



UNIVERSIDAD
MICHOCANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO.

FACULTAD DE
INGENIERÍA QUÍMICA.



DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES
EMERGENTES EMPLEANDO
NANOFOTOCATALIZADORES A BASE DE GALIO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

LUIS ENRIQUE JUÁREZ MARTÍNEZ

ASESOR

DRA. MERCEDES GABRIELA TÉLLEZ ARIAS.

CO-ASESOR:

DR. MICHEL ALEJANDRO RIVERO CORONA.

MORELIA, MICHOACÁN. FEBRERO DEL 2022.

A MIS PADRES ROSA MARÍA Y SALOMÓN
A MIS HERMANOS NELLY, KANDY Y OLIVER
EN MEMORIA DE MI ABUELA

Agradecimientos

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular a la facultad de Ingeniería Química por brindarme las herramientas y conocimientos que enriquecieron mi formación académica.

A mis padres por brindarme su apoyo, consejos y recursos para alcanzar mi meta.

A mis hermanos por su apoyo incondicional en el transcurso de mi formación.

A la Dra. Mercedes Gabriela Téllez Arias por permitirnos trabajar en su laboratorio, por su confianza, apoyo, entrega, disposición, paciencia, aliento, consejos y su amistad.

Al Dr. Michel Alejandro Rivero Corona por su confianza, compromiso, recursos y medios, así como por la caracterización de los materiales mediante las técnicas de XRD y FT-IR.

A la Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros por formar parte en su proyecto de investigación: “Nano-fotocatalizadores a base de galio y sus derivados, Ga_2O_3 , activados con radiación solar para la remediación ambiental: Degradación de contaminantes emergentes presentes en el agua” de su estancia postdoctoral en el Posgrado de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. I1200/224/2021 MOD. ORD. /30/2021. Becas de Consolidación Conacyt.

Al Dr. Roberto Guerra por sus conocimientos y consejos que fueron un impulso en la iniciación de la licenciatura.

Al Dr. Jaime Espino Valencia por permitirnos trabajar en su laboratorio y por la realización de la caracterización mediante la técnica de TGA.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia de la Universidad Nacional Autónoma de México por el acceso a los equipos de caracterización por Difracción de Rayos X (XRD) y de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Al financiamiento parcial de esta investigación mediante el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM a través del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT IA 100621 “Uso de metal líquido para recolección y almacenamiento de energía”.

A mis amigos Laura, Dulce, Alejandra, Edith, Víctor, Carlos y Manuel por su apoyo y amistad durante todo el trayecto para alcanzar mi meta.

A mis compañeros y profesores que fueron parte de mi formación académica.

A Dios.

Resumen

En el presente trabajo se estudió la degradación fotocatalítica de un colorante modelo (Rodamina B) como contaminante emergente, empleando nanofotocatalizadores de Ga_2O_3 y Ga_2O_3 dopados con iones de Fe(III) . Este estudio se realizó bajo diferentes condiciones experimentales de pH (ácido, neutro y básico) y dos diferentes fuentes de iluminación (Visible y UVB). Los nanofotocatalizadores serán sintetizados a partir de nitrato de galio ($\text{Ga(NO}_3)_3$) vía precipitación con hidróxido de amonio (NH_4OH) asistida con baño ultrasónico durante 1 h a temperatura ambiente. Para los nanofotocatalizadores dopados se utilizó Nitrato de hierro ($\text{Fe(NO}_3)_3$). La caracterización de los materiales se realizó mediante análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FT-IR) permitieron obtener información sobre su morfología y estructura. La caracterización del proceso de degradación se llevó a cabo empleando espectrofotometría UV-Vis, a una longitud de onda característica de los grupos funcionales, monitoreando la degradación del grupo cromóforo característico del colorante.

El proceso de degradación se llevó a cabo en un reactor de tanque agitado en operación tipo batch dentro de una caja negra para evitar la incidencia de alguna radiación ajena al experimento, tomando muestras cada determinado tiempo (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min) durante el proceso de absorción y degradación del experimento.

Palabras clave: Contaminante emergente, óxido de galio, degradación, fotocátalisis, rodamina B.

Abstract

In this work, the photocatalytic degradation of a model dye (Rhodamine B) as an emerging pollutant was studied, using nanophotocatalysts of Ga_2O_3 and Ga_2O_3 doped with Fe(III) ions. This study was carried out under different experimental pH conditions (acid, neutral and basic) and two different light sources (visible and UVB). Nanophotocatalysts will be synthesized from gallium nitrate ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) via precipitation with ammonium hydroxide (NH_4OH) assisted with 1 h ultrasonic bath at room temperature. For the doped nanophotocatalysts iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) was used. Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) were used to characterize the materials, which allowed to determine their morphology and structure. The characterization of the degradation process was carried out using UV-Vis spectrophotometry, at a wavelength characteristic of the functional groups, by monitoring the degradation of the chromophore group characteristic of the dye.

The degradation process was carried out in an agitated tank reactor in batch operation mode located inside a black box to avoid the occurrence of any radiation outside the experiment, taking samples every certain time (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min) during the absorption and degradation process of the experiment.

Tabla de contenido

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS	4
INTRODUCCIÓN.....	5
JUSTIFICACIÓN.	7
HIPÓTESIS.	8
OBJETIVO.	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	9
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.	11
1.1 PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	11
1.1.1 <i>Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis heterogénea.....</i>	<i>14</i>
1.2 FOTOCATALIZADOR Ga₂O₃	21
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	26
CAPÍTULO 2. DISEÑO EXPERIMENTAL.	29
2.1 REACTIVOS, MATERIAL, INSTRUMENTOS Y EQUIPOS.	29
2.1.1 <i>Reactivos.....</i>	<i>29</i>
2.1.2 <i>Materiales.....</i>	<i>31</i>
2.1.3 <i>Instrumental de laboratorio.....</i>	<i>31</i>
2.1.4 <i>Equipos utilizados en el presente proyecto.....</i>	<i>32</i>
2.2 SÍNTESIS DEL FOTOCATALIZADOR DE Ga₂O₃.....	32
2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	35
2.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN MODELO.	35
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.	36
2.6 REACTOR/DEGRADACIÓN.....	36
2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS CONTAMINANTES MODELO.	38
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	41
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR DE Ga₂O₃.....	41
3.2 CARACTERIZACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	49

3.2.1	<i>Degradación fotolítica y fotocatalítica</i>	49
3.3	INFLUENCIA DEL PH Y DE LA FUENTE DE ILUMINACIÓN (VISIBLE Y UVB)	53
3.4	Condiciones óptimas para la degradación fotocatalítica	57
3.5	MODELO CINÉTICO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA	58
	CONCLUSIONES	61
	REFERENCIAS	63

Índice de Figuras.

	<i>Pág.</i>
Figura 1. Proceso de fotocatalisis.	12
Figura 2. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores (Rodríguez, 2005).	14
Figura 3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco Gálvez, 2001).	15
Figura 4. Representación esquemática de la disposición del colector en el sistema de seguimiento solar (Bandala, 2004).	17
Figura 5. Reactores fotocatalíticos a escala experimental y de laboratorio. Llaves: (1) PCE + aire, (2) aire, (3) caudalímetro de masa, (4) humidificador de aire, (5) baño termostático, (6) intercambiador de calor, (7) termómetro, (8) fotorreactor de placa plana, (9) dispositivo de muestreo, (10) bomba de reciclaje, (11) depurador de gas, (12) reactor fotocatalítico multianular (Alfano, 2009).	18
Figura 6. Configuración experimental (a), sección transversal del reactor que muestra la distribución espacial de las lámparas en el espacio de reacción (b), y sistema de coordenadas polares centrado en una lámpara (c) (Orozco, 2009).	20
Figura 7. Estructura cristalina de óxido de galio en fase β (Zacapanzi, 2015).	22
Figura 8. Diagrama de síntesis de óxido de galio vía precipitación con NH_4OH asistido con baño ultrasónico.	33
Figura 9. Diagrama de síntesis de óxido de galio dopado con hierro vía precipitación con NH_4OH asistido con baño ultrasónico.	34
Figura 10. Diagrama del procedimiento experimental empleado en el presente trabajo.	35
Figura 11. Espectro UV-Vis de una solución acuosa de RdB, a una concentración de 0.045 mM y pH=3.0.	37

Figura 12. Diagrama de la metodología que se utilizó en la aplicación del nanofotocatalizador.	37
Figura 13. Esquema experimental del proceso de reacción/degradación.	38
Figura 14. Curva de calibración de RdB, Concentración vs Absorbancia.	39
Figura 15. Diagrama de FT-IR de Ga ₂ O ₃ secado a 50°C	41
Figura 16. Diagrama de FT-IR de Ga ₂ O ₃ calcinado a 950°C.	42
Figura 17. Diagrama de DRX de Ga ₂ O ₃ secado a 50 °C.	43
Figura 18. Diagrama de DRX de Ga ₂ O ₃ calcinado a 950°C.	44
Figura 19. Termograma del cambio de temperatura respecto del peso contra la temperatura de Ga ₂ O ₃ .	45
Figura 20. Termograma de la pérdida de peso contra la temperatura de Ga ₂ O ₃ .	46
Figura 21. Nanofotocatalizador de Ga ₂ O ₃ .	47
Figura 22. Nanofotocatalizador de FeGa ₂ O ₃ .	48
Figura 23. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga ₂ O ₃ 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB utilizando sólo peróxido y radiación y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con catalizador y radiación.	49
Figura 24. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga ₂ O ₃ 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo catalizador y radiación y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación.	50

Figura 25. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo. 51

Figura 26. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo. 52

Figura 27. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9. 53

Figura 28. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9. 54

Figura 29. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9. 55

Figura 30. Gráfico de perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación UVB.	56
Figura 31. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible y UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con radiación visible y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con radiación UVB.	57
Figura 32. Gráfico de modelo cinético de pseudo orden cero de Ga_2O_3 a pH de 3, luz visible.	58
Figura 33. Gráfico de modelo cinético de pseudo primer orden de Ga_2O_3 a pH de 3, luz visible.	59

Índice de Tablas.

	<i>Pág.</i>
Tabla 1. Propiedades de los óxidos de galio (López, 2014).	21
Tabla 2. Condiciones experimentales de los diferentes métodos de síntesis reportados en la literatura.	23
Tabla 3. Reactivos empleados para la síntesis, caracterización y aplicación de los nanofotocatalizadores de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.	29
Tabla 4. Propiedades de Nitrato de Galio.	30
Tabla 5. Propiedades de Hidróxido de Amonio.	30
Tabla 6. Materiales empleados en la reacción de fotocatalisis heterogénea.	31
Tabla 7. Instrumental de laboratorio empleado en la reacción de fotocatalisis heterogénea.	31
Tabla 8. Equipos utilizados en la realización del presente proyecto.	32
Tabla 9. Picos más representativos de los difractogramas de DRX.	44
Tabla 10. Modelos cinéticos.	60

Introducción.

En los últimos años, el desarrollo industrial y tecnológico han contribuido de manera importante a la contaminación del recurso hídrico. La contaminación del agua en la actualidad es una problemática mundial de carácter ambiental debido al alto impacto que causa al ser humano y al medio ambiente, además afecta de manera directa a las especies de fauna y flora, ya que los contaminantes presentes en el agua pueden acumularse en sus tejidos, como también pueden ser transportados y llegar a contaminar suelos y aguas subterráneas (Lozano, 2017).

La presencia de contaminantes altamente recalcitrantes, a los procesos convencionales de tratamiento, y tóxicos pone en riesgo la salud humana y los ecosistemas. Por ello, la necesidad de desarrollar tecnologías avanzadas con potencial y eficacia en la degradación y/o remoción de contaminantes. Entre estos contaminantes destacan los llamados emergentes, integrados por fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso, y productos de cuidado y de higiene personal (IMTA, 2018). La definición de un contaminante emergente es descrita como *“un contaminante previamente o no reconocido como tal, y su presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por sus posibles consecuencias de la misma”* (Velázquez, 2017). Existen nuevas tecnologías que tienen eficacia para su eliminación, tales como los Procesos de Oxidación Avanzada, por sus siglas PAOs. Los PAOs involucran la formación y el empleo de especies altamente oxidantes generados por medios químicos y fotoquímicos.

En México existen grandes retos en materia de contaminación y tratamiento de agua, que están relacionados con el desarrollo de tecnología para el tratamiento de agua contaminada y su incorporación en plantas de tratamiento, así como en el desarrollo y establecimiento de un marco regulatorio. De acuerdo con el Programa nacional Hídrico 2020-2024, en México, el 54% de las aguas residuales no reciben tratamiento y son descargadas a los cuerpos de agua (CONAGUA, 2020). En las últimas décadas se han encontrado los denominados ‘contaminantes emergentes’ tanto en aguas residuales crudas como tratadas. Estos compuestos y sus metabolitos reactivos causan severos efectos toxicológicos en los microorganismos del suelo y los organismos de los cuerpos de agua, aun estando en bajas concentraciones. De acuerdo con un estudio realizado en la Planta de Tratamiento de Aguas

Residuales (PTAR) de la Ciudad de Morelia, los contaminantes emergentes identificados por Espectrometría de Masas mediante ionización por electrospray y tiempo de vuelo (ESI-MS-TOF por sus siglas en inglés *Mass Spectrometry for Electrospray Ionization and Time of Flight*) fueron: tetraciclina, cefaclor, cefadroxilo, ampicilina, clonazepam, lormetazepam, secobarbital, maprotilina, levotiroxina, cis-androsterona, paracetamol, lidocaína y bromofenilamina, entre otros. Esta información revela la importancia del estudio e incorporación de los PAOs en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (Velázquez, 2017).

Uno de los PAOs que han atraído la atención de la comunidad de investigación y desarrollo tecnológico es la fotocatalisis heterogénea. Este proceso ha demostrado alta eficacia en la degradación de contaminantes emergentes, presentes en agua. Por ello la importancia de estudiar el potencial de esta tecnología. En el proceso de fotocatalisis se está involucrando la formación de radicales hidroxilos (HO^\cdot) por medio fotoquímicos, siendo estos los que tienen el mayor potencial de oxidación, lo cual produce una rápida degradación del contaminante orgánico y/u oxidación-reducción de iones metálicos.

El proceso de fotocatalisis heterogénea es un proceso viable, en términos económicos y ambientales, y puede emplear radiación solar como fuente de iluminación. Por ello es de vital importancia el estudio y desarrollo de nuevos materiales fotocatalizadores que sean eficaces en la degradación de contaminantes recalcitrantes y/o emergentes. En este trabajo se estudia la eficacia de la fotocatalisis utilizando un nanofotocatalizador (Ga_2O_3) dopado con iones de Fe(III), como una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con un compuesto modelo (colorante Rodamina).

Justificación.

El agua es un recurso natural escaso, es indispensable para la vida humana y el desarrollo sostenible, que, por consecuencia de su uso indebido, actividades antropogénicas, el desarrollo económico y que se ha utilizado como un medio de eliminación de desechos, ha sufrido un alarmante deterioro. Las medidas de regulación que se han establecido para evitar la contaminación de este recurso y los riesgos que se derivan de dicha contaminación han contribuido a disminuir parcialmente esta situación. Pero la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas las áreas que puedan contribuir a cuidar la salud humana y la del medio ambiente, consiguiendo un uso sostenible del agua.

Por ello en este trabajo se presenta una propuesta para la degradación por procesos fotocatalíticos de contaminantes altamente recalcitrantes a los procesos convencionales, utilizando un nuevo material (Ga_2O_3) que en la actualidad está recibiendo mucha atención por los investigadores, ya que es un óxido semiconductor y una alternativa a los fotocatalizadores ya conocidos. Dadas las propiedades del óxido de galio, éste resulta ser un material factible para uso en los Procesos de Oxidación Avanzados.

La importancia de esta investigación reside en utilizar la fotocatalisis empleando como nanofotocatalizadores óxido de galio (Ga_2O_3) y óxido de galio dopado con Hierro (Fe), como una alternativa para el tratamiento de agua residual contaminada con rodamina B, ya que se considera un método viable técnica y económicamente, y que puede ser eficiente para degradar compuestos orgánicos.

Hipótesis.

Los nanofotocatalizadores a base de galio presentan actividad fotocatalítica bajo condiciones de iluminación en la región UV y Visible, y son una alternativa viable para la degradación de contaminantes emergentes.

Objetivo.

Estudiar la eficacia de los nanofotocatalizadores de Ga_2O_3 y Ga_2O_3 dopado con iones Fe(III) , a base de galio en la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes presentes en agua.

Objetivos específicos.

1. Sintetizar Ga_2O_3 y Ga_2O_3 dopado con iones de Fe(III) vía precipitación con NH_4OH asistido con ultrasonido.
2. Caracterizar el nanofotocatalizadores Ga_2O_3 y Ga_2O_3 dopado con iones de Fe(III) por análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y espectroscopía IR.
3. Estudiar la degradación fotocatalítica de un colorante modelo (Rodamina B) bajo diferentes condiciones de pH y empleando dos fuentes de iluminación en el intervalo espectral UVB-Vis.
4. Proponer el modelo cinético que se ajuste al proceso de degradación y evaluar las constantes de velocidad.

CAPÍTULO 1.

GENERALIDADES.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.

