinct load of SnO₂ to be 1%, 6% and 12%, hereafter named as 1ST, 6ST and 12ST. The composite oxides were "dispersed" in a graphite matrix to form a carbon paste electrode, which is an appropriate matrix for characterizing these materials in a similar condition as they are used as photocatalysts. The materials were characterized by cyclic voltammetry, open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy. The examination by transmission electron microscopy show that SnO₂ nanoparticles (cassiterite phase) were embedded in TiO₂ (anatase phase). The 6ST composite oxide has the lowest resistance to charge-transfer and low recombination of the photogenerated electron-hole pairs.

* Degree research project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes, Codirectora: Chemist Mónica J. Mendoza Castro

Introducción

El uso indiscriminado del agua por la industria textil ha llevado a la contaminación de distintas fuentes hídricas, por lo que se han buscado distintas alternativas para descontaminar el agua y hacerla apta para el consumo humano. Los colorantes textiles son uno de los contaminantes que no pueden ser eliminados naturalmente, además de presentar uno de los mayores riesgos, ya que aun en cantidades traza impiden el paso de la luz solar. Una alternativa para degradar colorantes en agua es la fotocatalisis, que emplea la radiación solar para generar especies altamente oxidantes (huecos o radicales hidroxilo), sobre la superficie de un material semiconductor, capaces de descomponer las moléculas de colorante en especies químicas inocuas. Generalmente, las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) y el naranja de metilo son empleados para evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes, la cual se mide por la decoloración de la solución en el tiempo.

Considerando que actualmente se investigan numerosos fotocatalizadores basados en TiO₂, y que se requieren de considerables volúmenes del colorante para realizar la evaluación de la actividad fotocatalítica de un material, aquí se propone una alternativa para evaluar la actividad fotocatalítica de una serie de materiales a base de TiO₂, a través de la medición de los procesos de transferencia de carga en la interfase electrodo/solución usando electrodos de pasta de carbono. La ventaja adicional de usar estos electrodos es que solo se requieren de algunos miligramos del fotocatalizador para realizar las mediciones. Debido a que la naturaleza de los procesos fotocatalíticos es de tipo redox, en este trabajo se propone el uso de un método fotoquímico y otro electroquímico para evaluar los procesos de transferencia de carga, sobre nanoparticulados núcleo coraza SnO₂ -TiO₂.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinar con medidas fotoquímicas o electroquímicas cómo afecta la proporción SnO₂/TiO₂ en los procesos de transferencia de carga heterogéneos durante la foto oxidación de naranja de metilo.

1.2 Objetivos Específicos

Preparar nanomateriales compuestos SnO₂/TiO₂ en distintas relaciones molares de tal manera que el SnO₂ se encuentre embebido en TiO₂.

Determinar foto o electroquímicamente la relación SnO₂/TiO₂ que genere la mayor oxidación de naranja de metilo bajo iluminación UV.

Validar con información de la literatura los resultados fotoquímicos o electroquímicos obtenidos.

2. Marco Referencial

Según las Organización de Naciones Unidas [1], la demanda de agua se ha incrementado seis veces en los últimos 100 años, incrementándose esta 1% por año. A pesar de ser un recurso necesario para la salud y fundamental para el diario vivir del ser humano, en la última década se ha informado que 8400 millones de personas no tiene acceso a fuentes de agua potable y otros 2500 millones no tienen servicios de saneamiento básico.

En respuesta a cifras tan preocupantes y que van en constante ascenso conforme crece la población mundial ha surgido el derecho al agua [2], que, aunque no ha sido reconocido como derecho fundamental del ser humano por los organismos internacionales, si se obliga a los estados a proporcionar el agua potable necesaria para que se cumplan otros derechos fundamentales como la salud y una vivienda digna. Así, entes internacionales como la Subcomisión de Promoción y Protección de los Derechos Humanos en 2006, y en reuniones como la Primera Cumbre América del Sur-África en el mismo año, entre otros, han reconocido el derecho al agua y han ejercido su compromiso en pro de disminuir las cifras alarmantes [3].

Por tanto, actualmente existe una fuerte investigación dirigida a encontrar alternativas para eliminar los contaminantes presentes en agua con la finalidad de hacer potable al agua. Debido a que entre los contaminantes del agua hay sustancias recalcitrantes como, por ejemplo, los fármacos y colorantes, los procesos de oxidación avanzado han cobrado relevancia [4].

2.1 La fotocatalisis y el dióxido de titanio

Uno de los procesos de oxidación avanzada más comunes es la fotocatalisis heterogénea, que consiste en generar pares electrón-hueco (e^-/h^+) al hacer incidir luz sobre un semiconductor [4]. En el caso del TiO₂, los huecos fotogenerados a su vez forman radicales hidroxilos (OH[•]) que tienen un potencial de oxidación capaz de oxidar moléculas orgánicas recalcitrantes. La fase anatasa del TiO₂ es uno de los semiconductores más estudiados debido a que se ha mostrado que tiene una mayor capacidad de separar los pares e^-/h^+ y, por tanto, su actividad fotocatalítica es mayor que la mayoría de los materiales hasta ahora estudiados [5]. No obstante, las fronteras de grano en las nanopartículas del TiO₂ aumentan la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados, por lo que se han dedicado muchos esfuerzos en las últimas décadas para mejorar su actividad fotocatalítica [6]. En particular, se ha mostrado que el uso de SnO₂ promueve la aparición de estados energéticos en la interfase, lo que permite una mejor separación de los pares electrón-hueco [7].