1.1 Proceso de fotocátalisis heterogénea.

La fotocátalisis heterogénea es un fenómeno natural en el que una sustancia, llamada fotocatalizador, modifica la velocidad de una reacción química, a través de la acción de la luz. Un fotocatalizador es un semiconductor que, al ser irradiado, modifica la velocidad de reacción sin participar en ella. Cuando incide irradiación sobre un fotocatalizador, éste induce la formación de especies altamente reactivas que son capaces de oxidar algunas sustancias orgánicas e inorgánicas. El proceso favorece la descomposición rápida de los contaminantes evitando su acumulación.

Uno de los principales mecanismos de activación de la fotocátalisis es la absorción de irradiación (energía $\geq E_g$) por el fotocatalizador, promoviendo la transferencia de electrones, e^- , de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Este par de cargas participan en las reacciones fotocatalíticas con las especies adsorbidas sobre la superficie del fotocatalizador. La transferencia interfacial de las cargas, que conduce a la oxidación de un compuesto orgánico por el hueco, puede suceder por las rutas: 1) transferencia directa del hueco a la sustancia adsorbida sobre el fotocatalizador, 2) a través de especies intermediarias fuertemente oxidantes, como el HO^\cdot o O_2^- formados respectivamente por oxidación de agua o reducción de oxígeno adsorbidos sobre el catalizador, 3) ambos caminos en simultáneo.

En la figura 1 se muestra cómo incide radiación sobre el óxido de galio con fotones de energía igual o mayor que su energía de banda prohibida (E_g) 4.9 eV. Cuando un fotón se absorbe, un electrón (e^-) es promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y así se genera un hueco (h^+) en la banda de valencia. Donde el par de cargas electrón-hueco generados participan en las reacciones redox, a través de la generación de radicales.

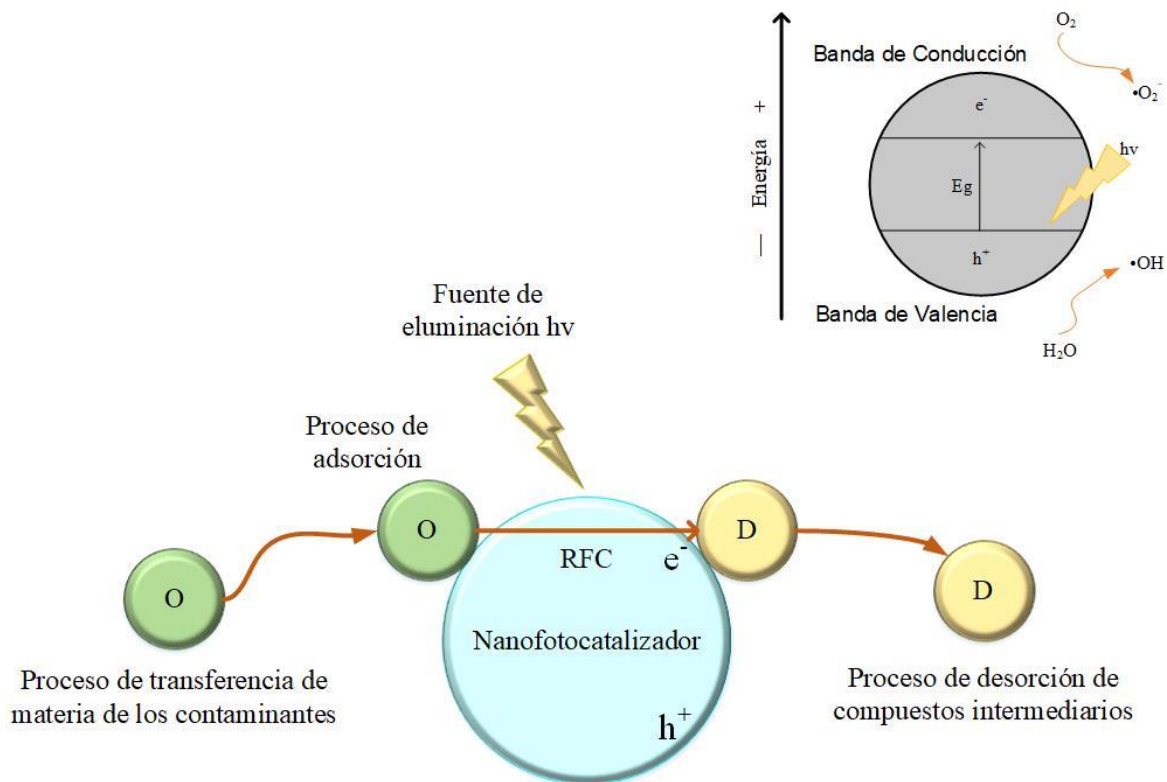


Figura 1. Proceso de fotocátalisis.

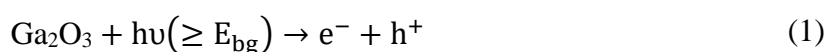
Mecanismo de reacción.

El mecanismo del proceso de fotocátalisis heterogénea consta de 5 etapas (ver Figura 1).

La primera etapa del proceso de fotocátalisis es la adsorción de los contaminantes sobre la superficie del catalizador donde se lleva a cabo la reacción, esta etapa es clave para el proceso, ya que éste es superficial y en el cual influyen aspectos cómo transferencia de materia, morfología y porosidad del catalizador. La segunda etapa es la activación del catalizador (Ec. 1), donde incide radiación, con energía mayor o igual a la banda de energía prohibida del catalizador. Al absorber energía el catalizador se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia (Ec. 2), este par de cargas generados participa en las reacciones redox a través de la generación de radicales. La tercera etapa es la recombinación, en la cual es muy importante reducir el tiempo de la recombinación del par electrón-hueco porque así favorece un mayor grado de hidroxilación superficial, lo cual producirá más radicales hidroxilos, y en consecuencia una mejor degradación para

contaminantes orgánicos (Ec. 3 y Ec. 4). La cuarta etapa considera las reacciones de las moléculas de contaminante adsorbido con el par de cargas generadas, aquí los radicales hidroxilos atacan a las moléculas del contaminante lo cual genera compuestos intermediarios en la superficie del nanofotocatalizador (Ec. 5). La quinta etapa es la desorción, es el caso contrario a la adsorción, en la que se presenta un fenómeno por el cual los compuestos intermediarios son liberados de la superficie del nanofotocatalizador.

Activación del catalizador por radiación de longitud de onda adecuada, formando pares de electrones y huecos.



Recombinación de huecos de electrones, que reduce la eficiencia cuántica del proceso.



Reacción entre moléculas de agua y huecos para producir radicales hidroxilos.



Reacción de electrones con oxígeno (H_2O_2 , SO_4^{2-}), que reduce tasa de recombinación.



Ataque de radicales hidroxilos a las moléculas del contaminante.



De acuerdo con el potencial de los semiconductores que han sido empleados como fotocatalizadores para la oxidación o reducción del agua, esto se pueden dividir en 3 grupos (ver Figura 2) (Rodríguez, 2005).

1. Reductivos. Estos pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , pero su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, por ejemplo: CdSe, Si y CdTe.
2. Redox. Este grupo tiene la posibilidad de oxidar o reducir el agua, por ejemplo: CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅.
3. Oxidativos. Estos pueden producir la oxidación del agua y generar O_2 , puesto que la banda de valencia se localiza en un potencial energético suficientemente negativo, pero el potencial de reducción de la banda de conducción no es suficiente para reducir el agua, por ejemplo: MoS₂, Fe₂O₃. WO₃ y SnO₂.

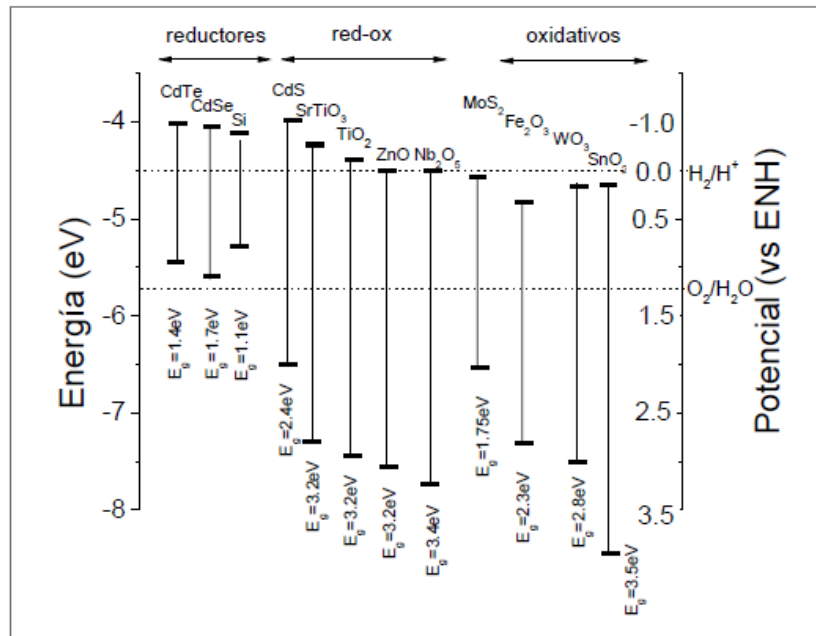


Figura 2. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores (Rodríguez, 2005).

1.1.1 Parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

Los parámetros que influyen en el proceso de fotocatalisis heterogénea se presentan a continuación (Blanco Gálvez, 2001):

pH. En la mayoría de las ocasiones el proceso de fotocatalisis es más eficiente en un medio ácido (3-5), ya que el pH afecta las propiedades superficiales de un catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, esto se manifiesta en alteraciones a la velocidad de la degradación, así como a la tendencia a la floculación del catalizador.

Características del catalizador. Las Características deseables para el fotocatalizador son: alta área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica en las partículas y ausencia de porosidad interna.

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente variando la temperatura del sistema.

Intensidad de la radiación. Existe una relación directa entre la intensidad de la radiación y la velocidad de reacción, ya que se puede limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, o dejar de generar más pares electrón – hueco.

En la figura 3 se observa esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de electrón y hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación (Blanco Gálvez, 2001).

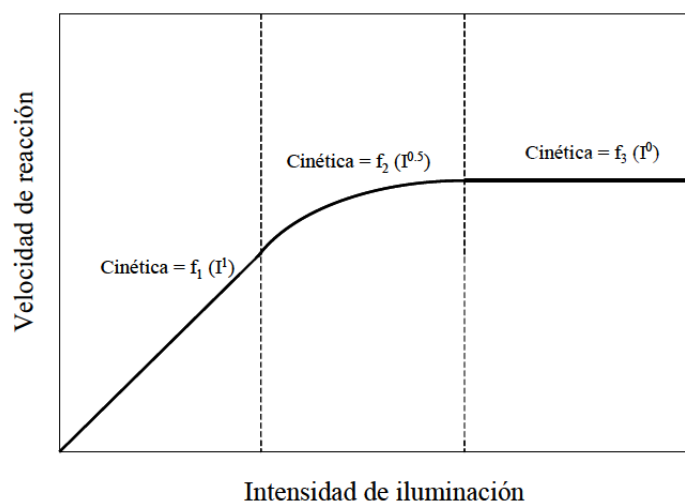


Figura 3. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco Gálvez, 2001).

Diseño del reactor. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc., influyen sobre el rendimiento final de la reacción. En la literatura se han reportado diferentes tipos de reactores fotocatalíticos, entre los que se encuentran aquellos que emplean fuentes de iluminación artificial (lámparas), los que son iluminados con radiación solar, y los reactores híbridos que tienen ambas fuentes.

El análisis y diseño de reactores fotoquímicos homogéneos o heterogéneos es un caso particular de un reactor químico en el que la contribución de la radiación tiene dos características especiales: (i) siempre estará presente independientemente de la temperatura de funcionamiento y (ii) la contribución de la radiación puede desacoplarse de la ecuación de energía térmica. Este último punto se debe a que la mayoría de las reacciones se llevan a cabo a una temperatura fija, cercana a la temperatura ambiente y, por lo general, se mantiene constante, es decir, el proceso se realiza en condiciones isotérmicas. Con esta consideración, el modelado del reactor basado en los primeros principios requiere la solución de las

ecuaciones de conservación de momento, de energía térmica, de masa y de especies, así como la ecuación de transferencia radiactiva, que permite cuantificar la contribución de la energía de radiación, en términos de un balance de fotones. Sin embargo, debe tenerse en cuenta a lo largo del diseño, que los principales objetivos de su inclusión son los efectos cinéticos resultantes derivados de su participación dominante en el inicio de la reacción (Alfano, 2009).

Así mismo se ejemplifican una de las características más importantes del diseño del reactor, los cuales son por su fuente de iluminación.

- Iluminados con radiación solar. Existen diferentes tipos de reactores, que se pueden dividir por su geometría, como pueden ser los reactores de canal parabólico (por sus siglas en inglés, *PTR*), reactor de película descendente, reactor de placa plana, reactor tubular, como el que propusieron Bandala (2004) para la detoxificación de agua, presentaron 4 diferentes configuraciones de reactores tubulares.

La figura 4 esquematiza el reactor, donde, los reactores son un concentrador parabólico (PC), un colector parabólico compuesto (CPC), un colector tubular (TC; sin reflectores), y un colector con forma de V (VC). El reactor PC consta de un único tubo de vidrio, montado en el eje focal de un canal parabólico para una relación de concentración de 8 soles. El reflector es una lámina de aluminio curvada a una forma parabólica sobre una estructura rígida de acero. Tanto el CPC como el VC consisten en una fila paralela de ocho tubos de vidrio. Cada tubo tiene un reflector trasero para aumentar la incidencia solar. Los reflectores fueron formados a partir de láminas de aluminio como canales CPC y V, respectivamente, con una relación de concentración de un sol. Por lo tanto, son reflectores no concentradores cuya única función es mejorar la distribución de la irradiación solar alrededor de las paredes del tubo. El cuarto colector (TC) es una fila de 14 tubos de vidrio paralelos sin ningún tipo de reflector (Bandala, 2004).

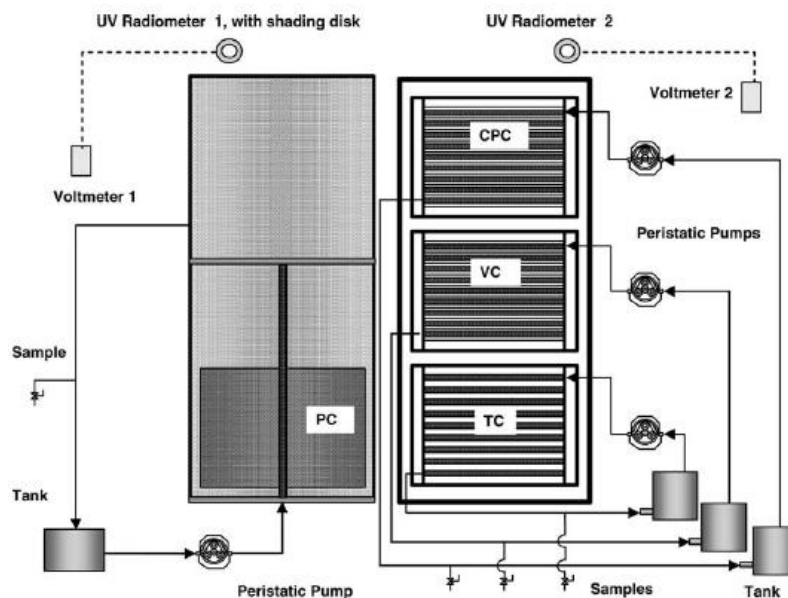


Figura 4. Representación esquemática de la disposición del colector en el sistema de seguimiento solar (Bandala, 2004).

- Por iluminación artificial (lámparas). Alfano (2009) propuso un reactor de lámparas multitubular de sección anular.

En la figura 5 se muestra que en este caso el trabajo se realizó en un reactor de placa plana con ventanas circulares de cuarzo. Un obturador extraíble permite obtener un funcionamiento continuo de todo el sistema (incluidas las lámparas) antes de que comience el funcionamiento. El reactor se alimenta a través del espacio anular exterior donde el campo de radiación tiene su valor mínimo. La salida de reactivos y productos se produce desde el espacio anular interior. Se ha demostrado que bajo algunas restricciones geométricas que implican condiciones en distancias y dimensiones del dispositivo experimental completo; es decir, lámparas, reflectores y reactores, el campo de radiación producido por la lámpara tubular, y el reflector parabólico puede ser modelado por una representación unidimensional.