Desde hace varios años hay grandes esfuerzos dedicados a mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ modificándolo con diferentes semiconductores, tales como ZnO, WO₃ y SnO₂ para formar estructuras núcleo/coraza [8]. El método sol-gel permite sintetizar este tipo de estructuras de manera sencilla, con la ventaja de poder controlar las proporciones de los óxidos.

2.2 Método sol-gel

Esta vía de síntesis consiste en preparar una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol), la cual experimenta reacciones de hidrólisis y condensación [9]. A partir de este se obtiene

un gel, que es un sólido lleno de solvente, que al envejecer se encoje por la evaporación del solvente y agua residual. Generalmente el gel es calcinado para eliminar la materia orgánica residual y aumentar la cristalinidad del material [10].

2.3 Evaluación electroquímica de fotocatalizadores

Debido a la naturaleza redox de los procesos fotocatalíticos, los métodos fotoquímicos y electroquímicos ofrecen una manera de evaluar los procesos de transferencia de carga, por ejemplo, a través de medidas de potencial de circuito abierto (OCP) y medidas de espectroscopia de impedancia eléctrica, respectivamente. Las medidas de impedancia permiten evaluar la resistencia a la transferencia de carga al iluminar el fotocatalizador, empleando por ejemplo el diagrama de Nyquist [11].

2.4 Caracterización de nanopartículas con electrodos de pasta de carbono

Convencionalmente los fotocatalizadores son evaluados electroquímicamente depositando una película del fotocatalizador sobre un sustrato conductor, y recociéndolo para incrementar su adherencia al sustrato [12]. Debido a que el sustrato puede influir en el comportamiento fotoelectroquímico del semiconductor [13], esta manera de caracterizar los procesos de transferencia de carga podría llevar a interpretaciones erróneas. Además, debido a que la actividad fotocatalítica de los semiconductores es generalmente evaluada en suspensión, la manera más apropiada de evaluarlos es como partículas dispersas sin la influencia de un sustrato conductor. Por tanto, aquí se propone dispersar las partículas del fotocatalizador en una pasta de carbono,

formada por polvo de grafito grado espectroscópico y un aglomerante no conductor. Recientemente se propuso el uso de electrodos de pasta de carbono para evaluar la actividad fotocatalítica de un semiconductor; sin embargo, la manera de determinar dicha actividad es similar a la empleada convencionalmente [10]. Los electrodos de pasta carbono son ampliamente utilizados debido a su facilidad de modificación, renovación y miniaturización. Dichos electrodos consisten en la dispersión de grafito en polvo en un medio líquido inmiscible y no conductor [13], si en la pasta se dispersa una muestra de un fotocatalizador nanoparticulado, puede ser posible evaluar cualitativamente su actividad fotocatalítica a través de medidas de OCP, irradiando las partículas con una energía igual o más grande que su brecha de energía prohibida. Con esta medida también es posible conocer el tipo de semiconductividad, y en principio, de manera comparativa entre varios materiales sería posible determinar cualitativamente aquel con la mayor actividad fotocatalítica, a través de los cambios en el potencial entre las medidas de OCP en oscuridad y con irradiación. Por otra parte, es posible caracterizar al TiO₂ electroquímicamente en la oscuridad por voltamperometría cíclica [13].

3. Procedimiento Experimental

3.1 Síntesis de nanopartículas núcleo@coraza.

Se prepararon nanopartículas de SnO₂ por el método de precipitación controlada, disolviendo 0.10 mol de SnCl₄ en 500 mL de una solución 0.2 M de ácido cítrico con agitación constante. Posteriormente se agregó una solución de amoníaco al 37% gota a gota hasta alcanzar un pH de

9.0, la mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación. Transcurridas 24 h el sólido producido se separó por filtración y se secó a 100 °C en un horno. Para obtener las nanopartículas de SnO₂, se hizo un tratamiento térmico a 500 °C por 2 h a una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹.

La síntesis de la coraza de TiO₂ se hizo siguiendo una metodología ya informada en la literatura [8] con algunas modificaciones. Brevemente, se suspendieron 0.0017 mol de SnO₂ en 200 mL de soluciones 1:1, 1:2 y 1:4 de isopropóxido de titanio y alcohol isopropílico, con 30 min de agitación y 30 min en un baño de ultrasonido. Una solución 1:1 de alcohol isopropílico y agua desionizada se añadió a la mezcla hasta obtener una relación molar final entre el isopropóxido de titanio, alcohol isopropílico y agua desionizada de 1:8:4, mientras se mantenía una agitación vigorosa. La mezcla de reacción se dejó envejecer por 24 h, se secó a 70°C y se calcinó a 450°C durante 3 h para obtener el compuesto SnO₂@TiO₂ 1%. Para las nanopartículas con 6% y 12% de SnO₂ se emplearon 0.0107 y 0.0229 mol, respectivamente.

3.2 Caracterización de las nanopartículas

Las muestras de nanopartículas SnO₂-TiO₂ fueron caracterizadas por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las micrografías de las nanopartículas se obtuvieron con un equipo JEOL 2100F. Para las mediciones de difracción de rayos X, la muestra fue depositada mediante la técnica de llenado frontal en un porta muestras de polimetilmetacrilato. Los difractogramas se obtuvieron con un equipo D500 (Siemens) con geometría DaVinci de muestras policristalinas modo polvo. La radiación usada fue CuK α 1 $\lambda=0.15418$ nm.