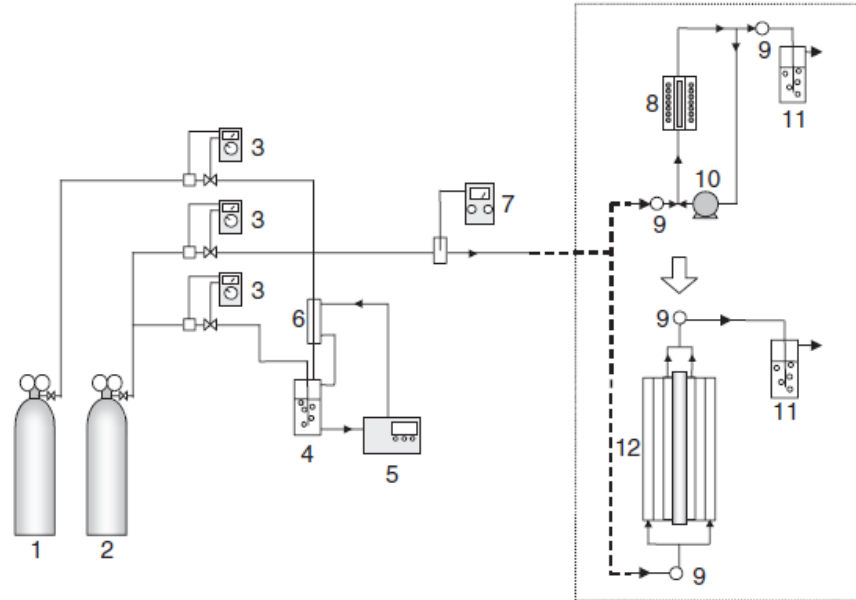


Figura 5. Reactores fotocatalíticos a escala experimental y de laboratorio. Llaves: (1) PCE + aire, (2) aire, (3) caudalímetro de masa, (4) humidificador de aire, (5) baño termostático, (6) intercambiador de calor, (7) termómetro, (8) fotorreactor de placa plana, (9) dispositivo de muestreo, (10) bomba de reciclaje, (11) depurador de gas, (12) reactor fotocatalítico multianular (Alfano, 2009).

- Reactor híbrido (radiación solar y artificial). Orozco (2009) reporta el modelamiento de un reactor híbrido utilizando radiación solar y radiación UV de lámparas.

La figura 6 muestra la configuración experimental del reactor híbrido, esto incluye el reactor fotocatalítico híbrido (por sus siglas en inglés HPR), un sistema de bombeo para la recirculación de la suspensión, y un difusor de aire para la oxigenación. El HPR emplea tanto la radiación solar como la luz artificial como fuentes de iluminación. El catalizador está suspendido en la solución agua/contaminante. Este tipo de reactor tiene operación hidrodinámica tipo lote con recirculación de la suspensión. Las paredes del HPR están fabricadas en acrílico, y tiene geometría rectangular. Su base es de forma piramidal invertida, con el objetivo de evitar la acumulación de catalizadores en el fondo del reactor (b). La recirculación de la suspensión se realiza mediante una bomba centrífuga. La suspensión recirculada se suministra al reactor a través de boquillas acrílicas, que se conectan a un tubo del mismo material. Estos tubos se fijan a los lados de la parte superior del reactor.

En este reactor se empleó un difusor de aire situado en la parte inferior del HPR; las burbujas de aire producidas por el difusor permiten suministrar de forma continua oxígeno a la suspensión como agente oxidante, para disminuir la tasa de recombinación de las cargas generadas en el grueso de las partículas. El difusor consistía en un tubo de espiral, con agujeros perforados espaciados a intervalos regulares, y era alimentado por un compresor. Como beneficio adicional, cuando se emplean altas concentraciones de catalizador, la mezcla producida por las burbujas de aire ayuda a mantener las partículas en suspensión. Para suministrar un flujo de aire constante, el sistema estaba equipado con un caudalímetro. Todos los experimentos se llevaron a cabo con este burbujeo de aire, excepto aquellos destinados a comparar el efecto de no agregar aire. El HPR está iluminado por seis lámparas comerciales de luz negra de bajo costo. La distribución espacial de las lámparas en el espacio de reacción se muestra en la figura 6. La radiación solar entra a través de la parte superior del HPR, a través de una lámina de vidrio, que transmite en la región UV cercana. Las lámparas se encuentran dentro de tubos de vidrio pyrex, que cruzan el reactor paralelo al lado más largo. El acrílico que forma las caras laterales del HPR es opaco a la radiación UV. Sin embargo, las paredes fueron cubiertas con papel de aluminio con el fin de reducir la entrada de radiación visible e IR, para limitar el calentamiento del sistema.

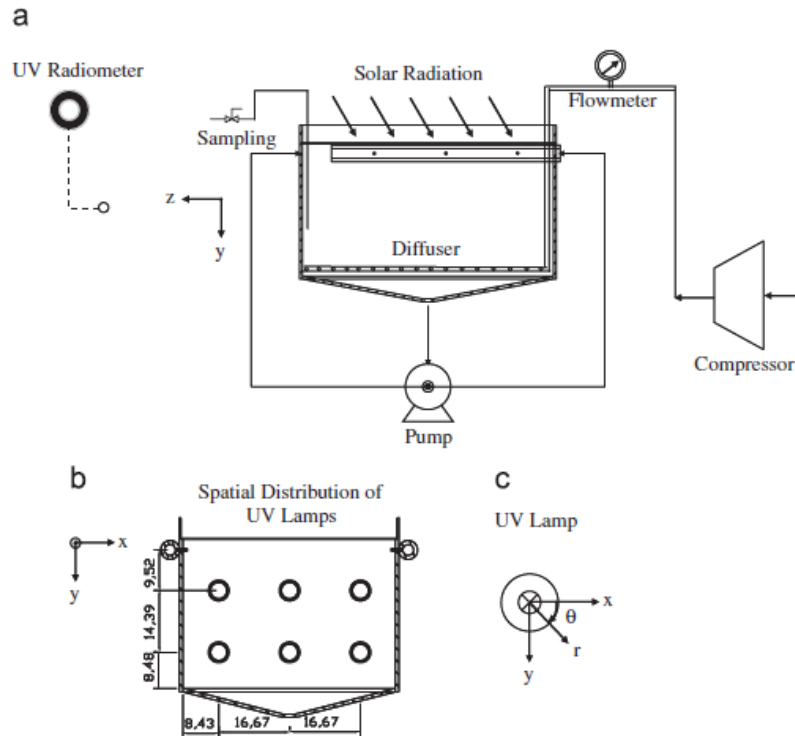


Figura 6. Configuración experimental (a), sección transversal del reactor que muestra la distribución espacial de las lámparas en el espacio de reacción (b), y sistema de coordenadas polares centrado en una lámpara (c) (Orozco, 2009).

Naturaleza y concentración del contaminante. Se utiliza la ecuación Langmuir-Hinshelwood $[(dC/dt)_{inicial} = -k K C / (1 + K C)]$ la cual modela el mecanismo de reacción en el que participa un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La reacción puede hacerse más compleja por la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes.

Aditivos. Sustancias que pueden incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Entre algunos de los aditivos que más se usan son: Oxígeno (O_2), Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), Ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) y Benzoquinona ($C_6H_4O_2$).

1.2 Fotocatalizador Ga₂O₃

Un óxido semiconductor que no ha sido tan investigado como nanomaterial es el óxido de galio (Ga₂O₃), el cual presenta 5 fases (α , β , γ , δ , y ϵ) donde se ha estudiado que la más estable es la monocíclica (β). Por lo cual la mayoría de los métodos de síntesis de este óxido son de su fase β (López, 2014).

El β -Ga₂O₃ a temperatura ambiente (aprox. 26°C) tiene un rango de banda prohibida de 4.4 – 4.9 eV (Burhan, 2017) y un índice de refracción de $n \approx 2$. Este óxido también resulta ser química y térmicamente estable, la Tabla 1 se muestran algunas de sus propiedades más relevantes de los óxidos de galio.

Tabla 1. Propiedades de los óxidos de galio (López, 2014).

Estructura cristalina	Monocónica
	$C_{2/m}$
Peso molecular (g/mol)	187.44
Densidad (300 K)	6.44 g/cm ³
Punto de fusión	1800 °C
Intervalo de energías prohibidas (300 K)	4.9 eV
Índice de refracción	≈ 2
Constante dieléctrica	9.9 – 10.2
m_e^*/m_0	0.342
m_h^*/m_0	1 – 2

El óxido de galio tiene una amplia gama de posibles aplicaciones que ofrece este nanomaterial debido a sus propiedades únicas que presenta y que aún se siguen estudiando. Entre estas aplicaciones se encuentran los dispositivos de conversión de energía solar, guías de luz en UV y visible, sensores de oxígeno de alta temperatura, fotodetectores, entre otros. En el presente trabajo se estudiará la aplicación como fotocatalizador para la degradación de contaminantes en solución acuosa.

La fase β -Ga₂O₃ es transparente en la región UV y cuando es dopado puede alcanzar propiedades conductoras y comportarse como un óxido conductor transparente (por sus siglas

en inglés, TCO). La fase β se considera la fase de equilibrio, el punto de fusión reportado de este material es de 1725°C , lo que significa que se puede trabajar a altas temperaturas. El óxido de galio es un material semiconductor compuesto por dos átomos de galio y tres de oxígeno, tiene un peso molecular de 187.44 g/mol y una densidad de 5.88 g/cm^3 . La estructura monocíclica del $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tiene los siguientes parámetros de red: $a = 12.214\text{ \AA}$, $b = 3.0371\text{ \AA}$, $c = 5.7981\text{ \AA}$ y $\beta = 103.83^{\circ}$, $a = 12.23\text{ \AA}$, $b = 3.04\text{ \AA}$, $c = 5.8\text{ \AA}$ y $\beta = 103.7^{\circ}$. (Zacapanzi, 2015)

La estructura monocíclica β , exhibe una distorsión cubica en la celda unitaria, cada ion de Ga^{3+} está rodeado por iones de oxígeno formando un tetraedro distorsionado (ver figura 7). Por su baja densidad es termodinámicamente estable a temperatura ambiente, en comparación con las otras fases. La distancia entre sus oxígenos es característica de esta fase y esto se debe a su arreglo de los mismos, por lo cual ésta es la razón de su baja densidad a comparación de las otras fases.

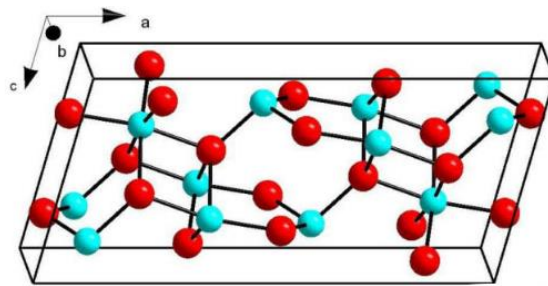


Figura 7. Estructura cristalina de óxido de galio en fase β (Zacapanzi, 2015).

En la literatura se han reportado diferentes métodos de síntesis de Ga_2O_3 . En la Tabla 2 se presenta un resumen sobre las condiciones experimentales de los diferentes métodos de síntesis.

Tabla 2. Condiciones experimentales de los diferentes métodos de síntesis reportados en la literatura.

Material	Método	Condiciones experimentales	Referencia
β -Ga ₂ O ₃	Microondas	<p>Precursor: Ga(NO₃)₃ • nH₂O Disolvente: etanol La solución fue vigorosamente agitada a 50°C (280 rpm) hasta que el precursor se disuelve. Desgasificación: 300°C (5 h). Centrifugación: 20 min a 4000 rpm, lavada tres veces con agua desionizada Secado durante la noche a 60 °C. Las muestras sintetizadas fueron a continuación: calcinado en aire a 350 o 400 °C durante 10 h (de 25 a 350 °C a razón de 1 °C/min y enfriado a 25 °C a 5 °C/min) para eliminar el agente de dirección estructural (por sus siglas en inglés <i>SDA</i>). desgasificación: 300°C (5 h)</p>	(Deshmane, 2010)
β -Ga ₂ O ₃	Hidrotérmico	<p>Precursor: Ga(NO₃)₃ • nH₂O se disuelve en agua desionizada. Mezclar con dodecilsulfonato de sodio (SDBS) y acetato de sodio (SA). Tratamiento térmico: 140°C (10 h) Calentamiento: 600 o 900°C (5 h) en aire</p>	(Quan, 2010)
β -Ga ₂ O ₃	Precipitación simple	<p>Precursor: Galio metálico con HNO₃ pH: 8 Temperatura: 35-70°C Secado: 105°C Calcinación: 900°C (3 h)</p>	(Shan, 2017)
β -Ga ₂ O ₃	Evaporación térmica y deposición Ga ₂ O ₃	<p>Precursor: Ga₂O₃ en NaCl (0.01 M) Tratamiento oxido-reductor Recocido: 500°C Temperatura de sustrato: 200°C</p>	(Al-khamis, 2009)

β -Ga ₂ O ₃	Síntesis Química de Vapor (Por sus siglas en inglés CVS)	Precursor: La – acetilacetonato La(acac); Ga – acetilacetonato Ga(acac) En láser CO ₂ reacciona con O ₂ Presión: 20 mbar Temperatura: 800 – 1300°C	(Stijepovic, 2015)
β -Ga ₂ O ₃	Recocido inducido, reestructuración superficial en nanocuboides hidrotérmicamente sintetizados de galio (Por sus siglas en inglés <i>Annealing induced surface restructuring in hydrothermally synthesized gallium oxide nanocuboids</i>)	Precursor: Acetilacetonato de galio; cloruro de galio; nitrato de galio Disolver en gua desionizada pH: 10 Temperatura: 65°C (5 h) Agitación continua Autoclave: 140°C (10 h) Centrifugado: 6000 rpm (7 min) Secado: 70°C (6 h)	(Suman, 2021)
β -Ga ₂ O ₃	Síntesis y caracterización de óxidos mixtos con estructura de espinela (Por sus siglas en inglés <i>Synthesis and characterization of mixed manganese-gallium oxides with the spinel structure</i>)	Precursor: Mn(NO ₃) ₂ y Ga(NO ₃) ₃ pH: 9 Temperatura: 60°C (2 h) Lavado; pH: 6 Secado: 120°C (2 h) Calcinado: con Ar (inerte) 600-1200°C con radio (10 ml/min por 4 h)	(Venediktova, 2017)
β -Ga ₂ O ₃	Deposición química de vapor de plasma de microondas (por sus siglas en inglés <i>MPCVD</i>)	Precursor: Ga en sustrato de silicio Reacciona con agua en un reactor de plasma de microondas Temperatura: 550°C Presión: 40 Torr En corriente de agua y gas puro de Ar Recocido: a temperatura más alta y presión de 40 Torr (900°C por 30 min y 900°C por 6 h)	(Zhu, 2006)

Como se observa, en la literatura se han reportado muchos métodos de síntesis para el óxido de galio. Una técnica de mucho éxito para sintetizar el óxido de galio es por técnica de microondas (microwave-assisted) (Deshmane, 2010), donde el autor utilizó como precursor

el Nitrato de Galio y como disolvente el etanol, las muestras sintetizadas fueron calcinadas a 350 – 400 °C durante 10 horas a 1 °C/min y enfriado a 25 °C a 5 °C/min. Se sintetizaron nanocúmulos de óxido de galio mesoporoso tipo espinal cúbico mediante el empleo de copolímeros de tres bloques y tensioactivos catiónicos como agentes de dirección estructural mediante calentamiento autoensamblado asistido por microondas. Su caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) reveló la transición de semi-mesofases cristalinas a totalmente cristalinas, ya que el tiempo de calentamiento de microondas aumentó de 15 a 120 min. Estas mesofases mostraron cristales de 3-8 nm y tamaños de poros unimodales en el rango de 3-7 nm con superficies específicas de hasta 360 m²/g. Debido a su pequeño tamaño cristalino, áreas de alta superficie, tamaños de poros unimodales, naturaleza de la pared y estabilidad térmica, estas mesofases podrían ser potencialmente utilizados como catalizadores heterogéneos.

Otra de las técnicas de mayor éxito es la de precipitación simple (Shan, 2017), donde el autor utiliza como precursor el galio metálico en conjunto con el ácido nítrico, formando una solución a un pH de 8, utilizando temperaturas entre 35-70°C, secándolo a una temperatura de 105°C, y reportando que con una calcinación a 900°C por 3h obtuvo mejor acomodo estructural. Los resultados de su caracterización mostraron que las partículas β -Ga₂O₃ obtenidas con una distribución de tamaño de partícula estrecho se ensamblaron con nanoláminas monocristalinas β -Ga₂O₃ con un espesor de 100 nm. Además, los parámetros de reacción incluyendo la temperatura de envejecimiento, la concentración molar de Ga³⁺ y el valor del pH tuvieron un efecto esencial en la morfología y el tamaño de las partículas.

La técnica mediante método hidrotérmico (Quan, 2010) menciona que nanohilos de hidróxido de galio monocristalino (GaOOH) podrían sintetizarse con éxito en grandes cantidades a través de un método sintético hidrotérmico utilizando nitrato de galio como fuente de galio y dodecibenceno sulfonato de sodio como tensioactivo. A partir de las imágenes SEM y TEM medidas, se observó que el tensioactivo jugó un papel dominante en la obtención de diferentes muestras morfológicas, y los nanohilos GaOOH se pudieron sintetizar añadiendo SDBS a la solución Ga(NO₃)₃. El espectro XRD mostró que las muestras tienen diferentes estructuras cristalinas a diferentes temperaturas de calcinación. A partir del

espectro FTIR registrado de Ga₂O₃, se identificaron las bandas IR de enlace Ga-O y las vibraciones de celosía cristalina en el rango de números de onda de 400 – 4000 cm⁻¹.