3.3 Preparación de electrodos de pasta de carbono

Se elaboraron 5 diferentes electrodos de pasta de carbono, cuatro con las muestras de TiO₂, SnO₂-TiO₂ sintetizadas y uno de grafito. Para cada electrodo se prepararon 250 mg de mezcla de grafito grado espectroscópico (99.99955%), las muestras de los fotocatalizadores y aceite de silicón como aglomerante (C₇H₈OS). Se obtuvo una mezcla homogénea, en un mortero de ágata, de los componentes con una proporción en peso grafito:muestra:aceite de silicón de 50:35:15. La pasta obtenida se empacó en un recipiente cilíndrico de polietileno y el contacto eléctrico al potenciostato se estableció con un alambre de platino.

3.4 Medidas electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos con 50 mL de solución; las mediciones fueron realizadas en un potenciostato AUTOLAB PGSTAT/302N y el software NOVA 1.11. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando nitrógeno (grado 5.0) durante 20 min. Un electrodo de pasta de carbono modificado o sin modificar se utilizó como electrodo de trabajo; el contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995% de pureza) de 6.15 mm de diámetro y 152 mm de longitud, y la referencia fue un electrodo de Ag|AgCl|(3.0 M KCl) ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{SHE}} - 0.207 \text{ V vs SHE}$). Los fotocatalizadores se caracterizaron por voltamperometría cíclica en la oscuridad en una solución 0.1M KCl a pH a 3 (ajustado con HCl). Se inició el barrido de potencial en dirección negativa desde el potencial a circuito abierto (OCP), a una velocidad de barrido de 0.05 Vs⁻¹. Por otra parte, se realizaron medidas con iluminación en una solución de 5 ppm de naranja de metilo con 0.1 M de HClO₄. La

respuesta fotoquímica de los materiales sintetizados se caracterizó con medidas de potencial de circuito abierto bajo iluminación UV-Vis con una lámpara con emisión entre 350 y 800 nm. Con este mismo montaje experimental y bajo iluminación se realizaron medidas de impedancia electroquímica en modo potencioestático en un intervalo de frecuencias de 100000 a 0.1 Hz.

4. Resultados

4.1 Caracterización de las nanopartículas núcleo–coraza

Con la finalidad de caracterizar las nanopartículas sintetizadas de SnO₂, TiO₂ y SnO₂-TiO₂ con 1%, 6% y 12% de SnO₂, que de aquí en adelante se denominarán 1ST, 6ST y 12ST, se obtuvieron los difractogramas de los materiales sintetizados.

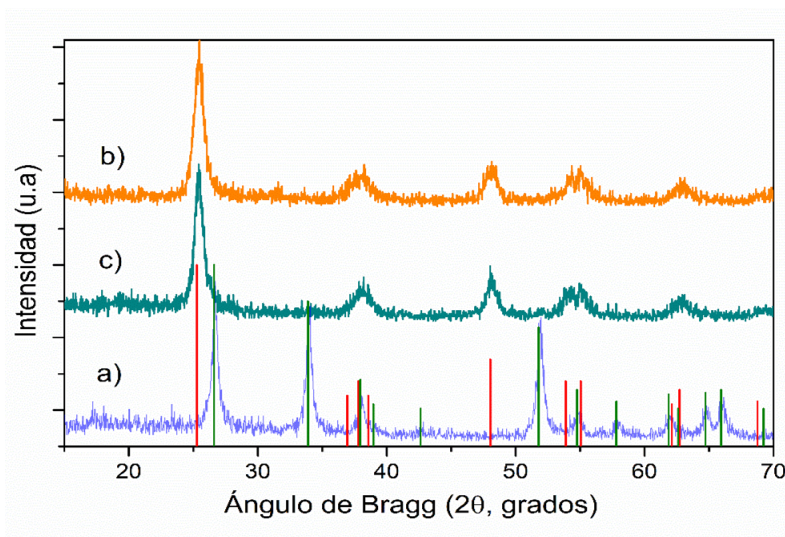


Figura 1. Difractogramas de rayos X representativos de a) óxido de estaño y los óxidos compuestos b) 1ST y c) 6ST. Las líneas de difracción color rojo corresponden al PDF 84-1286 de la fase anatasa del TiO₂ y las líneas verdes al PDF 21-1250 del SnO₂ en su fase casiterita.

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X comparados con las líneas de difracción de la base de datos ICDD. La Fig. 1a muestra el difractograma característico del SnO₂ obtenido para el material sintetizado como núcleo de las partículas núcleo-coraza, los picos finos indican la obtención de una fase cristalina. Así, se identificaron las fases anatasa del TiO₂ y la fase casiterita del SnO₂. Los picos de difracción presentan un ensanchamiento, que se asocia con los tamaños nanométricos de las partículas de los óxidos que se forman por el proceso sol-gel [9]. Los tamaños de cristalito de los compuestos sintetizados fueron determinados con base en el pico de difracción 101 del TiO₂ empleando la ecuación de Scherrer [14]. Los tamaños de partícula son de orden nanométrico en el intervalo de 8 a 14 nm.

Tabla 1.

Etiquetas y tamaño del cristalito calculados para los óxidos compuestos sintetizados.

Material	Tamaño de partícula /nm^a
TiO ₂	17.51
1ST	14.11
6ST	8.07
12TS	7.83

^a Determinaciones realizadas a partir de mediciones de DRX.

En la Fig. 2 se muestran las imágenes de TEM representativas de los óxidos compuestos, en las cuales se observan partículas de morfología globular. Las zonas brillantes corresponden a las partículas de SnO₂ (el Sn tiene un número atómico más grande que el Ti), las cuales se encuentran inmersas en las zonas opacas que corresponden al TiO₂.