En la literatura se han reportado diferentes nanoestructuras: las nanoestructuras 1D se clasifican morfológicamente según el tamaño y tipo de su sección transversal. En una primera clasificación encontramos que las de diámetro menor son conocidas como nanohilos (*nanowires*), mientras que las de mayor diámetro se denominan nanocolumnas (*nanorods*). Otros nombres que se utilizan con las nanoestructuras de sección transversal circular son *quantum wires*, *nanofibres* y *nanopillars*. También se ha conseguido crecer nanoestructuras 1D alargadas huecas, conocidas comúnmente como nanotubos (*nanotubes*). Las nanoestructuras 1D que presentan secciones transversales rectangulares y que poseen una de las dimensiones transversales mucho mayor que la otra se denominan nanocintas, mientras que las demás que presentan formas diversas, pero con cierta forma definida, se van nombrando según su analogía macroscópica, como nanomuelles, nanolátigos, etc. estructuras core-shell, donde el núcleo está formado por un material diferente al que conforma la corteza externa. Estas heteroestructuras pueden ser de tipo axial, coaxial, ramificadas o 1D-0D (López, 2014; Hong Tai, 2020).

1.3 Técnicas de caracterización.

Existen diferentes técnicas de caracterización para los materiales, las cuales permiten estudiar las propiedades morfológicas, funcionales, químicas, físicas y mecánicas de nuestros materiales, lo cual es indispensable para conocer o predecir las propiedades de un material y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones.

Los fotocatalizadores sintetizados se han caracterizado mediante diferentes técnicas:

FT-IR. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). El principio en el que se fundamenta es la irradiación en la región IR, de una muestra. Cuando la muestra se irradia, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra en un intervalo de diagnóstico de 400 – 4000 cm⁻¹. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojo se debe a que

distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales. La Transformada de Fourier tiene como resultado una serie de espectros que los analistas pueden usar para identificar o cuantificar el material (Thermo Fisher Scientific, 2013).

Espectrofotometría UV-Vis. Es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad a moléculas de distinta naturaleza (contaminantes, biomoléculas, etc.) y estado de agregación (sólido, líquido, gas). Los fundamentos físico-químicos de la espectrofotometría son relativamente sencillos de entender. Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna, mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra de referencia o “blanco”. Esta propiedad está influenciada por la composición de la muestra, potencialmente proporcionando información sobre lo que hay en la muestra y en qué concentración. Se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y, además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. (Douglas, 2001).

DRX. Difracción de Rayos X, es una técnica muy eficaz para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Cada especie cristalina contiene un conjunto de planos reticulares característicos que permiten su identificación. Cada ángulo de difracción queda representado en un pico y el conjunto de estos picos se denomina difractograma de rayos X. Cada mineral tiene su serie de picos característicos y su identificación es posible atendiendo a sus tres picos de mayor intensidad. (Pérez Monserrat, 2012).

TGA. Análisis Termogravimétrico, por sus siglas en inglés TGA (*Thermo-Gravimetry Analysis*). Es una técnica analítica que determina la pérdida de peso como función de la temperatura o el tiempo, lo que permite asociar dichos cambios a determinados procesos de degradación. Se usa principalmente para la caracterización de materiales en lo que respecta a su composición y para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura en una atmósfera controlada de forma precisa (Arrieta, 2013).

CAPÍTULO 2.

DISEÑO EXPERIMENTAL.

CAPÍTULO 2. DISEÑO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se presentan los métodos para la síntesis y caracterización de los nanofotocatalizadores de β -Ga₂O₃ por las diferentes técnicas de FT-IR, DRX y TGA. Así como la metodología experimental desarrollada para la degradación fotocatalítica en un reactor de tanque agitado continuo (por sus siglas en inglés, CSTR) en *batch*, la descripción de los materiales utilizados y condiciones de operación de los equipos usados en la preparación de las muestras.

2.1 Reactivos, Material, Instrumentos y Equipos.

2.1.1 Reactivos.

Los reactivos utilizados para la síntesis del material se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Reactivos empleados para la síntesis, caracterización y aplicación de los nanofotocatalizadores de β -Ga₂O₃.

Reactivo	Marca	Catálogo/Lote
Ga(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	Sigma-Aldrich	MFCD00149723
HNO ₃	Merck	MFCD00011349
NH ₄ OH	Merck	MFCD 00066650
Fe(NO ₃) ₃	Merck	MFCD00149708

Los materiales utilizados en la presente investigación, así como la descripción dada por los proveedores Aldrich Sigma-Aldrich Química S de RL de CV. y Merck, S.A de C.V de los materiales utilizados se muestran en las tablas 4 y 5. Cabe mencionar que estos materiales son de tipo comercial.

Tabla 4. Propiedades de Nitrato de Galio.

Porcentaje de pureza:	99.9998 %
Soluble en agua:	Sí
Color:	Blanco
Forma física:	Polvo cristalino, cristales y/o trozos
Punto de fusión:	110 °C
Notas:	
<ul style="list-style-type: none">- Productos de descomposición peligrosos formados en condiciones de incendio: óxidos de nitrógeno (NOx), óxidos de galio.- Evitar la humedad.- Materiales incompatibles: agentes extremadamente reductores, ácidos fuertes.	

Proveedor: Sigma-Aldrich Química S de RL de CV.

Tabla 5. Propiedades de Hidróxido de Amonio.

Solución:	28 – 30 %
Olor:	Picante, amoniacal
Color:	Incoloro
Forma Física:	Líquido
Punto de fusión:	Aprox. -72 °C
Notas:	
<ul style="list-style-type: none">- Con las siguientes sustancias existe peligro de explosión y/o de formación de gases tóxicos: oxidantes, mercurio, oxígeno, compuestos de plata, tricloruro de nitrógeno, peróxido de hidrógeno/agua oxigenada, plata, hidruro de antimonio, halógenos, ácidos- Evitar calentamiento.- Materiales incompatibles: aluminio, plomo, níquel, plata, cinc, cobre, aleaciones metálicas, metales diversos.	

Proveedor: Merck, S.A de C.V

2.1.2 Materiales.

El material utilizado para la degradación fotocatalítica se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Materiales empleados en la reacción de fotocátalisis heterogénea.

Material	Especificaciones
Caja Negra	Completamente sellada. Sin incidencia de luz no deseada
Lámpara UVB	26W, Luz blanca, UVB150 (190 – 400 nm)
Lámpara visible	26W Luz blanca (400 – 700 nm)
Reactor fotocatalítico	Con mezclador

2.1.3 Instrumental de laboratorio.

El instrumental de laboratorio que se utilizó para degradación fotocatalítica se presenta en la tabla 7.

Tabla 7. Instrumental de laboratorio empleado en la reacción de fotocátalisis heterogénea.

Instrumental	Observaciones
Vaso de precipitado	500 ml
Pipetas	Graduadas
Pipeta Pasteur	-
Probeta	Graduada
Perilla de succión	-
Soporte universal	-
Pinzas de 3 dedos	-
Piceta	Con agua desionizada

2.1.4 Equipos utilizados en el presente proyecto.

Los equipos que se utilizaron para la síntesis, degradación fotocatalítica y caracterización del material se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Equipos utilizados en la realización del presente proyecto.

Equipo	Marca-catálogo
Balanza	-
Baño ultrasónico	BRANSON 2510
Plancha de agitación electromagnética	-
Horno	MEMMERT INB 500
Mufla	JEURUS TEMP-MASTER M
Campana de extracción	-
Espectrofotómetro UV-Vis	EVOLUTION 300
Espectrofotómetro FT-IR UV-Vis	NICOLET IS10
TGA	PERKIN ELMER
DRX	BRUKER D-2 PHASER

2.2 Síntesis del fotocatalizador de Ga₂O₃.

En las figuras 8 y 9 se muestran los diagramas de la metodología que se utilizó para llevar a cabo la síntesis de los nanofotocatalizadores de β -Ga₂O₃ y del β -Ga₂O₃ dopado con hierro. Se utilizó el método de precipitación con hidróxido de amonio (NH₄OH) asistido con baño ultrasónico, usando como precursor el nitrato de galio (Ga(NO₃)₃) y en caso del nanofotocatalizador dopado también se utilizó el nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃). En este último caso se le agregó poco a poco el NH₄OH hasta alcanzar un pH de 10, posteriormente se llevó a cabo los siguientes procesos para obtener los materiales: se almacenó la suspensión, se centrifugó, se filtró, se lavó, se secó y se calcinó.

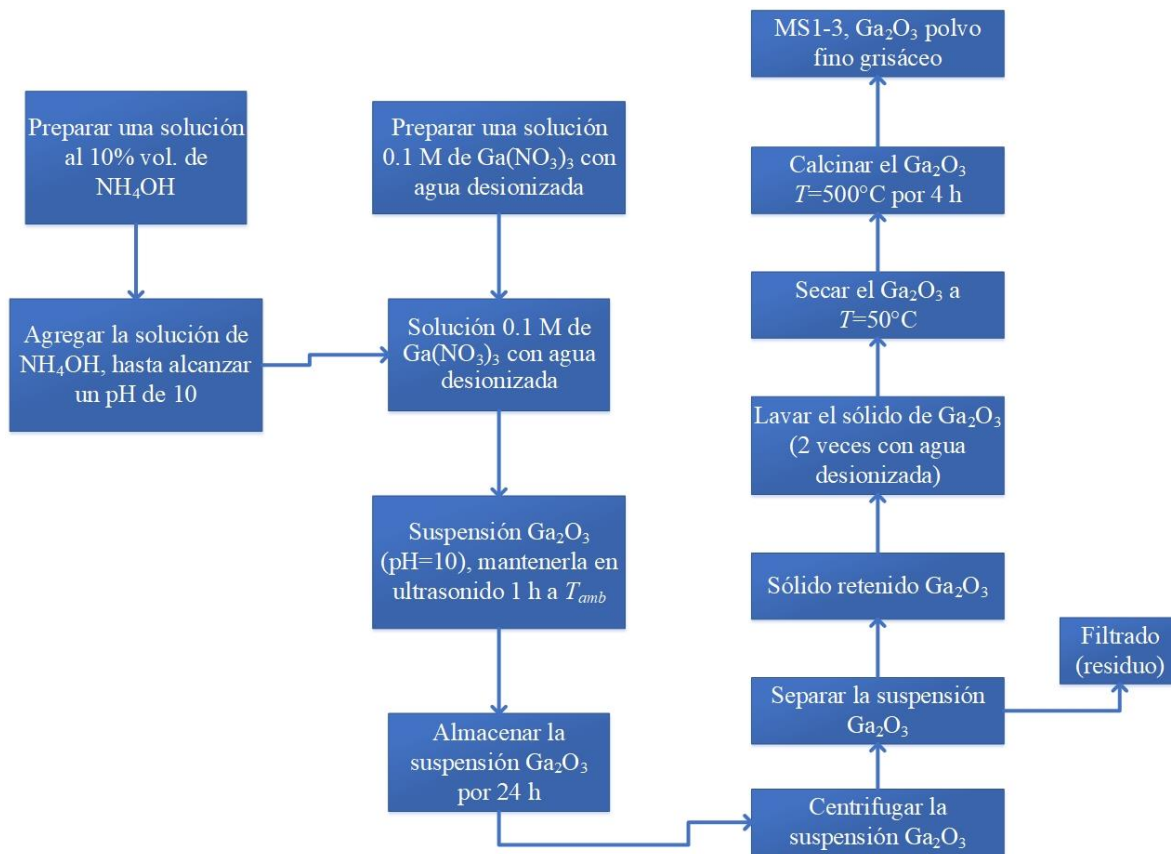


Figura 8. Diagrama de síntesis de óxido de galio vía precipitación con NH₄OH asistido con baño ultrasónico.

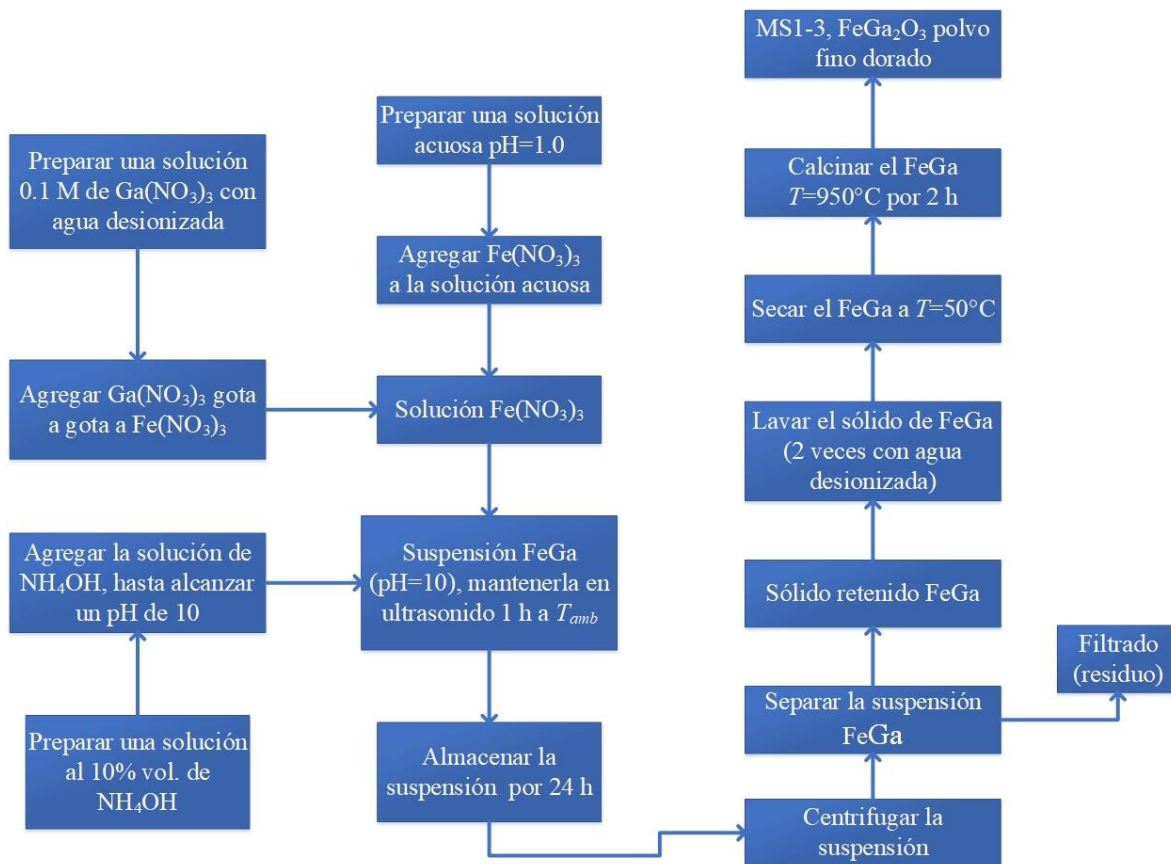


Figura 9. Diagrama de síntesis de óxido de galio dopado con hierro vía precipitación con NH_4OH asistido con baño ultrasónico.

2.3 Procedimiento Experimental.

En esta sección se presenta en la figura 10 el diagrama de flujo del procedimiento experimental que se realizó en el presente trabajo. En este diagrama se presenta la etapa de síntesis y caracterización de los nanofotocatalizadores, así como también la degradación fotocatalítica del contaminante modelo, monitoreando la degradación del grupo cromóforo característico de él con ayuda de la espectroscopía UV-Vis.

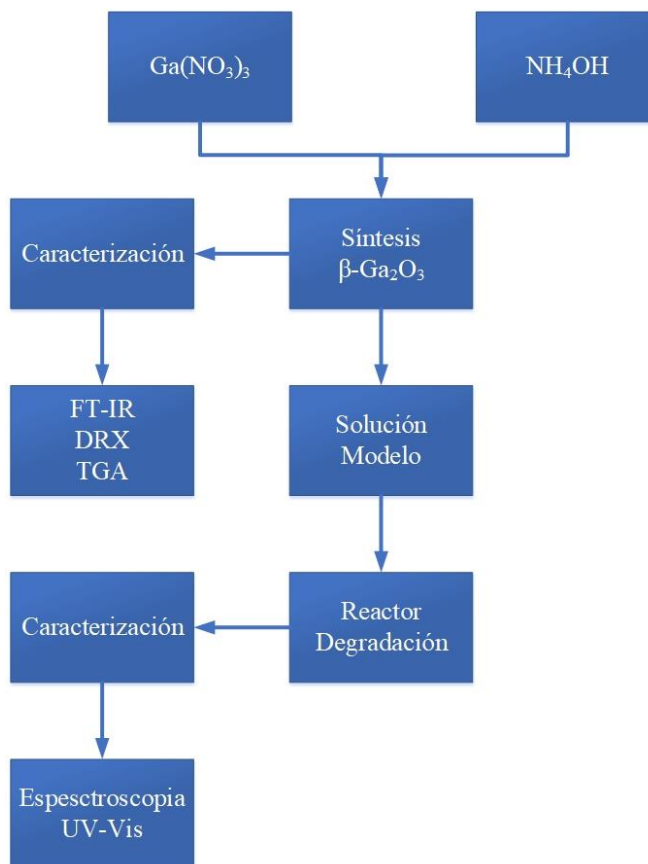


Figura 10. Diagrama del procedimiento experimental empleado en el presente trabajo.