4.2 Caracterización electroquímica de los materiales tipo núcleo-coraza

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) son una alternativa atractiva para evaluar el comportamiento electroquímico de las nanopartículas sintetizadas, ya que la homogeneidad de la pasta garantiza la reproducibilidad y repetitividad de las medidas.

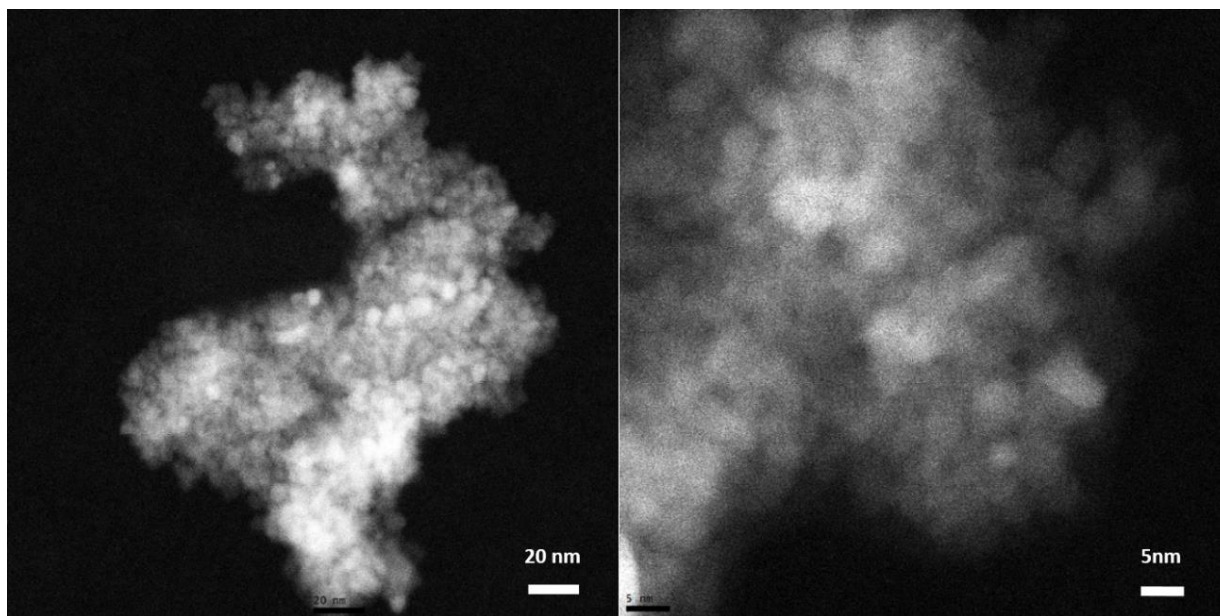


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión representativas del compuesto 6ST obtenidas a diferentes aumentos.

Además, su fácil renovación permite realizar un gran número de medidas empleando una cantidad pequeña de muestra; además, este tipo de electrodo tiene la ventaja de que las partículas deben encontrarse dispersas, similarmente a como estas se evalúan en un proceso de degradación fotocatalítica.

En la Fig. 3a se muestra el comportamiento electroquímico característico del TiO₂, cuando se inicia el barrido en dirección negativa se observa un aumento en la corriente en -0.3V que se debe a la acumulación de protones en la superficie del TiO₂, debido al llenado de estados electrónicos en su banda de conducción. Cuando se invierte el barrido potencial en dirección positiva se produce la desorción de protones de la superficie del TiO₂. El voltamperograma de la pasta de carbono sin TiO₂ muestra dos picos C1 y C2, que corresponden a la reducción de la pasta de carbono [15], debido a que la corriente de esta es menor que la respuesta del TiO₂, el comportamiento electroquímico de este material es claramente observado [5,16]

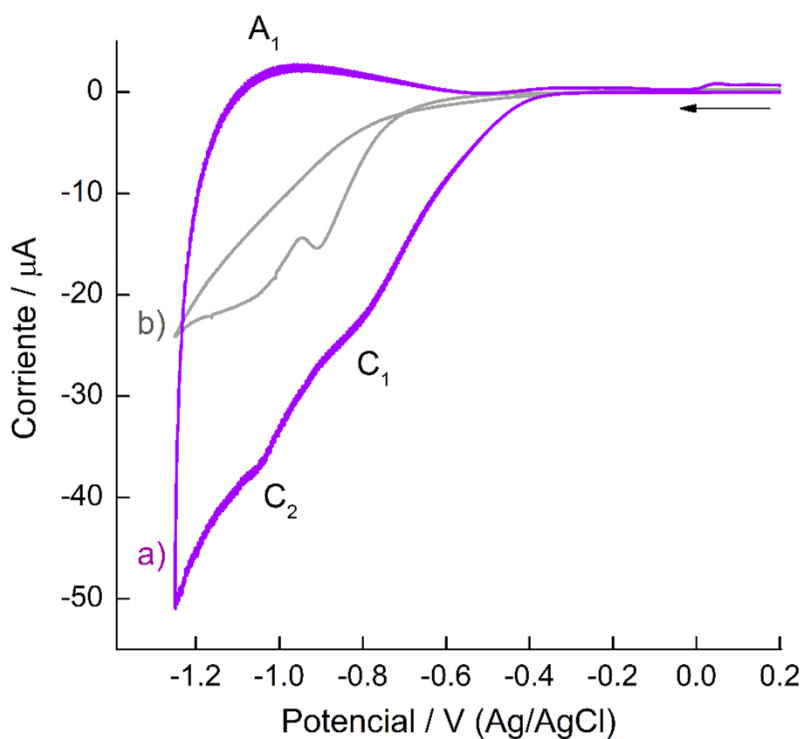


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos ($v=0.05\text{Vs}^{-1}$) característicos de a) partículas de TiO₂ dispersas en pasta de carbono y b) un CPE sin modificar. Electrolito soporte: 0.1M KCl a pH 3.

Una vez caracterizado el TiO₂ se determinó el comportamiento electroquímico de los compuestos 1ST, 6ST y 12ST. En la Fig. 4 se muestran los voltamperogramas de estos materiales, en lo que se observa que a medida que aumenta la proporción de SnO₂ predomina el comportamiento característico de la pasta de carbono sobre el TiO₂. Esto muestra que a pesar que el TiO₂ rodea a las nanopartículas de SnO₂, la interacción entre ambos óxidos modifica los estados electrónicos de la banda de conducción del TiO₂.

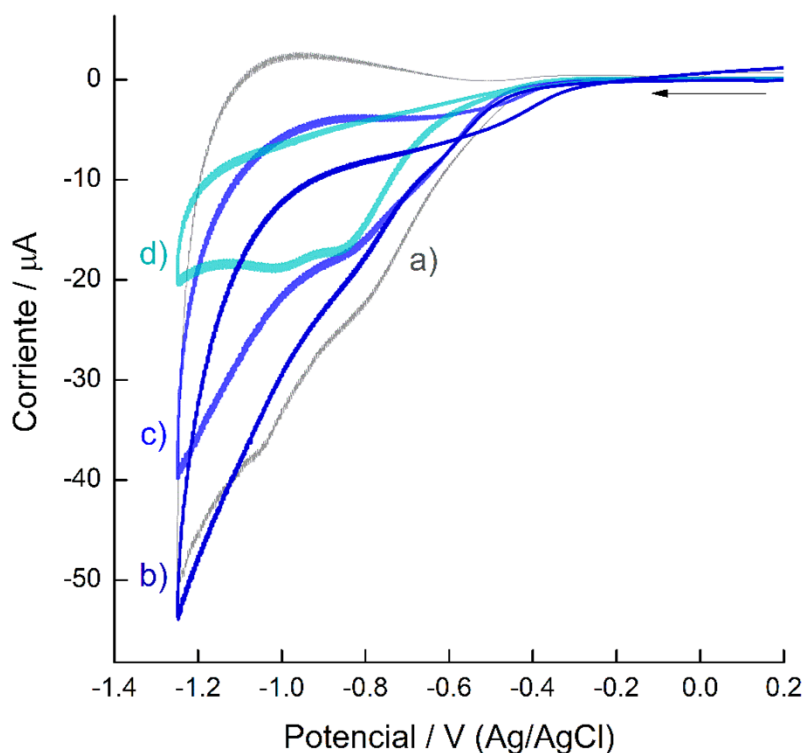


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos ($\nu=0.050\text{Vs}^{-1}$) obtenidos en KCl 0.1M a pH 3 para las nanopartículas de a) TiO₂, b) 1ST c) 6ST y d) 12ST.

4.2.1 Caracterización los procesos de transferencia de carga. Con la finalidad de determinar la capacidad para transferir carga sobre los distintos óxidos compuestos, se realizó una

caracterización voltamperométrica en dirección negativa, ya que debido a las propiedades recalcitrantes del naranja de metilo no es posible observar los procesos de oxidación debido a que primero ocurre la oxidación del agua. En la Fig. 5 se muestra un pico en -0.8 V, el cual corresponde a la reducción del naranja de metilo adsorbido en la superficie de las nanopartículas de los óxidos, que se encuentra asociado a la reducción del grupo azo del naranja de metilo [17]. La magnitud de la corriente de pico se incrementa en el siguiente orden: 6ST < 12ST < 1ST. Esto muestra que, aunque el SnO₂ se encuentra embebido en TiO₂ los distintos materiales tienen una distinta capacidad de adsorción, como ha sido mostrado previamente [16].

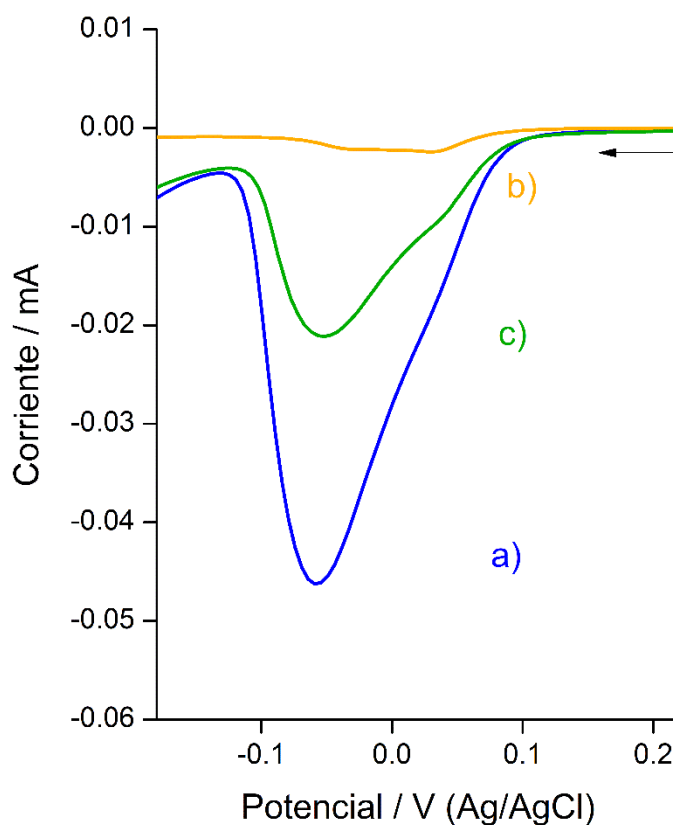


Figura 5. Voltamperograma cíclicos ($\nu=0.05\text{Vs}^{-1}$) obtenidos sobre las nanopartículas a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST en una solución 0.1M de HClO₄ y 5 ppm de naranja de metilo.