2.3 Preparación de solución modelo.

Para la preparación de la solución de Rodamina B a una concentración de $[RdB] = 0.045 \text{ mM}$ en un volumen de 400 ml se realizó la siguiente operación:

$$\begin{aligned} \text{gr RdB} &= 0.045 \text{ mM} \times \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{1 \text{ mM}} \times 0.4 \text{ L} \times \frac{479.029 \text{ g RdB}}{1 \text{ mol RdB}} \\ &= 0.0086 \text{ gr RdB} \end{aligned}$$

2.4 Caracterización de los fotocatalizadores.

La caracterización de las muestras se realizó con FT-IR, Difracción de Rayos X y TGA.

- *FT-IR*. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, se trabajó un espectrofotómetro Nicolet iS10, con un número de escaneos de 32, con una resolución de 4.
- Los polvos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D-2 phaser en un intervalo 2θ : 10-90°, con una radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.54056 nm operado a 35k V, esto con fin de detectar la mayor cantidad de fases presentes.
- TGA. Para los análisis térmicos se utilizó un analizador termogravimétrico, en un rango de temperatura entre 25 a 850°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y una rampa de enfriamiento de 30°C/min. se utilizó oxígeno como gas de purga a una velocidad de 30 mL/min y porta muestras de cerámica con muestras entre 20 mg aproximadamente.

2.5 Reactor/Degradación.

En la figura 12 se presenta el diagrama del procedimiento experimental donde previamente se prepara una solución modelo a una concentración específica, se diluye a un volumen total de 400 ml en el reactor, se enciende el mezclador y se toma la muestra en el tiempo t_0 (0 min), se adiciona el catalizador y se toman muestras al tiempo t (5, 10, 20, 30 min) en un total de 30 *min* de adsorción, se agrega el oxidante en este caso el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se enciende la fuente de iluminación, se toman muestras al tiempo t (30, 60, 120, 180, 240 y 300 min) en un total de 5 h de reacción, monitoreando en cada muestra la temperatura y pH para ver su comportamiento, por último se llevan todas las muestras a analizar a un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda característica del grupo cromóforo de 556 nm, presente en la fórmula de la RdB, como se puede observar en el espectro de absorción UV-Vis de la RdB en la figura 11:

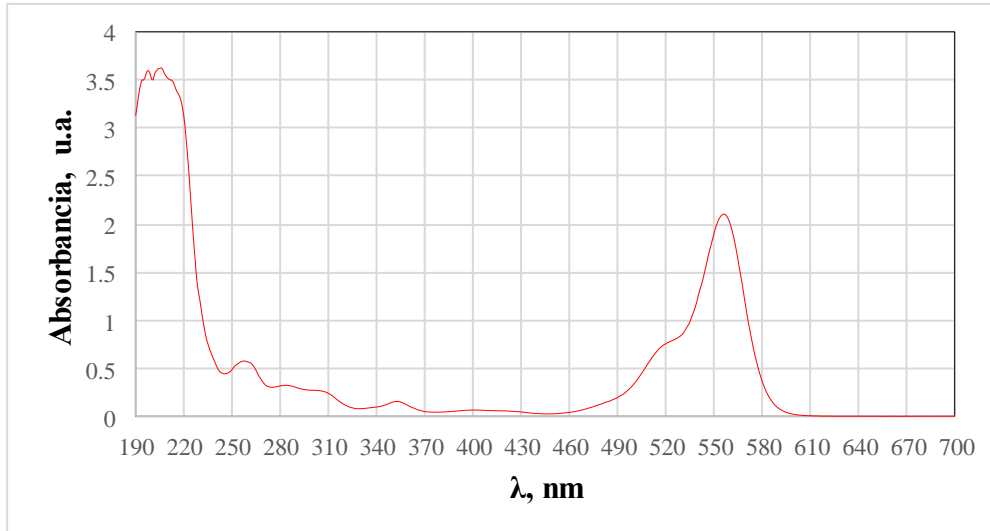


Figura 11. Espectro UV-Vis de una solución acuosa de RdB, a una concentración de 0.045 mM y pH=3.0.

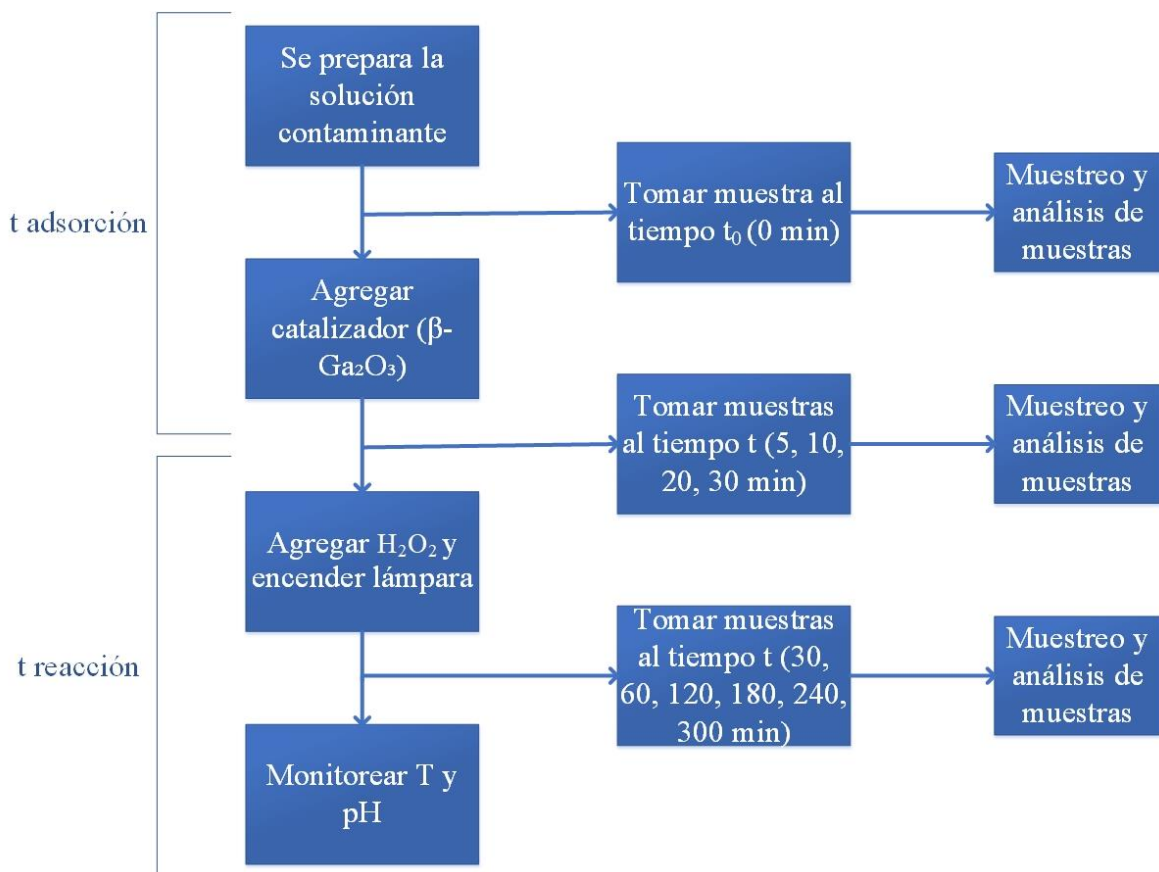


Figura 12. Diagrama de la metodología que se utilizó en la aplicación del nanofotocatalizador. (2.5 Reactor/Degradación).

En la figura 13 se muestra el esquema experimental del proceso de reacción/degradación, todo se montó dentro de una caja negra para evitar la interferencia de la radiación solar u otra fuente de radiación externa al experimento, la fuente de iluminación fue montada en un soporte universal, se utilizó un reactor de tanque agitado continuo en batch.

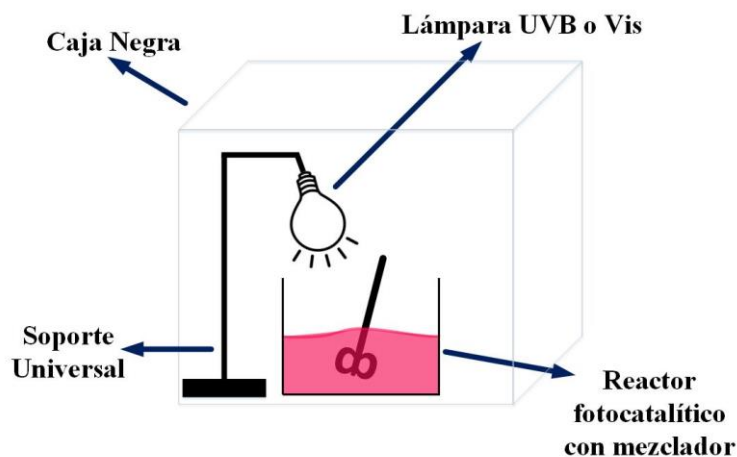


Figura 13. Esquema experimental del proceso de reacción/degradación.

2.6 Caracterización de la degradación fotocatalítica de los contaminantes modelo.

Espectroscopía UV-Vis. Esta técnica permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben radiación electromagnética, la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para realizar este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma (Castellanos Cuéllar, 2018).

Ley de Lambert-Beer ($A = \varepsilon * c * l$). Donde A = absorbancia, ε = coeficiente de extinción molar, c = concentración de la disolución y l = longitud de la celda.

La ley indica que la absorción de luz a una determinada longitud de onda es directamente proporcional a la concentración de una disolución de un compuesto.

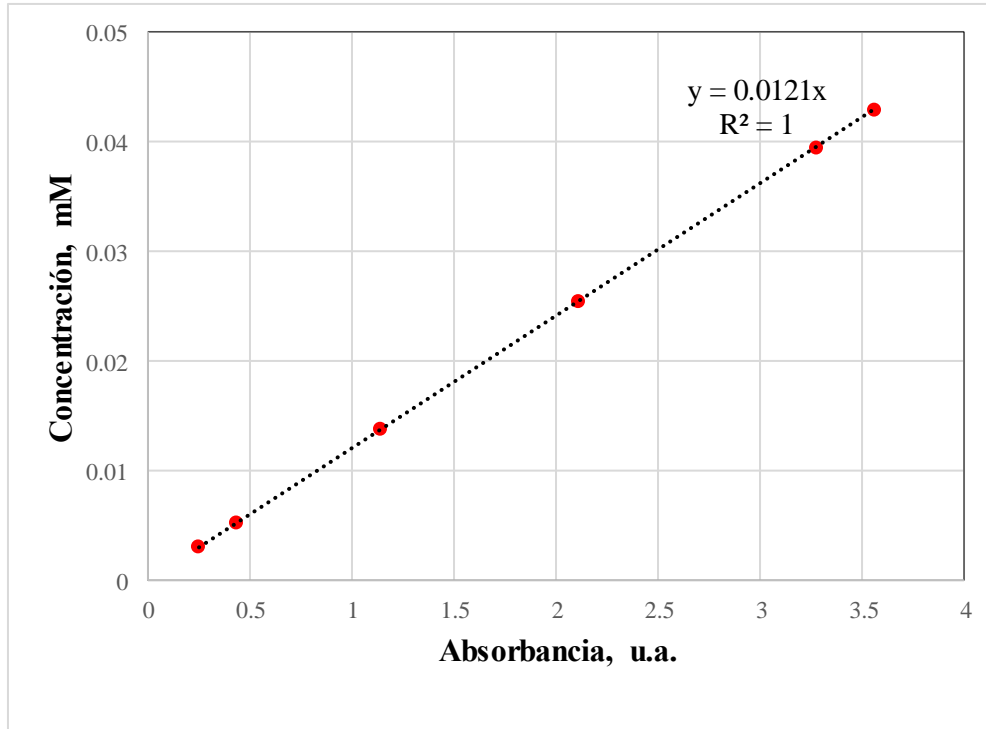


Figura 14. Curva de calibración de RdB, Concentración vs Absorbancia.

La figura 14 nos muestra que mientras la concentración va en aumento, la absorbancia aumenta directamente proporcional a ella, lo que nos indica que se cumple la Ley de Lambert-Beer. Lo cual nos resulta la siguiente ecuación lineal:

$$y = 0.0121x \rightarrow \text{Concentración} = 0.0121 \times \text{Absorbancia.}$$

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización del nanofotocatalizador Ga_2O_3 sintetizado en este trabajo de investigación, por medio de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X y Análisis Termogravimétricos. De igual manera se mostrarán los resultados experimentales, así como los modelos cinéticos. En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos en la etapa de síntesis del nanofotocatalizador, mostrando los resultados de la caracterización física.

3.1 Caracterización del fotocatalizador de Ga_2O_3 .

FT-IR.

En la figura 15 se muestra el espectro FT-IR del óxido de galio secado a 50°C . Se observa en el espectro, que en el rango de banda de $665 - 784\text{ cm}^{-1}$ tenemos coordinaciones tetraédricas y octaédricas de los átomos de Galio, mientras que en el rango de bandas $790 - 1050$ y 1946 cm^{-1} se podría asignar a las bandas de flexión Ga-OH constitucionales y sus matices, respectivamente (Quan, 2010). El espectro también muestra una amplia banda de estiramiento H - O - H y O - H de GaOOH alrededor de 3100 cm^{-1} .

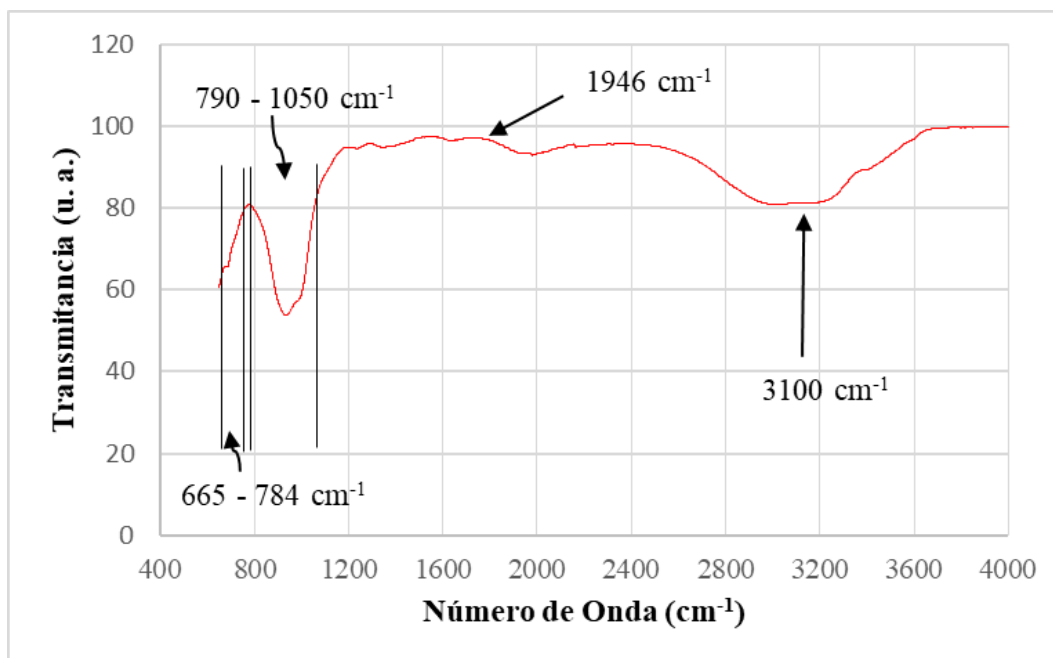


Figura 15. Diagrama de FT-IR de Ga_2O_3 secado a 50°C

En la figura 16 se muestra el espectro FT-IR del óxido de galio calcinado a 950 °C. Como se observa en el espectro con ayuda de la literatura (Quan, 2010), las vibraciones nos indican que a aproximadamente en la banda de 665 cm^{-1} los enlaces de galio - oxígeno tienen coordinación octaédrica de GaO_6 . A comparación del espectro de secado a 50 °C que muestra más valles en el rango de onda (400 – 4000 cm^{-1}), lo que nos indica que no existe presencia de hidrógeno en la muestra.

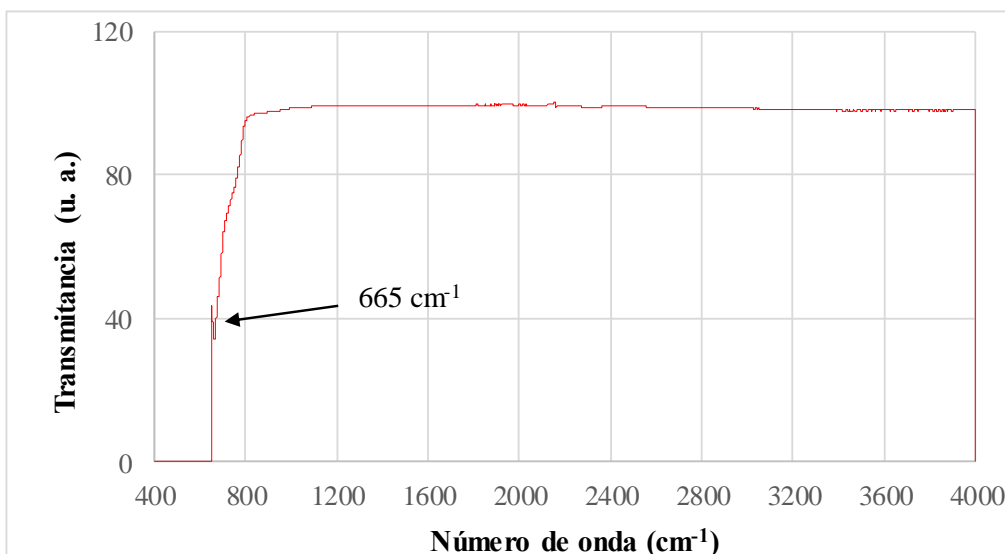


Figura 16. Diagrama de FT-IR de Ga_2O_3 calcinado a 950°C.