Por otra parte, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica sobre los óxidos compuestos en contacto con naranja de metilo y bajo iluminación ultravioleta. En la Fig. 6 se muestra el diagrama de Nyquist para los diferentes óxidos, donde se identifica que el material 6ST presenta la menor resistencia a la transferencia de carga, lo que indica que sobre este material sería posible oxidar una mayor cantidad de naranja de metilo y por tanto tendrá una mayor actividad fotocatalítica.

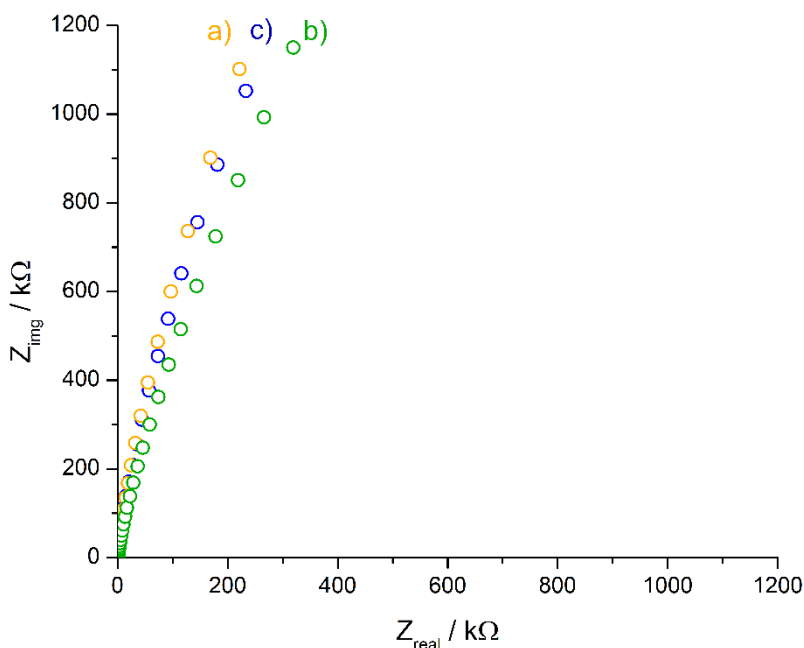


Figura 6. Diagrama de Nyquist obtenidos bajo iluminación de los óxidos compuestos: a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST. Solución electrolítica: 5ppm de naranja de metilo y 0.1M de HClO₄.

Este resultado tiene el orden inverso al encontrado por voltamperometría cíclica; sin embargo, los resultados de voltamperometría confirman los de impedancia ya que el compuesto 6ST presenta sobre su superficie una mayor resistencia a reducirse, pero esto sugiere que su capacidad para oxidar naranja de metilo es la contraria. Aunque sale de los propósitos de este trabajo demostrar

lo anterior, generalmente los semiconductores presentan esta propiedad, como ha sido previamente demostrado [18].

Con el propósito de mostrar si es posible determinar la capacidad de transferencia de carga con medidas fotoquímicas, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto bajo iluminación ultravioleta.

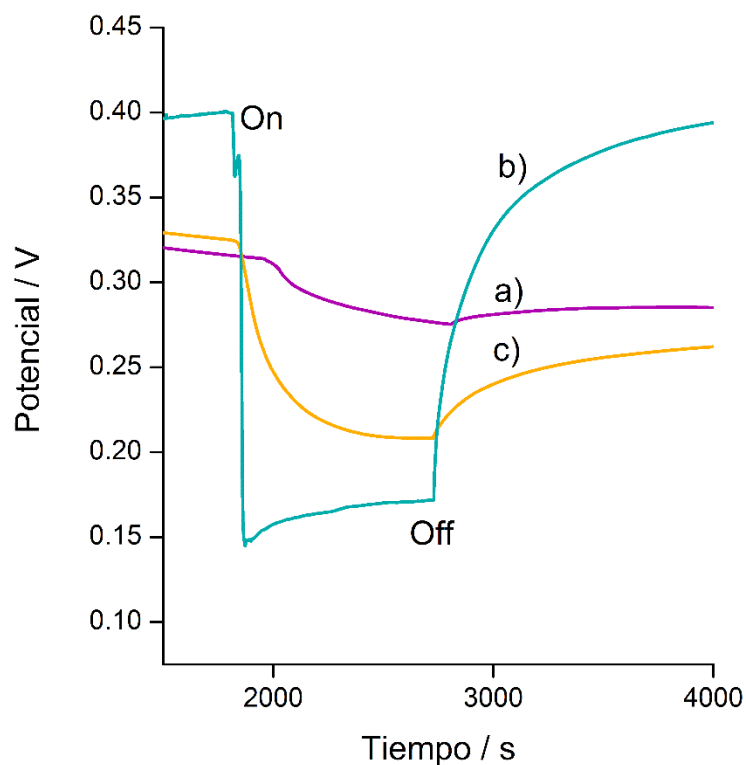


Figura 7. Comportamiento del potencial de circuito abierto en la oscuridad (off) y bajo iluminación (on) para las nanopartículas a) 1ST, b) 6ST y c) 12ST. Solución 5ppm de naranja de metilo y 0.1M de HClO₄.

En la Fig. 7 se muestra que, al irradiar los distintos óxidos, los fotocatalizadores 1ST y 12ST presenta una lenta respuesta ya que la disminución del fotopotencial sucede progresivamente,

mientras que para 6ST el cambio es abrupto. Además, para este último material el fotopotencial alcanza un estado estacionario en un menor tiempo comparado con los otros compuestos. Esto indica que el compuesto 6ST presenta comparativamente una baja recombinación de los pares electrón-hueco y una mayor separación de estos portadores de carga. Es importante resaltar que, al interrumpir la irradiación el óxido 6ST el potencial aumenta rápidamente, lo que muestra que hay menos estados electrónicos intrabanda, contrariamente a lo que ocurre con los compuestos 1ST y 12ST que el lento aumento del potencial indica el entrapamiento de los electrones [19]. Por tanto, la mayor transferencia de carga en 6ST en presencia de naranja de metilo facilita la acumulación de electrones en el semiconductor. Así, estos resultados confirman aquellos obtenidos por medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Estos resultados son confirmados al compararlos con los resultados obtenidos sobre nanopartículas núcleo-coraza ZnO-TiO₂ sintetizados por un método similar al aquí usado [5]. En la investigación mencionada se evaluaron una serie de fotocatalizadores en los cuales el ZnO se encontraba inmerso en nanopartículas de TiO₂, y el porcentaje en mol de ZnO fue 1%, 3%, 6%, 12% y 20%, encontrando que el compuesto con 6% de ZnO tuvo la mayor actividad fotocatalítica, como se muestra en la Fig. 8. Sorprendentemente, en el estudio aquí realizado se encontró que sobre las nanopartículas núcleo-coraza SnO₂-TiO₂ con 6% de SnO₂ presentan comparativamente la mayor transferencia de carga, medida a través de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica y medidas de fotopotencial de circuito abierto.

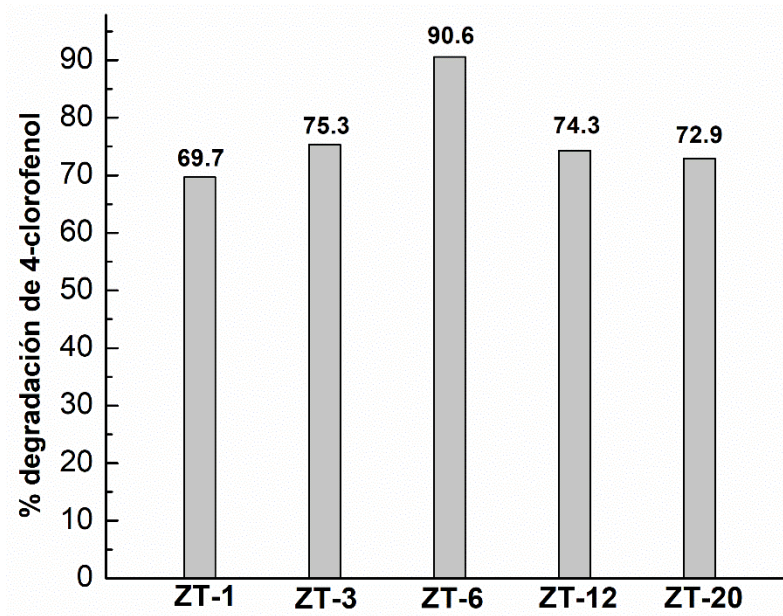


Figura 8. Degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de 40 ppm de 4-clorofenol sobre los compuestos núcleo-coraza ZnO-TiO₂ (ZT) con distintos porcentajes en mol de ZnO: 1% (ZT-1), 3% (ZT-3), 6% (ZT-6), 12% (ZT-12) y 20% (ZT-20). Condiciones experimentales: tiempo: 3 h, iluminación: UV (lámpara de Hg). Adaptado de la referencia [5].

En un estudio más reciente en el que se evaluaron nanopartículas núcleo-coraza SnO₂-TiO₂ [20] bajo condiciones de síntesis similares a las informadas aquí, sorprendentemente se encontraron resultados similares a los antes mencionados, en los que sorprendentemente se muestra que la actividad fotocatalítica sobre la degradación de 4-clorofenol es mayor para un compuesto tipo 6ST sobre otros de composición 1ST, 3ST, 12ST y ST20.

Lamentablemente, las mediciones de fotopotencial de circuito abierto de la referencia [20] no reflejan la actividad fotocatalítica de los óxidos compuestos ahí estudiados. Sin embargo, en este estudio las medidas fotoquímica (OCP) y electroquímica (EIS) presentadas aquí son consistentes entre ellas y reflejan la actividad fotocatalítica de materiales similares reportada en la literatura

[5,20], la cual incrementa en el mismo orden aquí determinado: 1ST < 12ST < 6ST. Posiblemente esto se deba a que la manera de estudiar las partículas que aquí se propone, usando electrodos de pasta de carbono, representa la manera en que es evaluada la actividad fotocatalítica de las nanopartículas dispersas en una suspensión conteniendo las moléculas del contaminante; sin embargo, son necesarios más estudios para confirmar esta hipótesis.