DRX.

En la figura 17 se muestra el difractograma del óxido de galio secado a 50°C, donde se muestra la comparación entre las fases que presenta el autor (Quan, 2010), existiendo un poco de similitud con la morfología de los oxihidróxidos de galio, donde él realizó un secado a 140°C, mientras nosotros utilizamos un secado a 50°C. Conforme en la similitud de picos en los ángulos 35, 37, 38, 43, 48, 51, 55-57, 59, 62 y 64 se puede concluir que se tienen cristales de GaOOH (oxihidróxidos de galio).

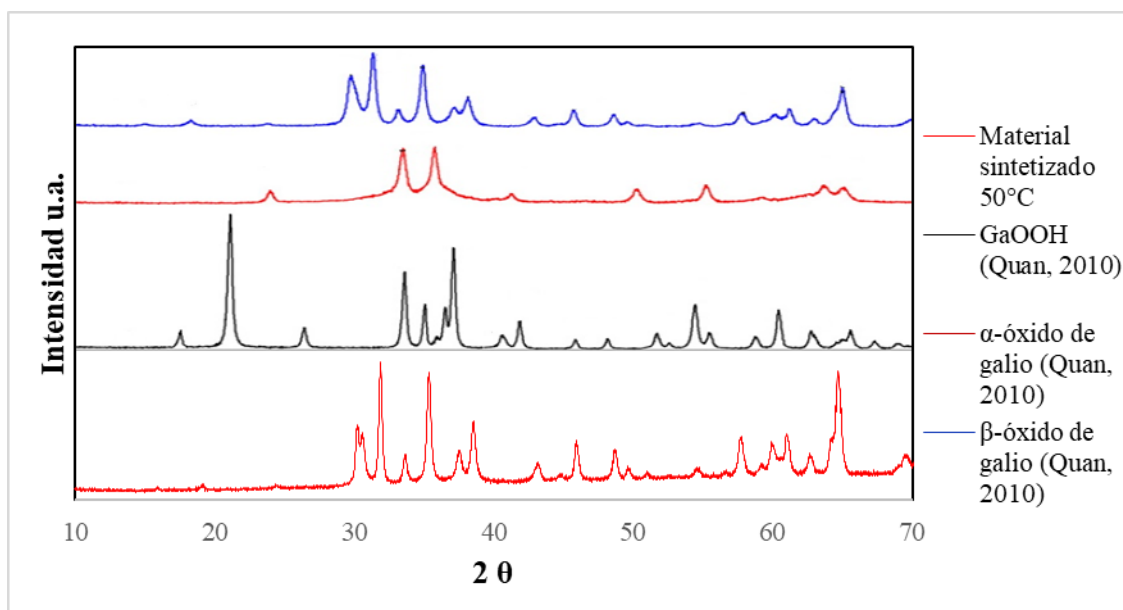


Figura 17. Diagrama de DRX de Ga_2O_3 secado a 50 °C.

En la figura 18 se muestra el difractograma del óxido de galio calcinado a 950°C, donde al tener un cambio de temperatura del secado a 50°C al ser calcinado a 950°C la literatura nos reporta (Quan, 2010) que se da un cambio de fase a los 900°C, donde todos los picos del patrón se pueden identificar como la fase monoclinica de β -Ga₂O₃, según los difractogramas que presenta el autor, ay que hay similitud en todos los picos de los ángulos 2 θ .

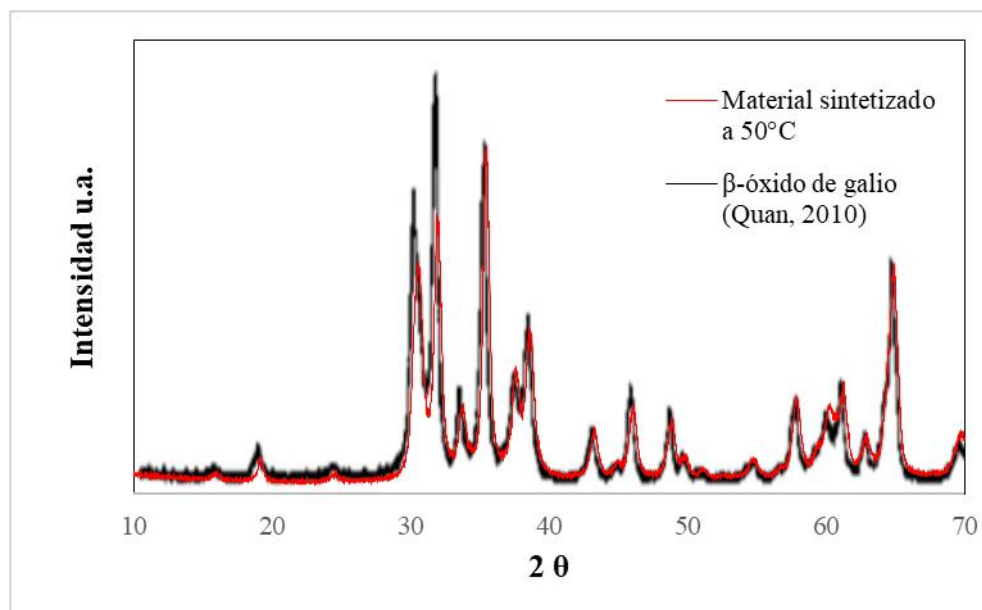


Figura 18. Diagrama de DRX de Ga₂O₃ calcinado a 950°C.

En la tabla se presentan los picos de los ángulos más representativos de ambos difractogramas de DRX secado a 50°C y calcinado a 950°C.

Tabla 9. Picos más representativos de los difractogramas de DRX.

Ángulo	Secado a 50°C	Calcinado a 950°C	GaOOH (Quan, 2010)	α -Ga ₂ O ₃ (Quan, 2010)	β -Ga ₂ O ₃ (Quan, 2010)
2 θ	Picos	Picos	Picos	Picos	Picos
	31	35	22	34	35
	65	32	38	36	32
	35	31	34	55	31
	38	65	35	64	65
	30	38	54	50	38

TGA

En la figura 19 se presenta el termograma del óxido de galio donde se observa que en la temperatura 379°C existe un pico endotérmico, donde encontramos las fases de oxihidróxidos de galio y α -Ga₂O₃, y en la temperatura de 405°C se presentan un pico exotérmico, este representa un cambio completo de fase de oxihidróxidos de galio a α -Ga₂O₃.

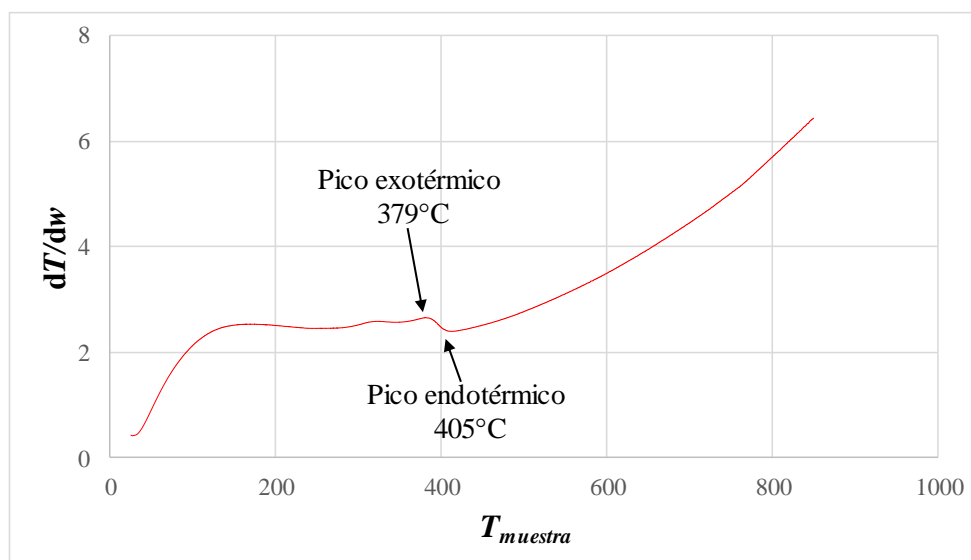


Figura 19. Termograma del cambio de temperatura respecto del peso contra la temperatura de Ga₂O₃.

En la figura 20 se muestra la pérdida de peso que tuvo la muestra de óxido de galio, la cual fue alrededor del 14% hasta los 405°C, que es cuando existe un cambio de fase de oxihidróxidos de galio a α -Ga₂O₃, donde perdió por completo las moléculas de hidrógeno. En el rango de temperaturas de entre 405 y 850°C perdió menos del 1% de masa, donde solo prácticamente se presenta el cambio de fase de α -Ga₂O₃ a β -Ga₂O₃.

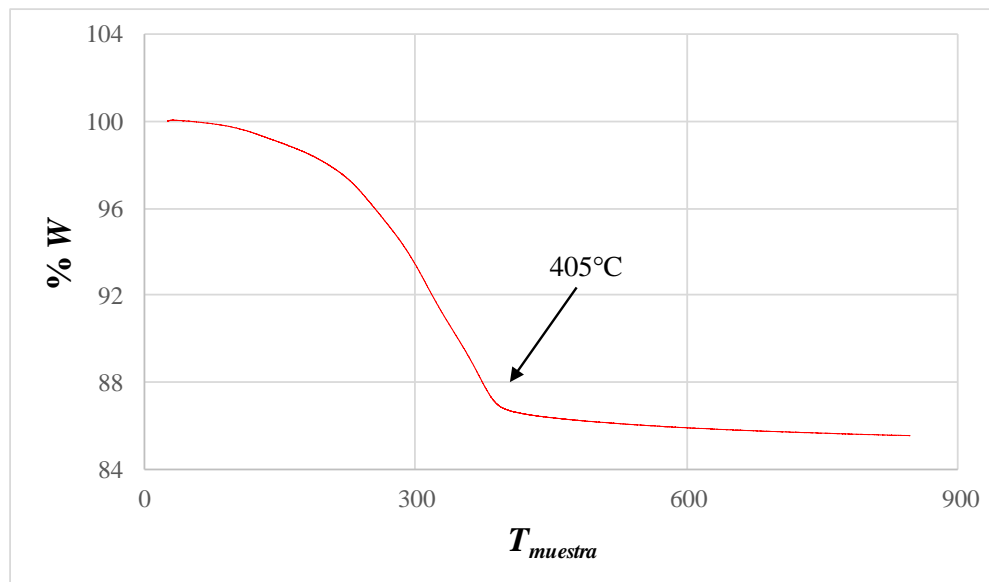


Figura 20. Termograma de la pérdida de peso contra la temperatura de Ga₂O₃.

En la figura 21 se muestra el nanofotocatalizador de óxido de galio. En la fotocatalisis heterogénea es de vital importancia el proceso de adsorción donde el contaminante se adhiere al nanofotocatalizador, ya que la reacción es superficial, el óxido de galio es irradiado por una fuente de iluminación para su activación, la energía de esta fuente de iluminación debe de ser mayor a la de su banda prohibida, lo cual hará que un electrón salte de la banda de valencia hacia la banda de conducción generando un hueco en la banda de valencia. Estos pares de electrón-hueco son los que participarán en las reacciones, generando así los radicales hidroxilos que atacarán a las moléculas de la solución contaminante, generando compuestos intermediarios y degradando la solución contaminante, posteriormente se lleva a cabo la desorción de estos compuestos sometiendo el catalizador a una alta temperatura.

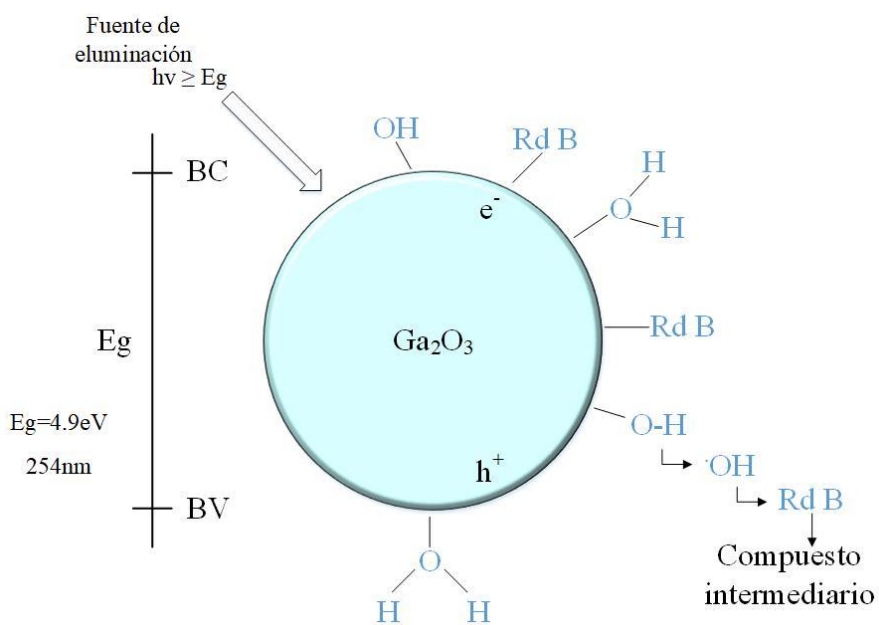


Figura 21. Nanofotocatalizador de Ga₂O₃.

En la figura 22 se muestra el nanofotocatalizador de óxido de galio dopado con hierro, en el cual se lleva a cabo un proceso análogo al caso anterior, excepto que en este caso se realiza con mayor eficacia. Esto se puede explicar por el hecho de que el hierro utiliza el electrón para llevar a cabo la reacción con el peróxido y tener una mayor producción de radicales hidroxilos que participaran en la reacción, además de contar con una banda de energía prohibida menor que el óxido de galio sin dopar, por lo que necesitara menos energía para excitarse y liberarse hacia la banda de conducción, haciendo esto un proceso más rápido.

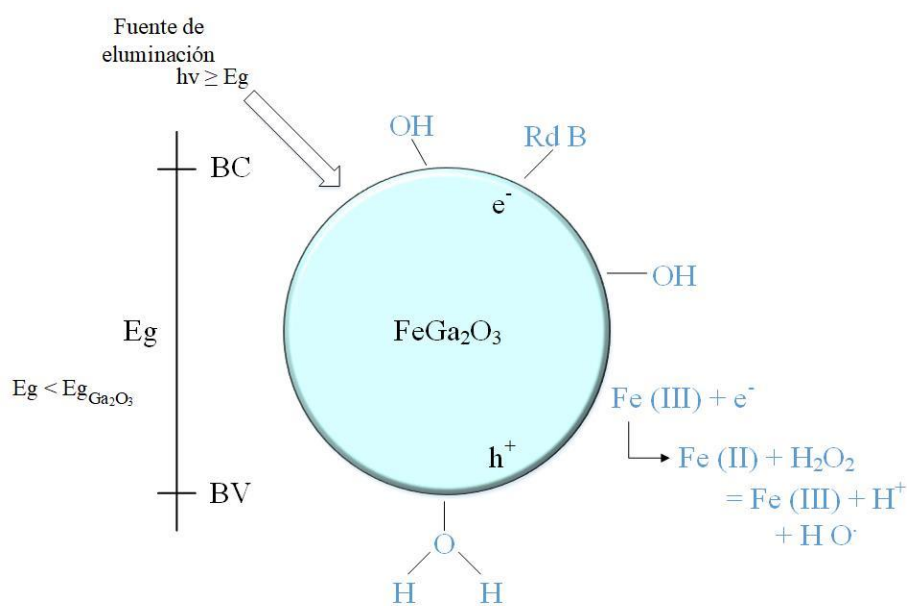


Figura 22. Nanofotocatalizador de FeGa₂O₃.

3.2 Caracterización fotocatalítica.

3.2.1 Degradación fotocatalítica y fotocatalítica.

En la figura 23 se comparan los perfiles de degradación de la Rodamina B a pH de 3. Se observa que los mejores resultados fueron cuando solo se ocupó el sistema completo con radiación visible inciso a) teniendo un 95% de degradación a los 350 min, lo cual en los otros escenarios al tiempo de 450 min se obtuvieron para el inciso b) un 5% de degradación y para el inciso c) un 45% de degradación, estando muy por debajo del escenario a).

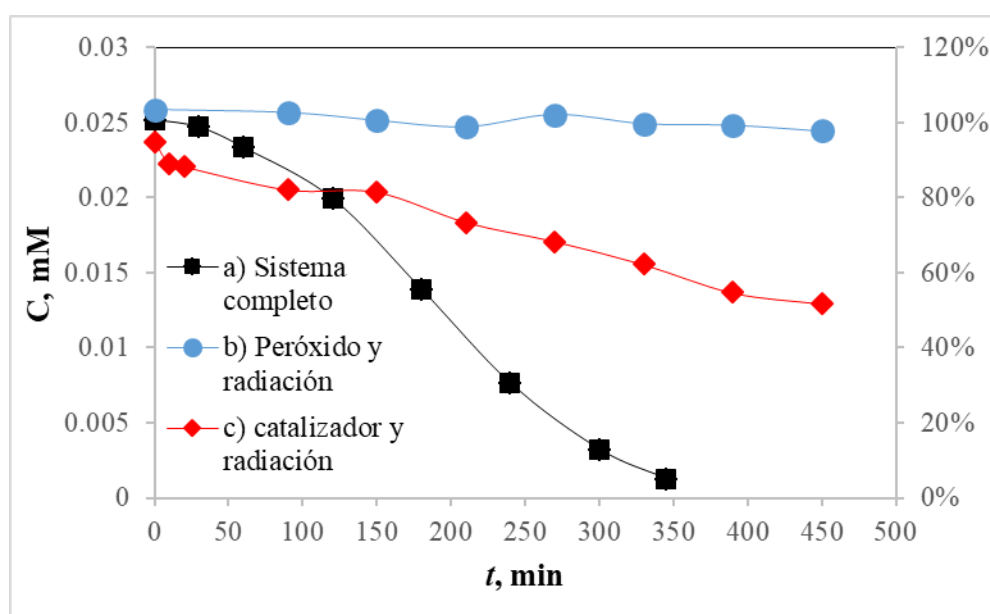


Figura 23. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB utilizando sólo peróxido y radiación y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con catalizador y radiación.

En la figura 24 se muestra los perfiles de degradación de la Rodamina B a pH de 3 con radiación UVB, donde se observa que los mejores resultados fueron con el inciso a) sistema completo con un casi 100% de degradación a los 350 min, el inciso c) peróxido y radiación con un 98 % de degradación a los 450 min., por lo cual se observa que utilizando el sistema completo fue más rápida la degradación del colorante disminuyendo en 100 min a comparación de solo utilizar peróxido y radiación, lo que nos indica que el catalizador disminuyó el tiempo en el que se llevó a cabo la de degradación de la RdB, el inciso b) utilizando el catalizador y radiación obtuvo un 37% de degradación.

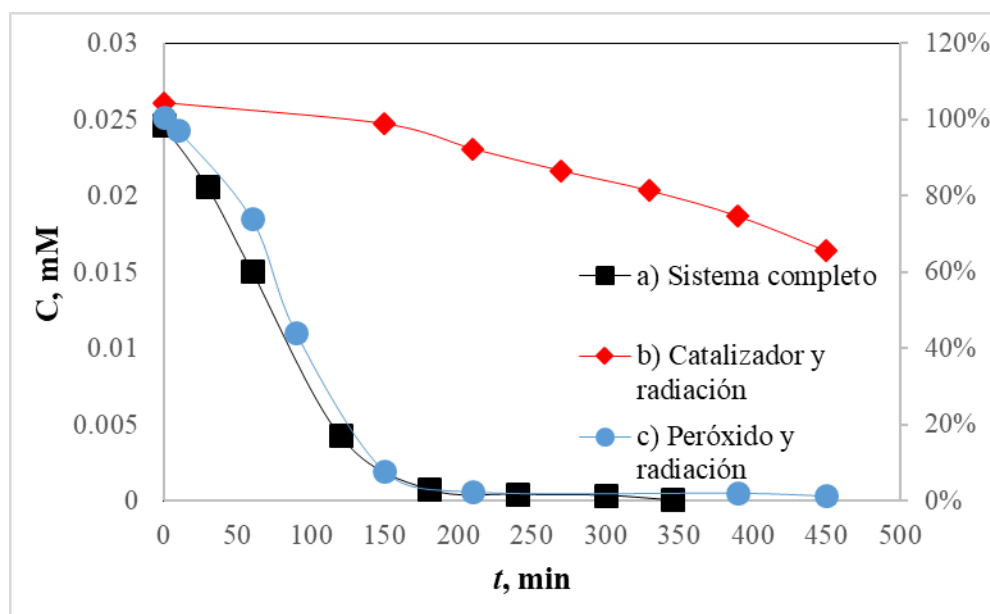


Figura 24. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo catalizador y radiación y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación.

En la figura 25 se muestra los perfiles de degradación de la Rodamina B a pH de 3 con radiación Visible y catalizador dopado. Donde se observa que en el inciso b) con el sistema completo se obtuvo una degradación casi por completa del colorante con un 98% de degradación a 270 min., lo cual en el inciso a) se logró un 95% de degradación en un tiempo mayor, de esta manera observamos que se optimiza el tiempo utilizando el nanofotocatalizador dopado.

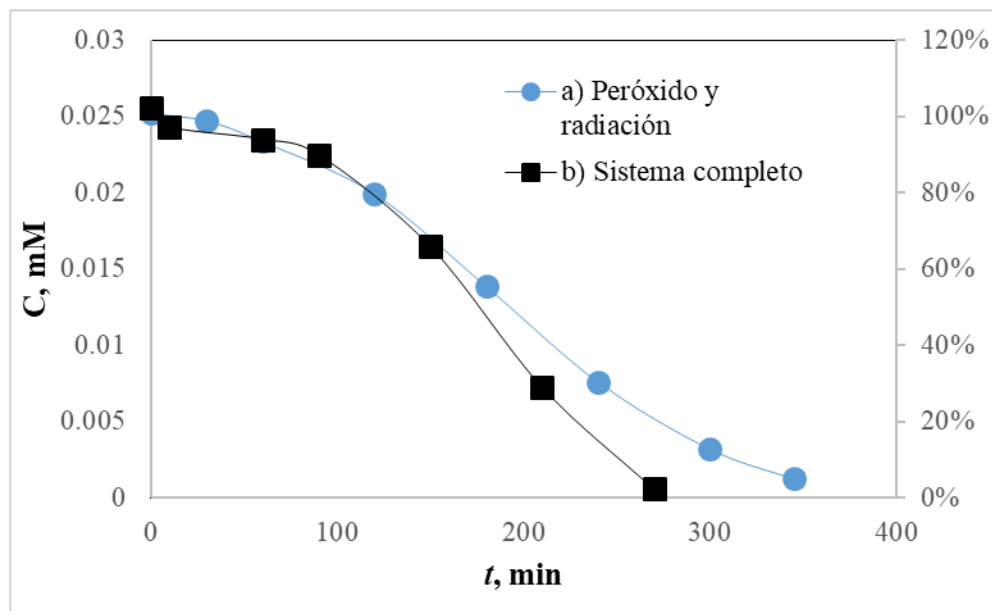


Figura 25. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo.

En la figura 26 se muestra los perfiles de degradación de la Rodamina B a pH de 3 con radiación UVB y catalizador dopado. Donde se observa que con el sistema completo inciso b) la degradación llegó a un 98% de degradación a los 150 min. y con el inciso a) se logró de igual manera una 98% de degradación, pero a 240 min., por lo cual reiteramos que con la nanofotocatalizador dopado se lleva a cabo más rápido la degradación del colorante modelo, lográndolo 90 min. antes que solo utilizando el peróxido y la radiación.

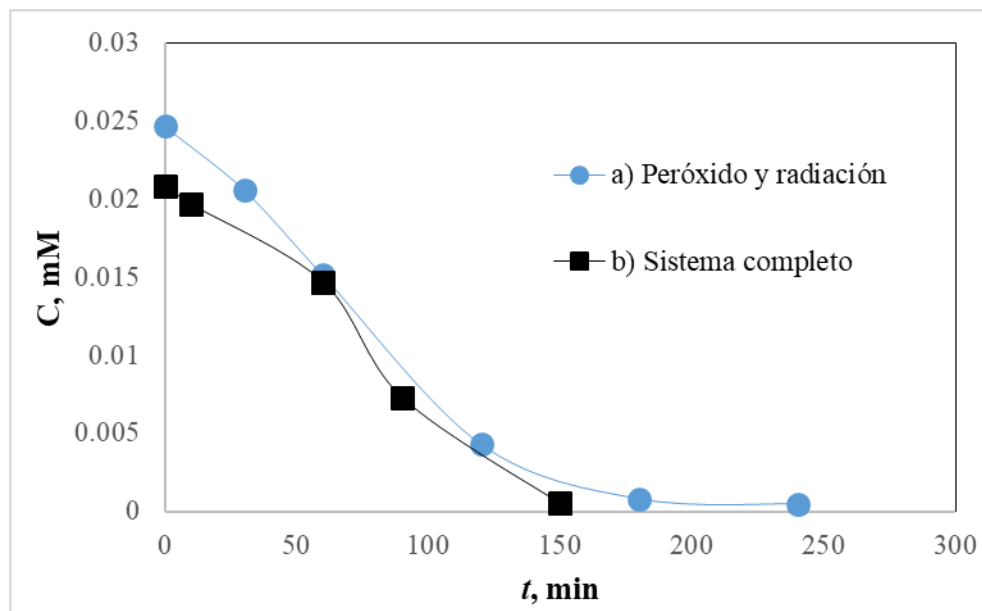


Figura 26. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.2131 M, para para Radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB sólo peróxido y radiación y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con el sistema completo.

3.3 Influencia del pH y de la fuente de iluminación (Visible y UVB)

En la figura 27 se comparan los perfiles de degradación de la Rodamina B a diferentes pH (ácido, neutro y básico) para la radiación visible, donde se observa que existe mayor degradación a un pH ácido de 3 logrando un 50% de degradación del colorante a los 450 min., a comparación de los pH de 6 donde solo se logró un 3% de degradación y pH 9 donde prácticamente no existió una degradación. Comprobando que a un pH ácido existe una mayor degradación, como se reporta en las literaturas.

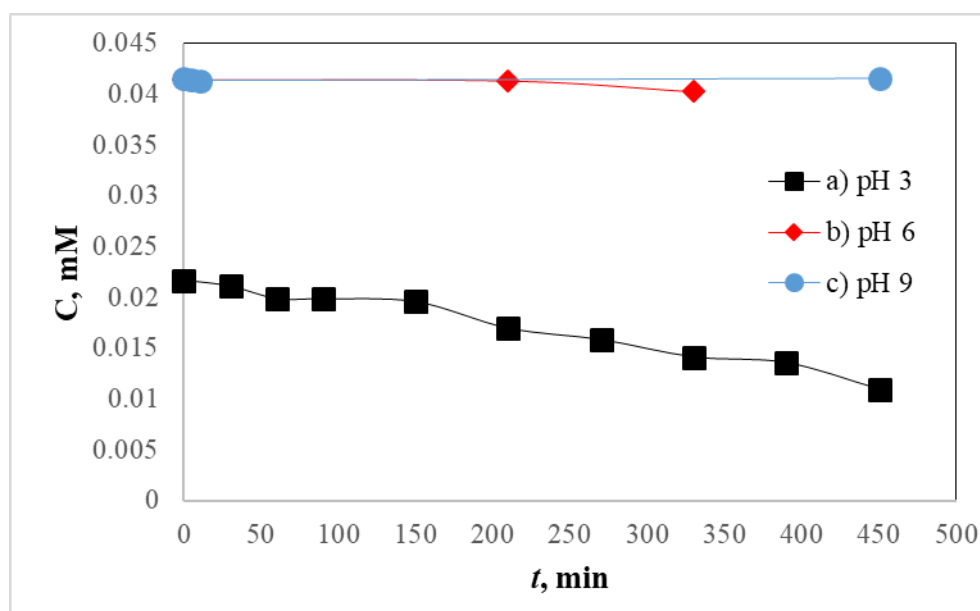


Figura 27. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9.

En la figura 28 se muestra los perfiles de degradación de la Rodamina B a diferentes pH con radiación visible y catalizador dopado. Donde se observa nuevamente que a pH ácido de 3 es muy eficiente, esta vez teniendo casi un 100% degradación. Ya que se sabe que en el proceso de fotocatalisis es más eficiente en un medio ácido, porque el pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, esto se manifiesta en la velocidad de degradación, en nuestro caso de estudio el óxido de galio cuenta con un punto isoeléctrico bajo, lo cual al llevar la solución modelo a un pH ácido ayuda a las cargas que participan en la reacción redox, y esto se ve reflejado en el tiempo de degradación, mientras tanto con un pH de 6 se obtuvo un 33% de degradación a los 450 min de reacción y a un pH de 9 se obtuvo un 5% de degradación.

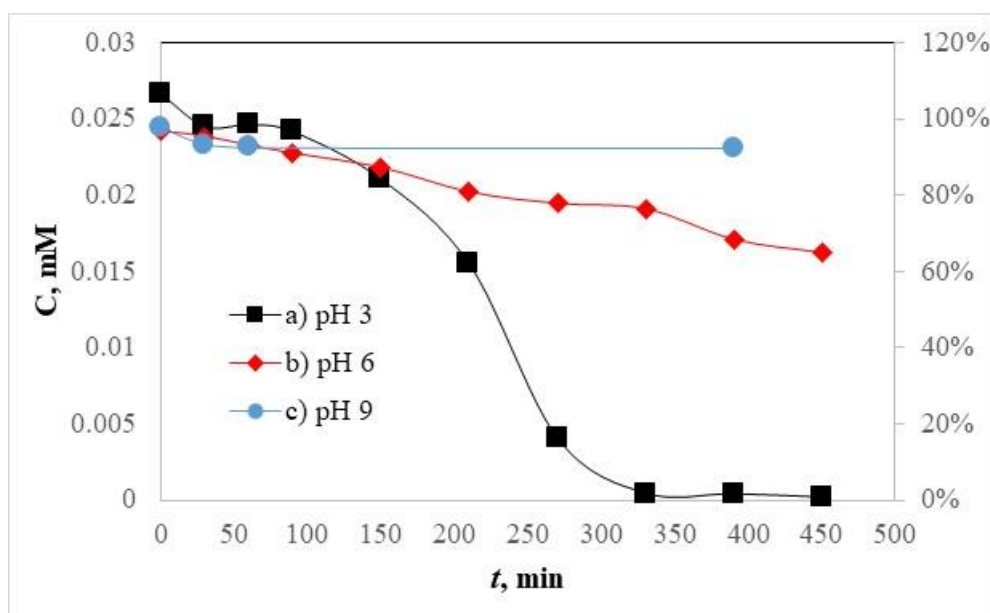


Figura 28. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9.

En la figura 29 se muestra los perfiles de degradación de la Rodamina B a diferentes pH con radiación UVB. Donde se observa que en el inciso a) a pH de 3 se degrada casi por completo con un 98% a 450 min., a comparación del inciso b) a pH de 6 donde se obtuvo un 89% de degradación a los 450 min. y en el inciso c) a pH de 9 se obtuvo un 69% de degradación a los mismos 450 min. de reacción, por lo cual se ocuparía de más tiempo para obtener una degradación mayor a los pH de 6 y pH de 9.

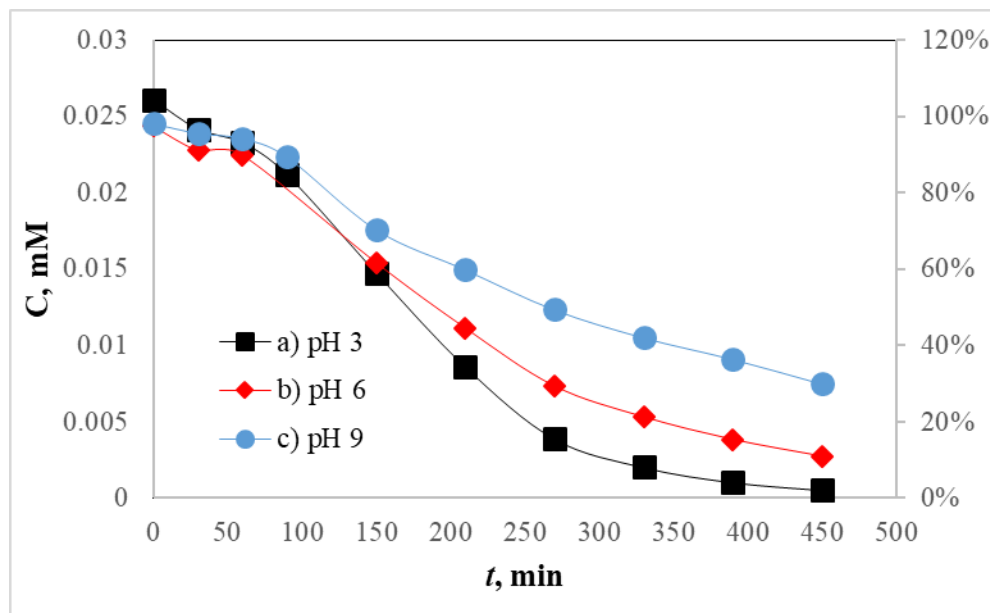


Figura 29. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, 6 y 9 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3, b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 6 y c) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 9.

En la figura 30 se muestra el perfil de degradación de la Rodamina B a pH de 3 con radiación UVB y catalizador dopado, donde se observa una degradación casi completa del 98% del colorante en un tiempo de 210 min. que es mucho menor a comparación del catalizador sin dopar, lo que nos indica que agregar los iones de hierro disminuye el tiempo de degradación.