5. Conclusiones

Se prepararon nanopartículas compuestas de SnO₂ por el método sol-gel, sobre las cuales se depositaron nanopartículas de TiO₂, de tal manera que se obtuvieron sistemas núcleo-coraza SnO₂/TiO₂ con múltiples núcleos, en distintas relaciones molares de SnO₂: 1%, 6% y 12%.

Se determinó foto y electroquímicamente que de todos los óxidos compuestos SnO₂/TiO₂ estudiados, el fotocatalizador compuesto con 6% de SnO₂ se produjo la mayor oxidación de naranja de metilo bajo irradiación UV. Estos resultados son consistentes con los resultados informados en la literatura para fotocatalizadores similares a los aquí preparados, en los cuales se determinó el orden creciente de la actividad fotocatalítica es: 1ST < 12ST < 6ST.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar mediciones de degradación del naranja de metilo para confirmar los resultados encontrados.

Con la finalidad de aprovechar el hallazgo determinado por voltamperometría en la reducción de naranja de metilo, se propone profundizar en el estudio de los procesos de reducción del colorante y su posible uso en la degradación del colorante.

Se sugieren hacer estudios comparativos con medidas de OCP y EIS bajo iluminación dispersando al fotocatalizador en electrodos de pasta de carbono y depositando una pasta de las mismas partículas sobre una superficie conductora, con la finalidad de mostrar de manera definitiva si la manera de estudiar al fotocatalizador influye en su comportamiento.

Referencias Bibliográficas

- [1] Naciones Unidas. (2015). *Agua*. Recuperado de: <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/water/index.html>.
- [2] United Nations. Human Rights to Water and Sanitation. Switzerland: UN water Coordinating the UN's work on water and sanitation. Recuperado de: <http://www.unwater.org/water-facts/human-rights/>.
- [3] Naciones Unidas. *Decenio Internacional para la acción "El agua fuente de vida" 2005-2015*. Switzerland: UN water Coordinating the UN's work on water and sanitation. Recuperado de: http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/human_right_to_water.shtml.
- [4] Rakshit A, Meenakshi S.S, Surbhi B. y Suresh C.A. (2018) *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*. India: Academic Press.
- [5] Kazuya N. y Akira F. (2012) TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 12(3) 169-189.
- [6] Restrepo, G.M, Rios, L.A, Marin, J.M, Montoya, J.F. y Velásquez, J.A. (2008). Evaluación del tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales empleando energía solar. *DYNA*. 75(175). 145-153.
- [7] Tada H, Hattori A, Tokihisa Y, Imai K, Tohge N, y Ito S. (2000) A patterned-TiO₂/SnO₂ bilayer type photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*. 104 (19). 4587.
- [8] Ramírez D, Meléndez A.M, Acevedo P, González I. y Arroyo R. (2014) Semiconducting properties of ZnO/TiO₂ composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity, *Electrochim Acta*. 140, 541-549.

- [9] Laughlin B, Sarquis J.L, Jones V.L.y Cox J.A. Using Sol-Gel Chemistry to Synthesize a Material with Properties Suited for Chemical Sensing. (2000) *Journal of Chemical Education*. (77) 1-3.
- [10] Gualdrón-Reyes A.F, Meléndez A.M, González I, Lartundo-Rojas L, Niño-Gómez M.E. (2018). Effect of Metal Substrate on Photo(electro)catalytic Activity of B-Doped Graphene Modified TiO₂ Thin Films: Role of Iron Oxide Nanoparticles at Grain Boundaries of TiO₂. *J. Phys. Chem.* 122, 297–306.
- [11] Garcéz, Luis Fernando; Mejía E.A y Santamaria, J.J. (2001) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*. 1 (1), 83-92.
- [12] Bard, A. y Faulkner, L.A. 2a Edition (2001) p.819 *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Estados Unidos de América, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-04372-9.
- [13] Byzynski G, Vaz C., Ribeiro Cd y Remanz, Ive (2014). Insight into the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles through the electrochemical characterization of carbon paste electrodes. *Electrocatalysis*, (6) 92-101.
- [14] Kibasomba P.M, Simon D, Malik M, Chuan-Pu L, Rashad M.M, Rayan D.A Mwakikunga B.W. (2018). Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results in Physics*. (9) 628-635.
- [15] Florez M.A (2016) Desarrollo de un electrodo de pasta de carbono modificado con un mineral colombiano para su aplicación en la detección de cu(ii) en aguas contaminadas (Tesis de pregrado).

- [16] Corredor Y.T. y Bueno D.A. (2014). Estudio comparativo de la oxidación de cianuro catalizada por Cu(I) en función de la cantidad de ZnO en nanopartículas core/shell de ZnO@TiO₂. (Tesis de pregrado).
- [17] Momeni S. y Nematollahi D. (2017). New insights into the electrochemical behavior of acid orange 7: Convergent paired electrochemical synthesis of new aminonaphthol derivatives.. *Scientific Report*. (7) 41963.
- [18] Meléndez A.M, Arroyo R. y González I. (2010). On the Reactivity of Sulfosalts in Cyanide Aqueous Media: Structural, Bonding and Electronic Aspects. *ChemPhysChem*. (11) 2879–2886.
- [19] Kamat P.V. (2012). Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design. *J. Phys. Chem. Lett.* (3) 663–672.
- [20] Ramírez D, Acevedo P, Tzompntzi F, Gonzalez F, González I. y Arroyo R. (2016). Energetic states in SnO₂-TiO₂ structures and their impact on interfacial charge transfer process.. *J Mater Sci* (52) 260–275.