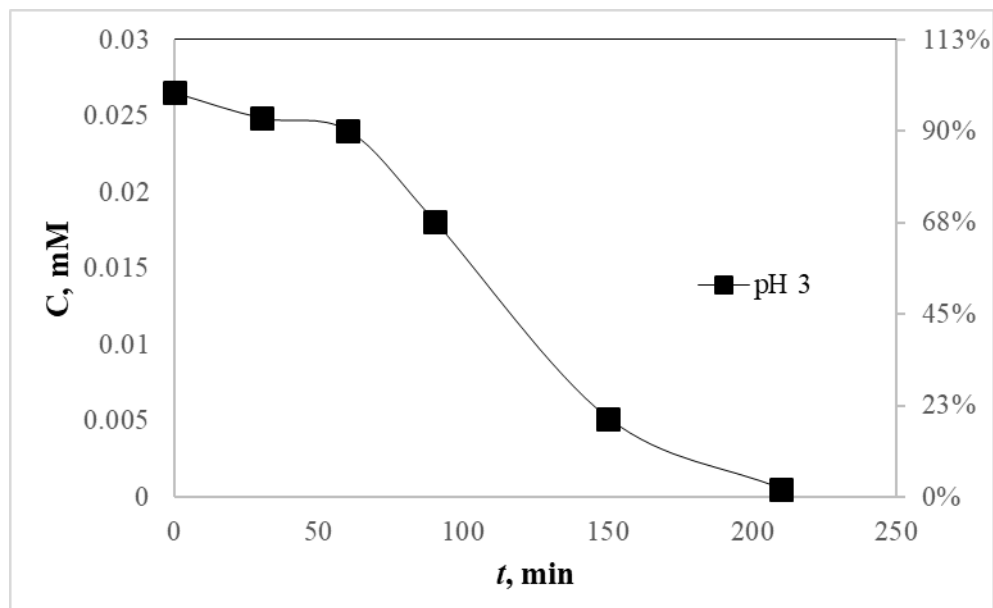


Figura 30. Gráfico de perfil de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador FeGa_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación UVB.

3.4 Condiciones óptimas para la degradación fotocatalítica

Se observó que las condiciones óptimas para la degradación fotocatalítica con las diferentes fuentes de iluminación (visible, UVB) sucedieron a un pH ácido de 3, donde el grupo cromóforo desapareció casi por completo con la radiación UVB teniendo un 98% de degradación y con la radiación visible disminuyó considerablemente teniendo un 50% de degradación, ambos casos a los 450 min. de reacción como se observa en la figura 31. Además, se observa que en la luz de la región violeta es más eficaz que la luz visible, pues se obtuvo una degradación mucho mayor en el mismo tiempo de reacción.

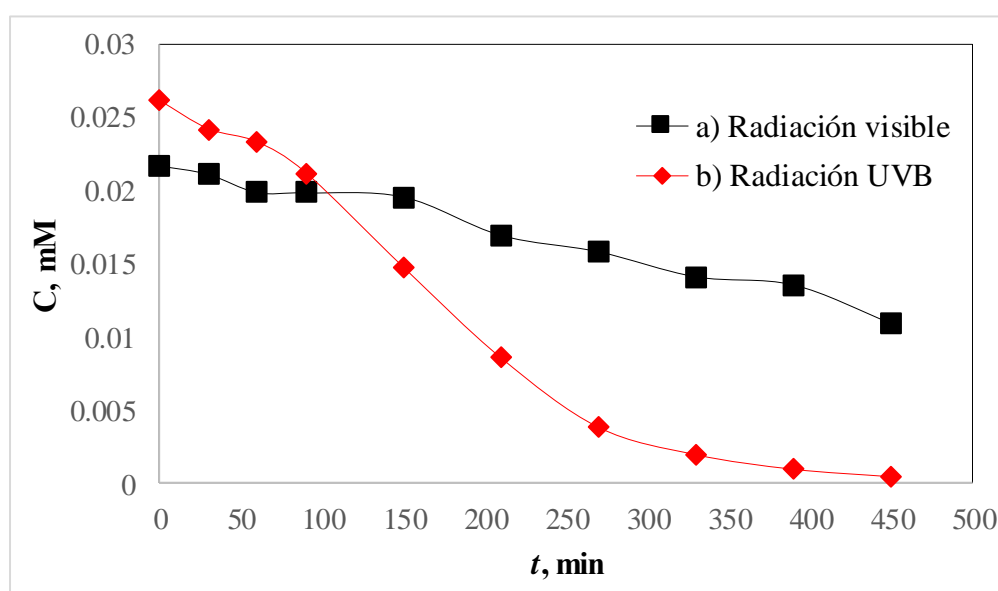


Figura 31. Gráficos de perfiles de degradación fotocatalítica de RdB a pH de 3 y concentración de la RdB de 0.022 mM, concentración de catalizador Ga_2O_3 0.5 g/L y de peróxido de hidrógeno de 0.0312 M, para radiación visible y UVB: a) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con radiación visible y b) Perfil de degradación fotocatalítica de RdB con radiación UVB.

3.5 Modelo cinético de degradación fotocatalítica.

Modelo cinético de pseudo orden cero:

$$\frac{dC}{dt} = -k$$

Separando variables:

$$dC = -k dt$$

Integrando:

$$\int_{C_0}^C dC = - \int_{t_0}^t k dt$$
$$C_0 - C = k (t - t_0)$$

Graficando Ga₂O₃ a pH = 3, luz visible (ver figura 32):

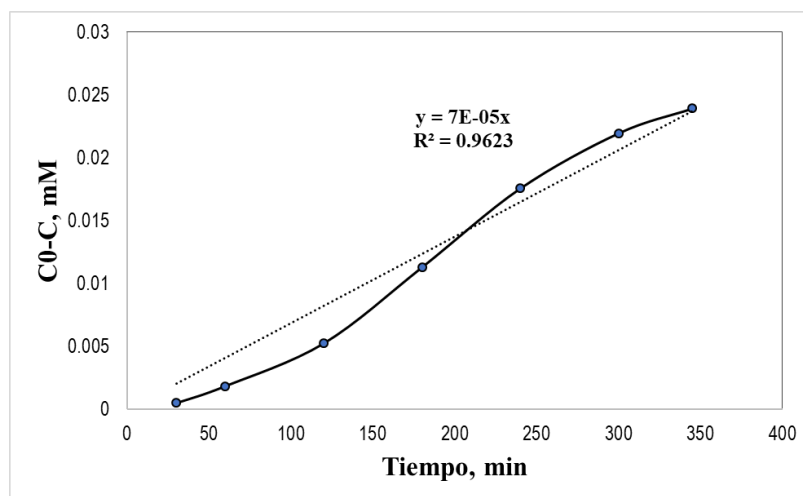


Figura 32. Gráfico de modelo cinético de pseudo orden cero de Ga₂O₃ a pH de 3, luz visible.

De la figura 32 del gráfico obtenemos $y = 0.00007 x \rightarrow C_0 - C = 0.00007 t$ y $R^2 = 0.9623$ donde la k es la pendiente y el coeficiente de correlación es R^2 .

Modelo cinético de pseudo primer orden.

$$\frac{dC}{dt} = -k C$$

Separando variables:

$$\frac{dC}{C} = -k dt$$

Integrando:

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_{t_0}^t k dt$$
$$\ln C_0 - \ln C = k (t - t_0)$$
$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k (t - t_0)$$

Graficando Ga_2O_3 a $\text{pH} = 3$, luz visible (ver figura 33):

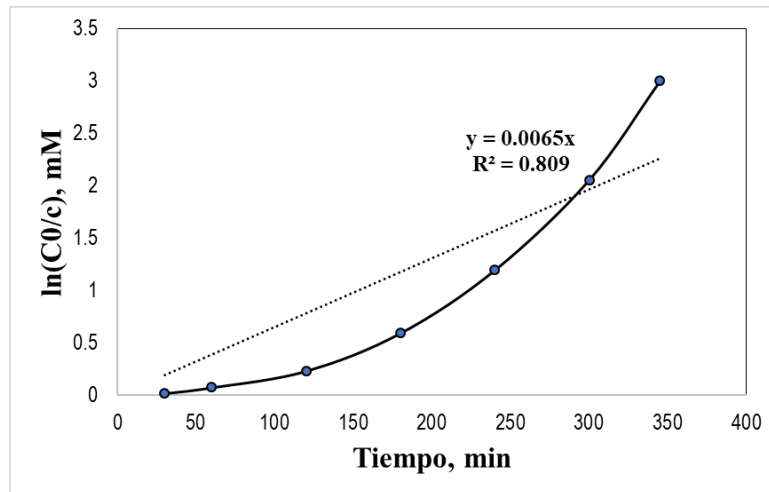


Figura 33. Gráfico de modelo cinético de pseudo primer orden de Ga_2O_3 a pH de 3, luz visible.

De la figura 33 del gráfico obtenemos $y = 0.0065 x \rightarrow C_0 - C = 0.0065 t$ y $R^2 = 0.809$ donde la k es la pendiente y el coeficiente de correlación es R^2 .

De igual manera se realiza de forma sistemática para todos los escenarios de experimentación presentados en la tabla 9.

En la tabla 9 se obtuvo que en la gran mayoría de los escenarios tiene un comportamiento lineal de pseudo orden cero, lo que nos indica que la reacción heterogénea se lleva a cabo en el seno del catalizador, y los escenarios que nos dieron un comportamiento lineal de pseudo primer orden, indica que la velocidad de la reacción depende de la concentración.

Tabla 10. Modelos cinéticos.

Parámetro	Modelo pseudo orden cero		Modelo pseudo primer orden	
	k , mM/L*min	Coefficiente de correlación	k , min ⁻¹	Coefficiente de correlación
pH=3.0 Visible Ga₂O₃	7.00E-05	0.962	6.50E-03	8.09E-01
pH=3.0 Visible FeGa₂O₃	8.00E-05	9.01E-01	9.10E-03	6.42E-01
pH=3.0 UVB Ga₂O₃	1.00E-04	9.05E-01	1.59E-02	8.83E-01
pH=3.0 UVB FeGa₂O₃	1.00E-04	9.12E-01	1.41E-02	7.54E-01
pH=6.0 Visible FeGa₂O₃	2.00E-05	9.87E-01	8.00E-04	9.77E-01
pH=6.0 UVB Ga₂O₃	5.00E-05	9.49E-01	4.60E-03	9.72E-01
pH=9.0 UVB Ga₂O₃	4.00E-05	9.69E-01	2.50E-03	9.74E-01

Conclusiones.

- Se estableció una metodología para sintetizar los óxidos de galio en su fase β , vía precipitación con hidróxido de amonio.
- Por medio de la caracterización del nanofotocatalizador se pudo determinar qué fases existen, dependiendo de la temperatura a la que se realizó el proceso de calcinación.
- Por las caracterizaciones llevadas a cabo como FT-IR, DRX Y TGA, obtuvimos información sobre la obtención de la fase β del óxido de galio.
- Para la mayoría de los escenarios de experimentación llevados a cabo, observamos que su comportamiento cinético es de un modelo lineal para casi todos los casos como los son para: pH 3 luz visible y catalizador, pH 3 luz visible y catalizador dopado, pH 3 luz UVB y catalizador, pH 3 luz UVB y catalizador dopado, y pH 6 luz UVB y catalizador dopado; los cuales muestran un buen ajuste a un comportamiento lineal de pseudo orden cero. Y para los escenarios de pH 6 luz UVB y catalizador, y pH 9 luz UVB y catalizador, los cuales su comportamiento se desajusta un poco al modelo lineal, teniendo un comportamiento de pseudo primer orden.
- Se observó que el óxido de galio es una gran alternativa para la degradación fotocatalítica de contaminantes emergentes, en este caso la rodamina B como contaminante emergente para la industria textil, resulto ser un método muy eficiente ya que se alcanzaron porcentajes de degradación de entre 95 y 98% bajo las condiciones de pH ácido, utilizando ambas fuentes de iluminación (visible y UVB), aditivo (H_2O_2) y catalizador (Ga_2O_3).
- La incorporación de los iones de hierro para dopar el material aumentó su eficacia en la degradación del contaminante emergente, ya que se logró una degradación casi completa y redujo considerablemente el tiempo en el que sucedió en un 33% bajo las siguientes condiciones de pH ácido, utilizando ambas fuentes de iluminación (visible y UVB), aditivo (H_2O_2) y catalizador (FeGa_2O_3).

El trabajo se podría complementar más al llevar a cabo un estudio económico para ver qué tan factible sería el beneficio-costeo, al materializar la teoría de esta investigación, observando así su verdadero impacto en la realidad, ya que como es bien sabido existen otros materiales ya implementados en la degradación de contaminantes, pero pudiendo ser este más económicamente accesible a una escala mayor con una problemática real, como la que tenemos en la actualidad.

Además si se caracterizará el material por microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, *SEM*), para la cual se necesitaría compactar el material para realizarse, obtendríamos información sobre sus fases, estructuras y morfología, reafirmando la fase que estamos obteniendo bajo esta técnica de síntesis, o bien utilizándolo en polvo por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés, *TEM*), obtendríamos información sobre la morfología y los índices de Miller para ver su estructura cristalina y compararla con una biblioteca de datos para ver de qué material se trata, así como su fase. También se podría realizar una caracterización por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (por sus siglas en inglés, *XPS*), la cual nos permite obtener información de la composición química a nivel del enlace para identificar y realizar análisis semicuantitativos de especies químicas dentro de la región de la superficie del material. Otra caracterización muy importante sería por microscopía de fuerza atómica (por sus siglas en inglés, *AFM*), la cual nos aportaría información muy valiosa como su rugosidad, con su alta resolución se podrían observar que tan profundo son los valles, los cuales podrían interferir en la adsorción del contaminante, además de mostrarnos propiedades mecánicas del material.

Referencias

- Alfano, O. M. (2009). Scaling-Up of Photoreactors: Applications to Advanced Oxidation Processes. *Advances in Chemical Engineering*, 229-287.
- Al-khamis, K. M. (2009). Synthesis and characterization of gallium oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 73-77.
- Al-Mamun, M. R. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-17.
- Arrieta, M. P. (2013). Aplicación de modelos matemáticos para el estudio de degradación térmica de polímeros. *Modeling In Science Education and Learning (MSEL)*, 119-130.
- Bandala, E. R. (2004). Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. *Solar Energy*, 503-512.
- Blanco Gálvez, J. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del Arte. En *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea* (págs. 51-76). La Plata: Miguel Blesa.
- Burhan, B. (2017). ASSESSMENT OF GALLIUM OXIDE TECHNOLOGY. *Air Force Research Laboratory*, 1-95.
- Castellanos Cuéllar, I. C. (2018). *Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Bogotá, Colombia: Ediciones EAN.
- CONAGUA, S. (30 de Diciembre de 2020). Programa Nacional Hídrico 2020-2024. *Diario Oficial de la Federación*.
- Deshmane, C. A. (2010). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline mesoporous gallium oxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, 97-102.
- Douglas, A. S. (2001). *Principios de Análisis instrumental*. Madrid: Mc Graw Hill.
- Gedanken, A. (2015). Facile synthesis of gallium oxide hydroxide by ultrasonic irradiation of molten gallium in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 340-344.

- Hong Tai, X. (2020). Nano-photocatalyst in photocatalytic oxidation processes. *Nanomaterials for Air Remediation*, 151-165.
- ICMM. (19 de Octubre de 2021). *Principios generales de la Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscope, SEM)*. Obtenido de Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid: <https://www.icmm.csic.es/es/divulgacion/posters/TEC-Microscopia%20Electronica%20de%20Barrido.pdf>
- IMTA. (16 de Noviembre de 2018). *Gobierno De México*. Obtenido de <https://www.gob.mx/imta/articulos/el-desafio-de-los-contaminantes-emergentes>
- López de Alda, M. J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas*. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC, Barcelona.
- López, I. (2014). Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio. [*Tesis Doctoral*]. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Lozano, E. P. (2017). Evaluación multivariada de un fotocatalizador dopado con nanopartículas de plata para la degradación de compuestos orgánicos en una muestra de agua residual. [*Tesis de Licenciatura*]. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba.
- Marzo, L. (2018). Breve introducción a la fotocatálisis homogénea: modos de activación y aplicaciones sintéticas. *Anales de Química de la RSEQ*, 141-148.
- Orozco, S. L. (2009). Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Science*, 2173-2185.
- Pérez Monserrat, E. M. (2012). Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX). *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*, 23-30.
- Quan, Y. (2010). Synthesis and characterization of gallium oxide nanowires via a hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 142-146.

- Rodríguez, J. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 135-152.
- Shan, J.-J. (2017). Shape-controlled synthesis of monodispersed beta-gallium oxide crystals by a simple precipitation technique. *Ceramics International*, 6429-6436.
- Stijepovic, I. (2015). Chemical vapour synthesis of lanthanum gallium oxide nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 3545-3552.
- Suman, S. (2021). Annealing induced surface restructuring in hydrothermally synthesized gallium oxide nano-cuboids. *Journal of Crystal Growth*, 125946-125952.
- Thermo Fisher Scientific. (2013). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy . *Thermo Scientific*, 1-8.
- Velázquez, M. A. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 221-235.
- Venediktova, O. (2017). Synthesis and characterization of mixed manganese-gallium oxides $Mn_{3-x}Ga_xO_4$ ($x = 1-2$) with the spinel structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 496-503.
- Wang, L. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale*, 1-26.
- Zacapantzi, J. E. (2015). Síntesis de partículas de óxido de galio (β -Ga₂O₃) mediante electrólisis y su caracterización estructural-óptica. [Tesis de Licenciatura]. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.
- Zhu, F. (2006). Annealing effects on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃ nanobelts synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition. *Physica E*, 151-154.